



УДК 538.9
ББК 22.31
М 57

*Рекомендовано к изданию Ученым советом
физико-технического факультета
и РИСО КазНУ им. аль-Фараби
(протокол №7 от 05.07.2018 г.)*

Рецензент

заведующий Национальной нанотехнологической
лабораторией открытого типа **М.М. Муратов**

Мигунова А.А.

М 57 Физика конденсированного состояния: учеб. пособие /
А.А. Мигунова. – Алматы: Казак университети, 2018. – 279 с.
ISBN 978-601-04-3638-1

Учебное пособие предназначено для специальностей 5B060500 – Ядерная физика, 5B061100 – Физика и астрономия, 5B060400 – Физика, 5B072300 – Техническая физика, 5B071000 – Материаловедение и технология новых материалов по курсам «Физика твердого тела» и «Физические свойства материалов», а также для специальностей 5B060300 – Механика, 5B070400 – Вычислительная техника и программное обеспечение по дисциплинам «Материаловедение» и «Физическое материаловедение»

Курс «Физика конденсированного состояния» дает базовые знания в области анализа атомарного, молекулярного, наноразмерного, поли- и монокристаллического, а также аморфного строения веществ, с элементами кристаллографии, структурного и тензорного анализа, квантовой механики и классических методов математической физики. Рассматриваются принципы построения фазовых диаграмм двухкомпонентных систем, механические, тепловые, электрические, магнитные, оптические свойства материалов.

**УДК 538.9
ББК 22.31**

ISBN 978-601-04-3638-1

© Мигунова А.А., 2018
© КазНУ имени аль-Фараби, 2018

Предисловие автора

«При освоении дисциплин
практика полезнее теории»
И. Ньютон

Учебное пособие составлено для студентов разных специальностей бакалавриата и не требует особой подготовки. Напротив, курс рассчитан на самый широкий круг обучающихся, изложен понятным языком и содержит большое количество иллюстративного материала. Современная подготовка обучающихся технических направлений требует понимания сил и механизмов образования природных и искусственных материалов, умения разбираться в измеренных результатах, соотносить их с литературными данными, прогнозировать поведение материалов в заданных условиях. Придерживаясь традиционного подхода, первые главы посвящены структуре материалов и освоению исследовательских приемов ее количественной характеристики. Затем представлены основные механические, тепловые, электрические, магнитные и оптические свойства материалов.

Отличительной особенностью учебника являются задачи. На семинар рекомендуются расчеты модельных материалов с хорошо изученными характеристиками. Предусмотрены задания для групп студентов. Домашние задания могут быть назначены индивидуально. Несмотря на то, что эти задачи численные, студенту необходимо постоянно обращать внимание и производить действия с единицами измерений физических величин, которые зачастую являются специфичными и общепринятыми для отдельной области изучения. Теоретический материал полностью отражает все особенности практических заданий. Условия задач составлены по результатам собственных научных исследований и публикациям в научных журналах. Многие задачи рекомендуется выполнять в программах Excel, Mathcad и др. для повышения точности расчетов и развитию навыков компьютерных вычислений. В нескольких случаях приведены примеры решения задач.

ЛЕКЦИЯ 1. СТРОЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ. СИЛЫ СВЯЗИ

1.1 Энергетические характеристики связей

Одной из важнейших характеристик химических элементов служит величина потенциала ионизации I . В частности, первый потенциал ионизации соответствует энергии, необходимой для отрыва электрона от нейтрального невозбужденного атома (рис. 1). При движении слева направо по периоду энергия ионизации, вообще говоря, постепенно увеличивается, при увеличении порядкового номера в пределах группы – уменьшается.

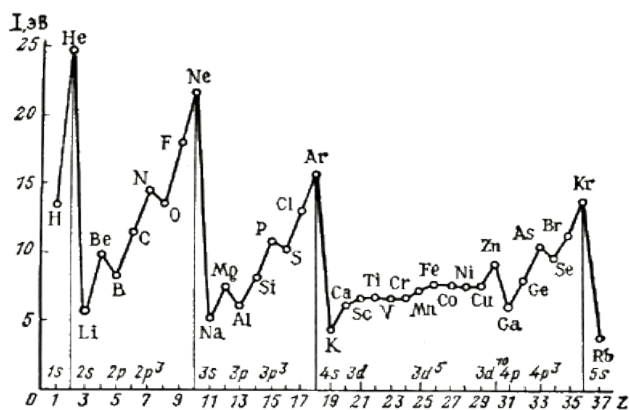


Рисунок 1 – Зависимость первых потенциалов ионизации от атомного номера

Видно, что зависимость носит явный периодический характер. Щелочные металлы – литий, натрий, калий, рубидий, цезий имеют по сравнению с другими элементами минимальные потенциалы ионизации (5,4; 5,16; 4,18; 3,9 эВ соответственно). У них имеется один валентный электрон, который от носительно слабо связан с ядром атома. Атомы щелочных металлов в различных реакциях легко отдают внешний электрон, образуя при этом положительно заряженные ионы (катионы): Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ . Первый потенциал ионизации

галогенов (VII группа) составляет 10–18 эВ. Элементы F, Cl, Br, I, у атомов которых не хватает одного электрона для образования устойчивых электронных оболочек легко присоединяют к себе электрон, образуя соответствующие отрицательные ионы – анионы: F^- , Cl^- , Br^- , I^- .

Энергию χ , освобождающуюся при присоединении электрона к нейтральному невозбужденному атому с образованием аниона, называют энергией сродства атома к электрону. Наибольшим сродством к электрону обладают атомы галогенов (таблица 1). При взаимодействии атомов одного сорта с атомами другого сорта характер химической связи определяется их способностью захватывать или отдавать валентный электрон. Эта способность характеризуется электроотрицательностью атомов X .

Электроотрицательность X – параметр, выражающий тенденцию атома притягивать к себе электроны (таблица 1). Электроотрицательность не является строго физической величиной, т. к. она не постоянна и зависит от природы другого атома, с которым химически связан данный атом. Один и тот же атом в химической связи иногда одновременно может выступать и как электроположительный, и как электроотрицательный. Однако электроотрицательность очень слабо зависит от типа связи и от конкретных особенностей кристаллической структуры, что делает ее некоторым объективным параметром атомов, который полезен при обсуждении свойств твердых тел.

Таблица 1 – Ионизационный потенциал I , электронное сродство χ и электроотрицательность X щелочных металлов и галогенидов

Элемент	I , эВ	χ , эВ	X , эВ	Элемент	I , эВ	χ , эВ	X , эВ
Li	5,39	0,62	0,75	F	17,4	3,40	9,915
Na	5,14	0,55	0,65	Cl	13,0	3,61	7,04
K	4,34	0,50	0,51	Br	11,8	3,36	6,13
Rb	4,18	-	0,48	I	10,5	3,06	5,25

1.2 Энергия связи

Энергию связи системы каких-либо частиц можно интерпретировать как энергию, равную работе, которую необходимо затратить, чтобы разделить эту систему на составляющие ее частицы и удалить их друг от друга на расстояние, на котором их взаимодействием можно пренебречь. Пусть молекула состоит из атомов двух сортов – А и В. Если при сближении атомов энергия понижается по сравнению с полной энергией двух изолированных атомов, то между ними возникает сила притяжения. Этому соответствует уменьшение потенциальной энергии системы $U(r)$. При некотором расстоянии $r = r_0$ энергия $U(r)$ достигает минимума. Значению минимума энергии соответствует условие:

$$F = -\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} = 0$$

где F – результирующая сила взаимодействия атомов.

Существование минимума энергии – необходимое условие образования молекулы. При дальнейшем сближении атомов между ними начинают действовать силы отталкивания, и потенциальная энергия их взаимодействия возрастает. Полная энергия системы $U(r)$ может быть описана как сумма энергии притяжения $U_{пр}(r)$, имеющей отрицательные значения, и положительной энергии отталкивания $U_{от}(r)$:

$$U(r) = U_{пр}(r) + U_{от}(r)$$

Потенциальную энергию системы двух атомов можно записать в виде

$$U(r) = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}$$

Здесь n называется показателем Борна. Чтобы функция $U(r)$ имела минимум, необходимо, чтобы показатель степени потенциала отталкивания был больше показателя степени потенциала притяжения, т. е. чтобы выполнялось

условие $n > m$. Из условия минимума энергии $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} = 0$

найдем равновесное состояние между атомами r_0 :

$$r_0 = \left(\frac{nb}{ma}\right)^{\frac{1}{n-m}}$$

Для энергии связи

$$U_0 = -\frac{a}{r_0^m} \left(1 - \frac{m}{n}\right)$$

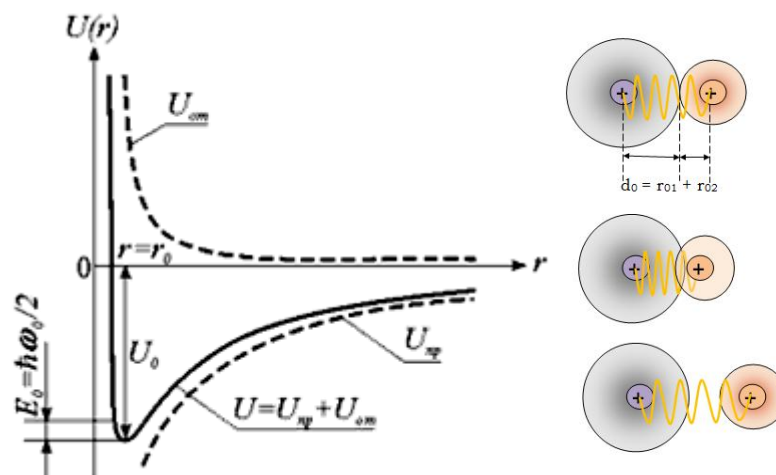


Рисунок 2 – Зависимость полной потенциальной энергии связи двух атомов от расстояния между ними (слева), справа: равновесие, притяжение и отталкивание двух атомов в молекуле с жесткой связью

Поскольку $n > m$, энергетическое сцепление в основном определяется потенциалом сил притяжения.

Энергия химических связей – это энергия, которую необходимо затратить для разрыва химических связей. При этом из молекулы образуются атомы, радикалы, ионы или возбужденные молекулы.

Наиболее прочными являются ионные (400–4000 кДж/моль) и ковалентные связи (150–1100 кДж/моль). Металлическая связь несколько слабее (75–1000 кДж/моль).

Энергии водородных связей очень небольшие (10–40 кДж/моль). Молекулярные связи (Ван дер Ваальса, 0,05–40 кДж/моль) являются наименее прочными, но именно они преобладают в биологических объектах, сложных молекулах органической и супрамолекулярной химии и наноматериалах.

При расчетах энергий связи мы будем за равновесное расстояние d_0 между соседними атомами в молекуле принимать сумму их радиусов, как показано на рис. 1 справа.

1.3 Ионная связь

Очень прочная химическая связь между атомами с большой разностью электроотрицательности (по Полингу $> 1,5$). Общая электронная пара полностью переходит к атому с большей X . Так, у CsF степень ионности 97 %. В NaCl атомам Na с незавершенным энергоуровнем легче отдать 1 электрон, чем присоединить 7 недостающих электронов. Для атома Cl выгоднее принять 1 электрон, чем отдать 7 своих.

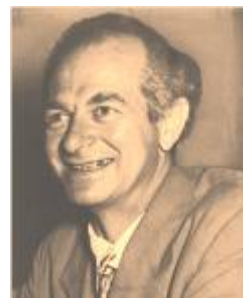
Реакции образования ионов запишутся так:

$\text{Na} \cdot - 1 e \rightarrow \text{Na}^+$ – положительный ион Na

$:\text{Cl} + 1 e \rightarrow \cdot\text{Cl}^-$ – отрицательный ион Cl.

Ионная связь – крайний случай поляризации ковалентной полярной связи. Ионная связь образуется между типичными металлами (Me) и неMe, т. е. общая электронная пара полностью переходит к неметаллу.

Энергию взаимодействия между двумя ионами i и j с зарядами Z_i, Z_j (в единицах заряда электрона e), находящимися на расстоянии r_{ij} друг от



Linus Pauling (1901–1994) – американский химик, лауреат двух Нобелевских премий: по химии (1954) и премии мира (1962), Международной Ленинской премии «За укрепление мира между народами» (1970)

друга, можно записать в виде:

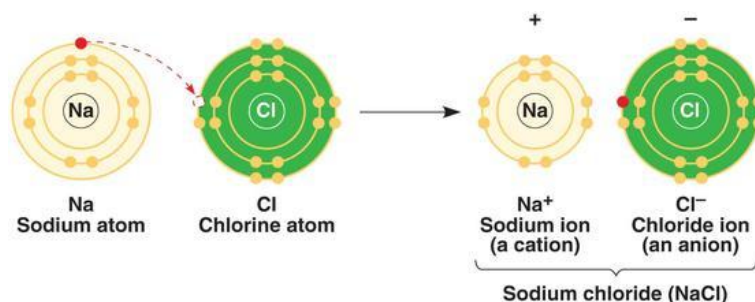
$$U_{ij}(r) = - \left(\pm \frac{AZ_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) + \frac{b}{r_{ij}^n}$$


Рисунок 3 – Схематическое изображение процесса образования ионов

где первый член соответствует потенциалу сил притяжения, второй отталкивания.

Для практических расчетов энергии связи (в кДж/моль, таблица 2) понадобятся:

1. Уравнение Борна-Ланде: $E_{связи} = - \frac{N_A M Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$
2. Уравнение Борна-Майера:

$$E_{связи} = - \frac{N_A M Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} \left(1 - \frac{0,345 \text{ \AA}}{d_0} \right)$$
3. Уравнение Капустинского: $E_{связи} = - \frac{\nu k Z^+ Z^-}{d_0} \left(1 - \frac{0,345 \text{ \AA}}{d_0} \right)$

Здесь κ – переводной коэффициент, согласующий размерности = 1.21 (МДж·Å)/моль, ν – число формульных единиц ионов, Z^+ – заряд катиона, Z^- – заряд аниона, d_0 – межионное расстояние, равно сумме радиусов ионов = $r^+ + r^-$, 0,345 Å – параметр, учитывающий межъядерное отталкивание, M – постоянная Маделунга, индивидуальная для каждого вещества безразмерная величина, учитывающая геометрическое строение молекулы (таблица 3). Единица длины Å – ангстрем = 10^{-10} м.

Сжимаемость молекулы c (жесткость связи, «пружинка» на рис. 2) связана с показателем Борна:

$$c = \frac{4\pi\epsilon_0 18d_0^4}{Me^2(n-1)}$$

Таблица 2 – Значения сжимаемости молекул и энергии решетки некоторых веществ

Соединение	$c \times 10^{-11}$, Па ⁻¹	Экспериментальное значение энергии решетки, кДж/моль
LiF	1,53	1015,9
NaCl	4,18	769,4
KF	3,30	802,5
KCl	5,65	704,2
KBr	6,68	672,4

Таблица 3 – Значения постоянной Маделунга

Тип структуры	Пример соединения	Постоянная Маделунга
Хлорид натрия	NaCl, AgCl, CdO, PbS	1,747
Хлорид цезия	CsCl, TlCl, RbF	1,763
Вюрцит	ZnS, BeO, ZnO, CdS	1,641
Сфалерит (цинковая обманка)	ZnS, CuCl, AgI, HgS	1,638
Рутил	TiO ₂ , MgF ₂ , MnO ₂ , NiF ₂	4,816

Таблица 4 – Параметры потенциала отталкивания, определяемые равновесным расстоянием r_0 и сжимаемостью k

Соединение	r_0 , Å	c , 10 ⁻¹¹ м ² /Н	B , эВ	$E_{связи}$, эВ теор.	$E_{связи}$, эВ эксп.
LiF	2,014	1,49	306	10,70	10,92
LiCl	2,570	3,36	509	8,55	8,93
NaCl	2,820	4,17	1090	7,92	8,23
NaBr	2,989	5,03	1360	7,50	7,82
KCl	3,147	5,75	2068	7,17	7,47

1.4 Ковалентная связь

Это атомная, гомеополярная связь, образованная перекрытием (обобществлением) пары валентных электронных облаков (общая электронная пара, рис. 4). К кристаллам с преимущественно ковалентной связью относятся алмаз (C), кремний (Si), германий (Ge), теллур (Te). Ковалентная связь обычно образуется двумя электронами, по одному от каждого из соединяющихся атомов. Спины этих электронов антипараллельны ($\uparrow\downarrow$).

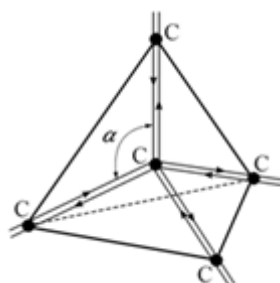


Рисунок 4 – Расположение атомов углерода в структуре алмаза. Стрелки – направления обмена электронами

Свойства ковалентной связи:

➤ Направленность в пространстве обусловлена геометрией молекулы. Углы между атомами называются валентными углами.

➤ Насыщаемость. Атомы образуют ограниченное число ковалентных связей, что задается числом их внешних атомных орбиталей.

➤ Полярность выражается в неравномерности распределения электронной плотности вследствие разных электроотрицательностей атомов. По этому признаку ковалентные силы (простые) делятся на: *полярные* – двухатомная молекула состоит из атомов разных химических элементов, общее электронное облако смещается к более электроотрицательному. Наблюдается асимметрия – диполь молекулы аммиака NH_3 имеет неподеленную пару электронов (рис. 5). *Неполярные* – двухатомные молекулы из одинаковых

атомов N_2 , O_2 , H_2 , Cl_2 и др. Например, молекула PH_3 – у этих атомов здесь равная электроотрицательность.

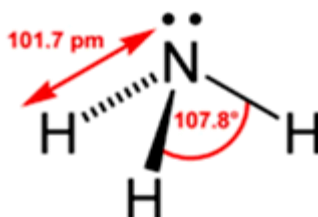


Рисунок 5 – В молекуле аммиака – ковалентная полярная связь

➤ Поляризуемость атомов, ионов и молекул – способность этих частиц приобретать электрический дипольный момент μ в электрическом поле E . Различают следующие виды поляризуемости.

Электронная поляризуемость $\alpha_{эл}$ обусловлена смещением в поле E электронных оболочек относительно атомных ядер. Величина α для атомов и ионов порядка их объёма $\sim 10^{-24} \text{ см}^3$, время релаксации $\tau \sim 10^{-14} - 10^{-15} \text{ с}$. $\alpha_{эл}$ имеет место во всех атомах и атомных системах, но в ряде случаев может маскироваться из-за малой величины другими, более сильными видами α .

Ионная поляризуемость $\alpha_{и}$ в ионных кристаллах обусловлена упругим смещением в поле E разноимённых ионов из их положений равновесия в противоположных друг относительно друга направлениях. В простейшем случае ионных кристаллов типа $NaCl$ величина

$$\alpha_{и} = \frac{Z_e^2}{\omega^2 - \omega_0^2} \times \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}$$

где m_1 и m_2 – массы ионов, Z_e – их заряд, ω_0 – собственная частота упругих колебаний ионов кристалла (оптическая ветвь), ω – частота внешнего поля (для статического поля $\omega = 0$). Время релаксации $\tau \sim 10^{-12} - 10^{-13} \text{ с}$ (частота релаксации $\omega_{рел} = 1/\tau$ лежит в ИК-области спектра).

Атомная поляризуемость $\alpha_{ат}$ молекул обусловлена смещением в поле E атомов разного типа в молекуле (что связано с несимметричным распределением в молекуле электронной плотности). Этот вид α обычно составляет $\sim(1/10)\alpha_{эл}$, $\tau \sim 10^{-12}-10^{-13}$ с. Температурная зависимость всех этих видов поляризуемости, особенно $\alpha_{эл}$ слабая (с ростом T поляризуемость несколько уменьшается).

В физике диэлектриков все виды поляризации связывают с тем или иным видом поляризуемости. Помимо перечисленных здесь вводятся и др. виды поляризуемости, наиболее важные из них – ориентационная и релаксационная. Характерная особенность этих видов поляризуемости – резкая зависимость от температуры, что позволяет выделить их при экспериментальных определениях.

Ориентационная поляризуемость $\alpha_{ор}$ вводится для полярных диэлектриков (газов, жидкостей), состоящих из молекул с постоянными дипольными моментами, а также и для кристаллов, в которых дипольные моменты могут поворачиваться. Если диэлектрик состоит из одинаковых молекул, имеющих постоянный дипольный момент $\vec{\mu}_0$, то $\alpha_{ор}$ определяется как среднее значение поляризации $\mu = \sum_i \mu_0 E_i$, отнесённое к одной молекуле ($\mu_0 E_i$ - проекция момента μ_0 i -той молекулы на направление поля E):

$$\alpha_{ор} = \sum_i \frac{\mu_0 E_i}{N}.$$

Ориентация μ_0 в поле E нарушается тепловым движением, поэтому $\alpha_{ор}$ сильно зависит от температуры:

$$\alpha_{ор} = \frac{\mu_0^2}{3kT}$$

Релаксационная поляризуемость (тепловая) $\alpha_{рел}$ вводится обычно для ионных кристаллов, где у слабо связанных ионов имеются два (или более) равновесных положения, которые в поле E становятся неравновесными, что приводит к появлению поляризации среды и, следовательно, к возможности

ввести среднюю α (на ион). Расчёт (подтверждаемый опытом)

даёт: $\alpha_{\text{пер}} = \frac{Z_e^2 b}{12kT}$, где b – расстояние между равновесными

положениями ионов. Для этих видов поляризуемости значения τ лежат в широком диапазоне 10^{-2} – 10^{-12} с и сильно зависят от температуры и др. внешних условий.

1.5 Металлическая связь

Внешние валентные электроны в атомах металлов связаны с ядром относительно слабо. При образовании жидкого и твердого состояния атомы располагаются настолько близко друг к другу, что валентные электроны приобретают способность покидать свои атомы и свободно перемещаться внутри решетки. Возникает почти однородное распределение отрицательного заряда в кристаллической решетке металла.

Металлический элемент содержит $6,022 \times 10^{23}$ атомов на 1 моль (число Авогадро) и ρ_m/A молей на 1 см^3 , где ρ_m – массовая плотность (в г/см^3), A – относительная атомная масса. Поскольку вклад каждого атома равен Z электронов, число электронов на 1 см^3 ,

$$n = N/V \text{ есть } n = 6,022 \times 10^{23} \frac{Z\rho_m}{A}$$

В таблице 5 приведены плотности электронов проводимости для некоторых металлов. Обычно они имеют порядок 10^{22} электронов проводимости в 1 см^3 и изменяются от $0,91 \times 10^{22}$ для цезия до $24,7 \times 10^{22}$ для бериллия. Приведены также значения величины r_s , широко применяемой как мера плотности электронов. Это радиус сферы, объем которой равен объему, приходящемуся на один электрон проводимости. Таким образом:

$$\frac{V}{N} = \frac{1}{n} = \frac{4\pi r_s^3}{3}, \quad r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}$$

В таблице 5 значения r_s даны как в ангстремах (10^{-10} м), так и в единицах боровского радиуса $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 52,9 \text{ Å}$. Эта величина характеризует радиус атома водорода в основном

состоянии, часто используется в качестве масштаба при измерении атомных расстояний. В большинстве случаев отношение r_s/a_0 заключено между 2 и 3, хотя в щелочных металлах оно лежит между 3 и 6 (а в некоторых металлических соединениях может достигать 10).

Плотность газа электронов проводимости примерно в 1000 раз больше плотности классического газа при нормальных условиях. Электроны перемещаются свободно в потенциальном поле кристаллической решетки металла со скоростью v между двумя последовательными столкновениями с рассеянием. Среднее расстояние между соударениями называется длиной свободного пробега l , которое электрон преодолевает за время релаксации или время свободного пробега τ .

Таблица 5 – Электронные плотности некоторых металлических элементов согласно модели свободных электронов

Элемент	Z	$N, 10^{22} \text{ см}^{-3}$	$r_s, \text{ \AA}$	r_s/a_0
Li (78 K)	1	4.70	1.72	3.25
Cs (5K)	1	0.91	2.98	5.62
Cu	1	8.47	1.41	2.67
Au	1	5.90	1.59	3.01
Be	2	24.7	0.99	1.87
Fe	2	17.0	1.12	2.12
Zn	2	13.2	1.22	2.30
Al	3	18.1	1.10	2.07

Удельное сопротивление металла ρ определяется как коэффициент пропорциональности между напряженностью электрического поля E (В/см) и плотностью тока j (А/см²):

$$E = \rho j \quad j = -env \quad v = -\frac{eE\tau}{m} \quad j = \left(\frac{ne^2\tau}{m}\right) E = \sigma E$$

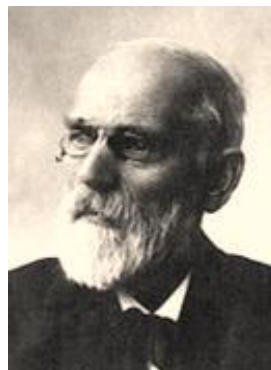
Здесь σ – электропроводность металлов, ρ_m – удельное сопротивление, выраженное в мкОм×см.

$$\tau = \left(\frac{0,22}{\rho_m} \right) \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^3 10^{-14} \text{ с}$$

Связь в решетке металла возникает вследствие взаимодействия положительных ионов с электронным газом. Электроны, находящиеся между ионами, «стягивают» их, стремясь уравновесить силы отталкивания, действующие между ионами. Модель кристаллов щелочных металлов можно представить себе в виде правильно расположенных положительных ионов, погруженных в более или менее однородную отрицательную электронную «жидкость».

1.6 Ван-дер-Ваальсова связь. Молекулярные кристаллы

Ван-дер-Ваальсова (ВдВ) связь обусловлена *диполь-дипольным взаимодействием* атомов и молекул, реализуется в молекулярных кристаллах и кристаллах инертных газов. Энергия связи очень мала: 0,02 – 0,15 эВ на атом. ВдВ связь включает: дисперсионное, ориентационное и индукционное взаимодействия.



Дисперсионное взаимодействие (притяжение или сила Лондона)

В среднем распределение заряда имеет сферическую симметрию, когда атомы находятся достаточно далеко друг от друга. При сближении атомов симметрия нарушается, и возникает мгновенный дипольный электрический момент (рис. 6), создающий в центре другого атома электрическое поле, которое также приводит к возникновению в нем дипольного

Johannes van der Waals
1837-1923 (85 лет)
Нобелевская премия по
физике 1910

момента. Таким образом, при сближении атомов стабильная конфигурация представляет собой два электрических диполя. Результатом является притяжение между атомами. Ф. Лондон установил, что полная энергия двух взаимодействующих осцилляторов (атомов) A и B уменьшается на величину, обратно пропорциональную шестой степени расстояния между ними:

$$U_{\text{дис}} = -\frac{3 I_A I_B \alpha_A \alpha_B}{2(I_A + I_B) r^6}$$

Здесь α_A и α_B – поляризуемости атомов A и B (Кл²м²/Дж), I_A и I_B – их первые потенциалы ионизации, r (Å) – среднее расстояние между атомами. Поляризуемости некоторых молекул приведены в таблице 6. При дальнейшем уменьшении расстояния между атомами их электронные оболочки начинают перекрываться, и они испытывают отталкивание. Силы Лондона более универсальные, т. к. все материалы поляризуются, в то время как для проявления сил Кeesома и Дебая необходимы постоянные диполи (полярные молекулы).



Fritz London
1900-1954 (54 года)

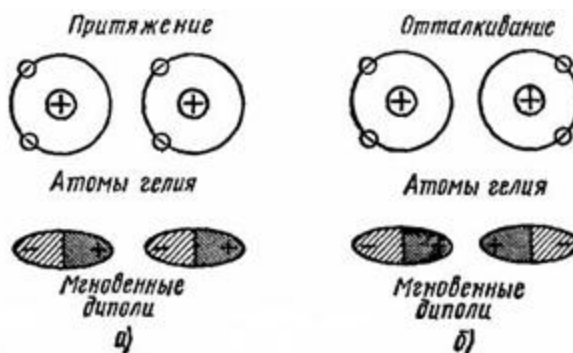


Рисунок 6 – Сближение двух атомов гелия: при реализации конфигурации (а) энергия системы понижается, эта конфигурация является наиболее вероятной и осуществляется наиболее часто

Таблица 6 – Поляризуемость молекул

Вещество	$\alpha \cdot 10^{-30}, \text{м}^3$	Вещество	$\alpha \cdot 10^{-30}, \text{м}^3$	Вещество	$\alpha \cdot 10^{-30}, \text{м}^3$
Ar	1,626	HCl	2,561	N ₂ O	2,921
Br ₂	6,430	HI	5,199	O ₂	1,561
CCl ₄	10,14	H ₂ O	1,444	O ₃	2,845
CO	1,926	H ₂ S	3,642	SO ₂	3,774
CO ₂	2,594	He	0,203	SiCl ₄	10,47
Cl ₂	4,500	N ₂	1,734	SnCl ₄	13,04
H ₂	0,802	NH ₃	2,145	Xe	3,999

Ориентационное взаимодействие (сила Кизома) или диполь-дипольное взаимодействие

Проявляется, если молекулы обладают постоянным дипольным моментом $\vec{\mu} = q\vec{l}$, где $\vec{l}$ – вектор с началом в отрицательном заряде диполя и концом – в положительном. Абсолютное значение дипольного момента $\vec{\mu}$ определяют экспериментально, измеряя диэлектрическую проницаемость ϵ веществ при различных температурах.

Единицей измерения дипольных моментов служит

дебай (Д), равный $3,33 \times 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$.

В экспериментах установлено, что у большинства молекул дипольные моменты меньше этой величины или, по крайней мере, меньше, чем величина, получаемая перемножением формального заряда (степени окисления) на длину связи. Например, для HCl:

$$\mu = 3,24 \times 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м} \text{ (при } l = d_{\text{HCl}} = 1,27 \text{ \AA} \text{ } q \cdot l = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 1,27 \cdot 10^{-10} = 20,2 \cdot 10^{-30} \text{)}, \text{ для NaCl } \mu = 30 \times 10^{-30} \text{ (} l = d_{\text{NaCl}} = 2,76 \text{ \AA} \text{, } q \cdot l = 44 \times 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м)}.$$



Willem Hendrik Keesom
(1876—1956) член
Нидерландской АН,
ученик ван дер
Ваальса

Это обстоятельство означает, что реально существующие на атомах заряды обычно меньше одного элементарного заряда.

Дипольные моменты сложных молекул получают путем сложения дипольных моментов отдельных связей по правилам сложения векторов:

$$\mu_{рез} \approx (\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2\cos\theta)^{1/2}$$

сумма длин двух векторов равна длине диагонали параллелепипеда, построенного на них; при количестве связей больше двух сложение следует производить последовательно по два вектора. Если модули векторов равны, выражение упрощается:

$$\mu_{рез} \approx 2\mu_1\cos\frac{\theta}{2}$$

Векторное сложение дипольных молекул связей показано на рисунке 7.

В случае симметричных фигур дипольный момент молекулы с полярными связями оказывается равным нулю. Например, молекула CO_2 линейна $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ и $\mu = \mu_1 + \mu_2 = 0$. Это же верно и для более сложных симметричных молекул (SiCl_4 , SF_6 , CO_3^{2-} и др.).

Зная величину дипольного момента можно сделать заключение о характере химической связи (ионная, ковалентная полярная или неполярная) и о геометрической форме молекулы. Дипольный момент стремится расположить диполи в строгом порядке в пространстве так, чтобы энергия системы была минимальной. Оно проявляется, если вещество состоит из полярных молекул – диполей (диполь-дипольное взаимодействие). В результате беспорядочного теплового движения молекул при их сближении друг с другом диполи в веществе ориентируются с выигрышем энергии. Чем более полярны молекулы, тем сильнее они притягиваются и тем сильнее ориентационное взаимодействие. Такое взаимодействие характерно для полярных молекул (NH_3 , H_2O , и др.).

Повышение температуры ослабляет это взаимодействие, так как тепловое движение нарушает взаимную ориентацию молекул. Притяжение полярных молекул быстро уменьшается с расстоянием между ними.

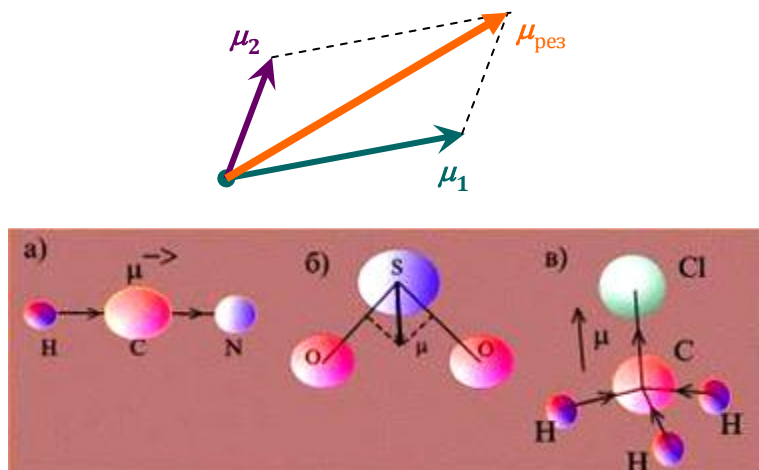


Рисунок 7 – Сложение дипольных моментов связей в молекулах: сверху – правило векторов, внизу - HCN (а), SO₂ (б), CH₃Cl (в)



Рисунок 8 – Ориентация диполей

При низких температурах:

$$U_{\text{ор}} = -\frac{\mu^2}{2\pi\epsilon_0 r^3}$$

При высоких температурах:

$$U_{\text{ор}} = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{24\pi^2 \epsilon_0^2 \epsilon_r^2 kT r^6}$$

для взаимодействия двух молекул в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_r .

Индукционное (деформационное) взаимодействие (сила Дебая)

Оно осуществляется, в частности, между полярной и неполярной молекулой и обусловлено тем, что дипольные молекулы индуцируют в соседних молекулах диполи. Индуцированные диполи взаимодействуют между собой и другими диполями, что дает выигрыш в энергии. Энергия этого взаимодействия тем больше, чем больше поляризуемость молекул. Как показал Дебай, энергия взаимного притяжения, возникающая вследствие взаимодействия между жестким диполем первой молекулы и индуцированным диполем второй молекулы не зависит от температуры и определяется соотношением:

$$U_{ин} = -\frac{\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^6}$$

Например, в H_2S это взаимодействие больше чем в H_2O , т.к. поляризуемость S^{2-} больше чем O^{2-} .



Peter Joseph Wilhelm Debye (1884–1966) – голландский физик и физико-химик, лауреат Нобелевской премии по химии 1936



Рисунок 9 – Возникновение наведенного (индуцированного) момента под действием поля постоянных диполей соседних молекул

Суммарная энергия межмолекулярного взаимодействия обычно около 10 кДж/моль. Наименьший вклад обычно вносит индукционное взаимодействие. В случае атомов (He, Ar и др.) и неполярных молекул (H_2 , N_2 и др.) наибольший вклад дает

дисперсионное взаимодействие. Все три вида взаимодействия возрастают с ростом молекулярной массы.

Таблица 7 – Вклад в (%) диполь-дипольных взаимодействий в ВдВ связь

Вещество	Вид взаимодействия		
	дисперсионное	индукционное	ориентационное
Вода	19	4	77
Аммиак	50	5	45
Хлористый водород	81	4	15
Оксид углерода	100	–	–

1.7 Водородная связь

Поскольку нейтральный атом водорода имеет только один электрон, он должен обладать одной связью, позволяющей ему вступать в соединение лишь с каким-либо одним атомом другого сорта. Однако зачастую ядро атома водорода H^+ оказывается связано значительными силами с двумя атомами, образуя водородную связь между ними. Энергия такой связи приблизительно равна 0,1 эВ.

В общем случае электроотрицательный атом (т. е. атом, способный притягивать электроны), оттягивая электрон связи от ядра атома водорода, приобретает отрицательный заряд. Водород при этом приобретает положительный заряд, равный заряду протона. Этот протон и осуществляет связь между атомами. Типичным примером может служить водородная связь, возникающая между молекулами воды (рис. 10). Связь O–H, устанавливаемая между атомом кислорода одной молекулы воды и атомом водорода другой молекулы, ведет себя как маленький диполь с зарядом $-d$ на кислороде и $+d$ на водороде. Притяжение между этими зарядами и приводит к возникновению водородной связи, показанной на рис. 10 точками.

Водородная связь имеет направленный тетраэдрический характер. Притяжению способствуют малые размеры атома

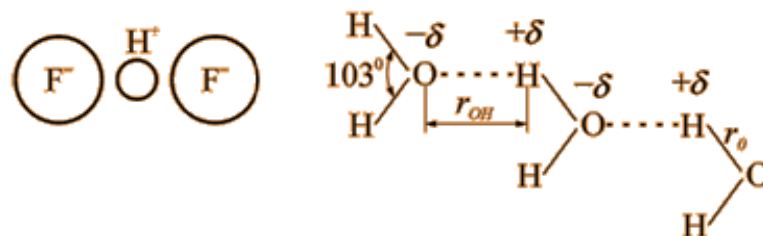


Рисунок 10 – Водородная связь в молекуле HF_2 и между молекулами воды

водорода, позволяющие ему сблизиться с электроотрицательным атомом. Тем не менее, данное расстояние $r_{\text{OH}} = 2,76 \text{ \AA}$ значительно больше длины r_0 ковалентной связи Н–О в самой молекуле воды, равной $0,96 \text{ \AA}$. Это объясняется тем, что энергия ковалентной связи примерно на порядок выше энергии водородной связи. На рис. 11 показаны примеры водородной связи между молекулой кетона (акцептор) и молекулой воды (а) и между кетоном (акцептор) и амидом (донор).

Водородная связь вызывает ассоциацию молекул жидкостей (воды, кислот, спиртов и др.), приводящую к повышению их вязкости, увеличению точки кипения, аномальному изменению объема при нагревании. Водородная связь возможна между атомами водорода с одной стороны и кислорода, азота, реже фтора с другой. На схемах чаще обозначается пунктирными линиями. Водородная связь имеет огромное значение в биологии. На рис. 12 приводится экспериментальное подтверждение водородной связи – визуализация методами бесконтактной атомно-силовой микроскопии молекулы 8-гидроксилина (8-hq) на подложке Cu (111). Источник: Zhang J., Chen P., Yuan B., Ji W., Cheng Zh., Qiu X. Real-Space Identification of Intermolecular Bonding with Atomic Force Microscopy// Science. – 2013.

<http://science.sciencemag.org/content/early/2013/09/25/science.1242603>



Рисунок 11 – Примеры водородной связи

Наследственность передается в водородных связях оснований ДНК, устанавливающихся между аденином и тиминном, также как гуанином и цитозином.

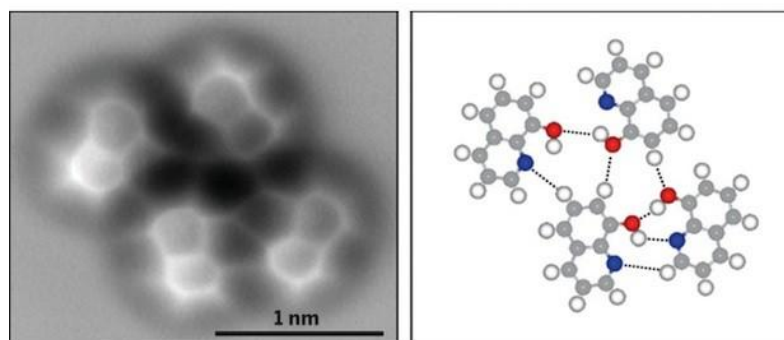


Рисунок 12 – Визуализация водородной связи

Заключение: Энергии связей химических элементов определяются их природой и количественным значением: ионная 6-10 эВ/атом, ковалентная 3-9 эВ/атом, металлическая 1-2 эВ/атом, Ван-дер-Ваальсова 20-200 мэВ/атом, водородная около 100 мэВ/атом.

Контрольные вопросы:

1. Представьте количественное описание характера взаимодействия полярных молекул
2. Охарактеризуйте полную потенциальную энергию молекулы из двух атомов с жесткой связью
3. Укажите особенности ионной и ковалентной связи
4. Как осуществляется водородная связь?
5. Как влияет металлическая связь на физические свойства материалов?

Задания на семинар 1

Задача 1.1

Оцените энергию решетки BaN_2 , используя уравнение Капустинского

Дано:

$$v = 3, Z^+ = +2, Z^- = -1$$

$r^-(\text{N}) = 1.49 \text{ \AA}$ (азот имеет степени окисления +5, +4, +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3 и соответственно радиусы ионов варьируются от 13 пм (+5e) до 171 пм (-3e))

$$r^+(\text{Ba}) = 1.35 \text{ \AA}, d_0 = 2.84 \text{ \AA}$$

$$E_{\text{связи}} = -\frac{3 \times 2 \times (-1)}{2.84 \text{ \AA}} \left(1 - \frac{0.345 \text{ \AA}}{2.84 \text{ \AA}} \right) \times 1.21 \times 10^6 \frac{\text{Дж} \times \text{А}}{\text{моль}} = 2246 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Ответ: $E_{\text{связи}} = 2246 \text{ кДж/моль}$

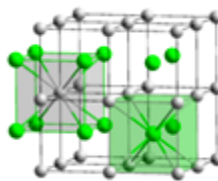
Задача 1.2

Рассчитайте энергию решетки NaCl , используя сжимаемость s (таблица 2). Сравните с табличными данными. Размеры ионов взять по рис. 13

Домашнее задание 1

Задача 1.3

Энергия решетки CsCl составляет 633 кДж/моль. Постоянная Маделунга для CsCl $M = 1.763$, показатель Борна (или коэффициент отталкивания электронных оболочек) $n = 10.7$. Ионный радиус Cl^- известен из таблицы: $1.81 \text{ \AA}$. Используя уравнение Борна-Ланде найти ионный радиус Cs^+



Задача 1.4

Рассчитайте энергию решетки флюорита.
Ионные радиусы и сжимаемость возьмите из таблиц



1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A
Li 152 59 Li⁺	Be 111 31 Be²⁺	B 80 20 B³⁺	C 77	N 75 N³⁻ 171	O 73 O²⁻ 140	F 71 F⁻ 133
Na 186 99 Na⁺	Mg 160 65 Mg²⁺	Al 143 50 Al³⁺	Si 118	P 110 P³⁻ 212	S 103 S²⁻ 184	Cl 99 Cl⁻ 181
K 227 K⁺ 138	Ca 197 99 Ca²⁺	Ga 122 62 Ga³⁺	Ge 123	As 125 69 As³⁺	Se 116 Se²⁻ 198	Br 114 Br⁻ 196
Rb 248 Rb⁺ 148	Sr 215 113 Sr²⁺	In 163 92 In³⁺	Sn 141 93 Sn²⁺	Sb 145 89 Sb³⁺	Te 143 Te²⁻ 221	I 133 I⁻ 220
Cs 265 Cs⁺ 169	Ba 217 135 Ba²⁺	Tl 170 149 Tl⁺	Pb 175 132 Pb²⁺	Bi 155 96 Bi³⁺		

Рисунок 13 – Радиусы ионов

Задача 1.5

Определите энергию решетки корунда Al_2O_3 .
Необходимые данные возьмите из таблиц



ЛЕКЦИЯ 2. ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИКИ

2. 1 Вырожденные и невырожденные коллективы. Критерий вырождения

Все твердые тела, также как жидкости и газы, представляют собой совокупность большого числа частиц, который в статистике называют коллективом или каноническим ансамблем. Состояние такого коллектива можно описывать двумя способами – термодинамическим и статистическим.

В данной лекции рассматриваются три статистических подхода для:

- 1 Классическая статистика Максвелла-Больцмана для описания невырожденных коллективов

Поведение вырожденных коллективов подчиняется двум квантовым статистикам:

- 2 Ферми-Дирака и
- 3 Бозе-Эйнштейна

Введем понятие вырожденных и невырожденных коллективов. Пусть статистическая система состоит из N частиц, которые могут иметь значения энергии E .

Если $N \ll E$, частиц намного меньше числа возможных состояний, то коллектив считается невырожденным.

Если $E \ll N$, частицы конкурируют друг с другом за распределение по энергетическим уровням и такой коллектив является вырожденным.

Для невырожденного коллектива в общем случае функция распределения имеет вид:

$$f(E) = e^{\frac{F}{kT}} e^{-\frac{E}{kT}}$$

Здесь F – энергия Ферми, которую необходимо затратить, чтобы изменить число частиц в системе на единицу (статистическое определение):

$$F = kT \times \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

Здесь V – это объем, занимаемый рассматриваемой системой, kT – тепловая энергия, m – масса частиц, $h = 6,63 \times 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка. Отношение числа частиц к объему представляет собой концентрацию частиц, измеряемую в см⁻³:

$$n = \frac{N}{V}$$

Определить границы применимости той или иной статистики для данной системы позволяет критерий вырождения. Если

$$n \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{\frac{3}{2}} \ll 1 \text{ – коллектив невырожден}$$

$$n \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{\frac{3}{2}} \gg 1 \text{ – коллектив вырожден}$$

Вырождение коллектива частиц можно снять двумя путями: повышением температуры системы и уменьшением числа частиц.

Известно, что состояние частицы в твердом теле полностью описывается заданием трех ее координат (x, y, z) и трех проекций импульсов (P_x, P_y, P_z) на оси координат. Составляя уравнения движения для каждой частицы и совместно решая их, можно получить полные сведения о поведении системы частиц и предсказать ее состояние в любой момент времени. Однако такие расчеты не только сложны, но и бесполезны (ведь уравнений в системе 10^{23} !). Решение

многочастичных задач подчиняется законам статистической физики, которое позволяет предсказать вероятность того или иного события. Шесть упомянутых переменных задают фазовое пространство. Величина

$$\Delta\Gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

называется элементом объема фазового пространства и представляет собой фрагмент шарового слоя, заключенного в интервале $(E; E+dE)$ (рис. 14).

Чтобы задать состояние частиц, нужно задать состояние их координат и составляющих импульсов или энергий частиц, которая определяется их координатами и импульсами. Связь между этими двумя типами величин осуществляет полная статистическая функция распределения $N(E)dE$.

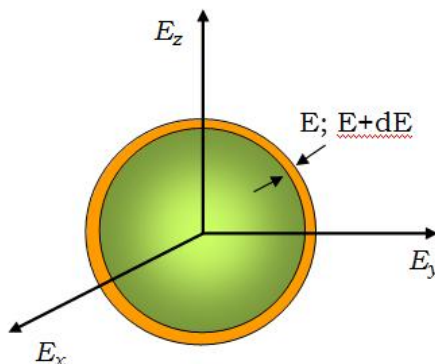


Рисунок 14 – Шаровой слой фазового пространства

Она выражает число частиц с энергиями от E до $E+dE$ в системе, состояние которой описывается термодинамическими параметрами F и T (T – абсолютная температура).

Эту функцию можно представить в виде произведения числа состояний $g(E)dE$, приходящихся на интервал энергии dE , на вероятность заполнения этих состояний частицами $f(E)$

$$N(E)dE = f(E)g(E)dE$$

Функцию $f(E)$ также называют функцией распределения. Она выражает вероятность заполнения частицами данных состояний (или среднее число частиц, находящихся в данном

состоянии). Таким образом, задача об отыскании полной функции распределения частиц по состояниям сводится к отысканию функций $g(E)$ и $f(E)$.

2.2 Распределение Максвелла-Больцмана

Подстановка в уравнение для энергии Ферми и интегрирование во всем диапазоне возможных значений энергий частиц ансамбля дает уравнение:

$$f_M(E) = \int_0^{\infty} \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E}{kT}} dE$$

Эта функция называется классическим распределением Максвелла-Больцмана по энергиям частиц невырожденного коллектива. Она имеет максимум при $E=0$ и асимптотически снижается до нуля при $E \rightarrow \infty$.



James Clerk Maxwell
1831-1879 (48 лет) –
британский физик и математик,
член Лондонского королевского
общества. Известен работами в
области молекулярной физики,
термо- и электродинамики



Ludwig Eduard Boltzmann
1844-1906 (62 года) австрийский
физик-теоретик, основатель
статистической механики и
молекулярно-кинетической теории,
член Австрийской и Петербургской
академий

Т. обр. наибольшую вероятность заполнения имеют состояния с низкими энергиями. По мере повышения энергии вероятность заполнения состояний падает.

Плотность состояний задается числом состояний микрочастицы, приходящимся на единичный интервал энергий:

$$g(E) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}$$

Полная функция распределения Максвелла-Больцмана частиц по энергиям:

$$N(E)dE = \frac{2N}{\sqrt{\pi}(kT)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{E}{kT}} \sqrt{E} dE$$

Благодаря наличию множителя $\sqrt{E}$ максимум ее смещен вправо относительно начала координат. С увеличением температуры максимум кривой снижается и также смещается вправо, а распределение становится более размытым.

Чаще используется распределение Максвелла-Больцмана по скоростям молекул в газах (рис. 15).

$$f(v) = 4\pi \left[\frac{M}{2\pi kT} \right]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Mv^2}{2kT}} \times v^2$$

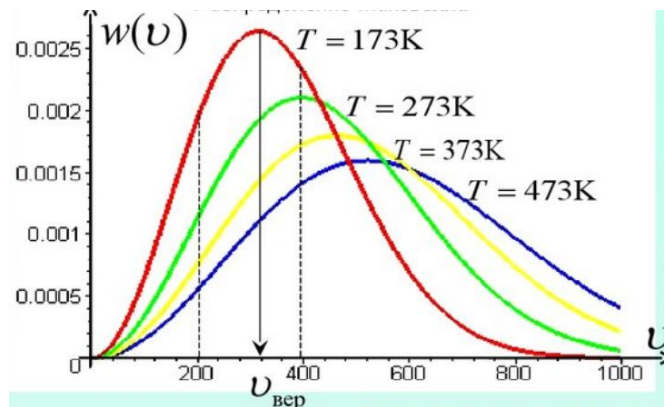


Рисунок 15 – Полная функция распределения Максвелла-Больцмана по скоростям частиц

2.3 Статистика Ферми-Дирака

Для вырожденных коллективов разработана одна из квантовых статистик – статистика Ферми-Дирака для частиц с полуцелым спином $s = \hbar/2$:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-F}{kT}} + 1}$$

Функция распределения при различных температурах приведена на рис. 16. Видно, что при $T = 0$ К вероятность заполнения уровня Ферми равна 1. Выше этой температуры электроны находиться не могут. Для любой температуры $T \neq 0$ К $f(E) = 1/2$. Поэтому со статистической точки зрения уровень Ферми – это уровень, вероятность заполнения которого равна $1/2$. Рассмотрим распределение электронов по энергетическим уровням в металле в виде потенциальной ямы, выход из которой требует затрат энергии на преодоление сил связи, удерживающих электроны в металле. На рис. 17 показана схема такой ямы. В соответствии с принципом Паули на каждом энергетическом уровне могут разместиться два электрона с противоположными спинами. Если электронный газ содержит N электронов, то последним занятым окажется уровень $N/2$. Этот уровень и называется уровнем Ферми для вырожденного электронного газа.

Умножив функцию распределения на число состояний $g(E)dE$, получим полную функцию распределения Ферми-Дирака:

$$N(E)dE = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} dE$$

Интегрируя последнее выражение в пределах от 0 до F , получим:

$$N = \frac{8\pi V}{3h^3} (2mF)^{\frac{3}{2}}$$

Отсюда энергия Ферми:

$$F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}}$$



Enrico Fermi
1901-1954 (53 года) – итальянский физик, работы по ядерной, статистической и физике элементарных частиц. Нобелевская премия по физике 1938



Paul Adrien Maurice Dirac
1902-1984 (82 года) – английский физик: квантовая механика, теория элементарных частиц, ОТО. Член Лондонского королевского общества и АН СССР и США. Нобелевская премия по физике 1933

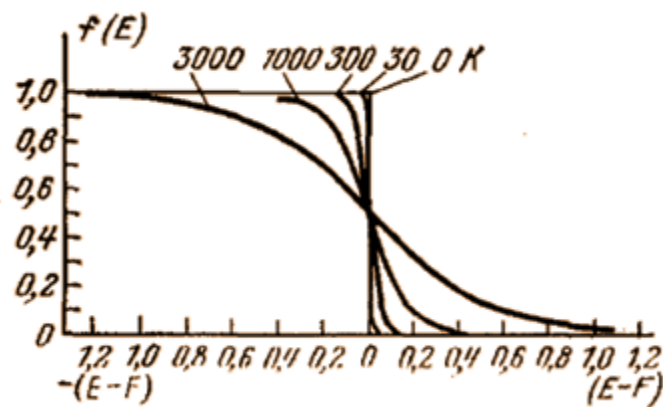


Рисунок 16 – Функция распределения Ферми-Дирака при различных температурах

где $n = N/V$ – концентрация электронного газа в металле.

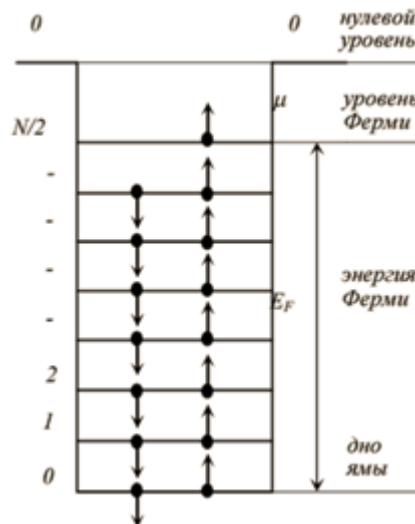


Рисунок 17 – Положение энергетических уровней в потенциальной яме металла

Оценки энергии Ферми для металлов дают величину порядка 5 эВ (таблица 8). Зная функцию распределения электронов по энергиям, можно определить среднюю энергию электронов $\langle E_0 \rangle$ при $E=0K$. Расчет показывает, что $\langle E_0 \rangle = 3/5 F \approx 3$ эВ. Можно определить т. наз. температуру Ферми T_F , которая определяется из отношения $T_F = F/k$. Она показывает, при какой температуре обычный невырожденный газ с массой молекул, равной массе электрона, имел бы энергию теплового движения kT , равную энергии Ферми F . Оценки дают для величины в металлах значения $\sim 10^4 - 10^5 K$.

Статистике Ферми подчиняются:

- Лептоны (истинно элементарные частицы: электроны и дырки, мюоны, нейтрино)
- Кварки (входящие в состав протонов и нейтронов частицы с дробным электрическим зарядом)

Таблица 8 – Энергии, температуры и скорости Ферми некоторых металлов

Элемент	r_s/a_0	F , эВ	T_F , 10^4 К	v_F , 10^8 см/с
Li	3,25	4,74	5,51	1,29
Na	3,93	3,24	3,77	1,07
K	4,86	2,12	2,46	0,86
Cu	2,67	7,00	8,16	1,57
Au	3,01	5,53	6,42	1,40
Be	1,87	14,3	16,6	2,25
Nb	3,07	5,32	6,18	1,37
Fe	2,12	11,1	13,0	1,98
Al	2,07	11,7	13,6	2,03

2.4 Статистика Бозе-Эйнштейна

Статистика Бозе-Эйнштейна применима для коллективов частиц с целым спином:

- Фононы (кванты тепловых колебаний решетки материалов)
- Фотоны (кванты света)
- Куперовские пары (пара электронов, объединяющихся ниже критической температуры)
- Экситоны (электрон+дырка в полупроводниках)

Функция распределения бозонов по записи похожа на функцию распределения фермионов:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-F}{kT}} - 1}$$

Бозоны являются «коллективистами» и чем большее число частиц находится в одном и том же состоянии, тем охотнее накапливаются новые частицы с точно таким же набором квантовых чисел (бозеевский конденсат) (рис. 18).

На рис. 19 представлены для сравнения статистические распределения Максвелла, Ферми и Бозе. Поведение фононов и куперовских пар, как представителей бозеевских частиц, будет рассматриваться в лекциях по тепловым свойствам и сверхпроводимости. Поведение фотонов интересует с точки зрения взаимодействия излучения с веществом.



Satyendra Nath Bose 1894-1974 (80 лет) – индийский физик, один из создателей квантовой статистики. В честь него частицы с целым спином называют бозонами (в том числе калибровочные бозоны – переносчики трех фундаментальных взаимодействий)



Albert Einstein 1879-1955 (76 лет) – физик-теоретик, один из основателей современной теоретической физики, почетный доктор многих университетов мира и член академий наук. Лауреат Нобелевской премии по физике 1921

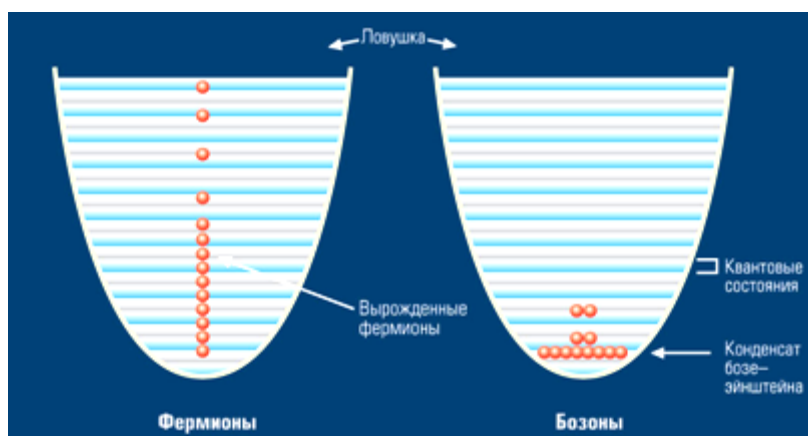


Рисунок 18 – Распределение частиц в потенциальной яме

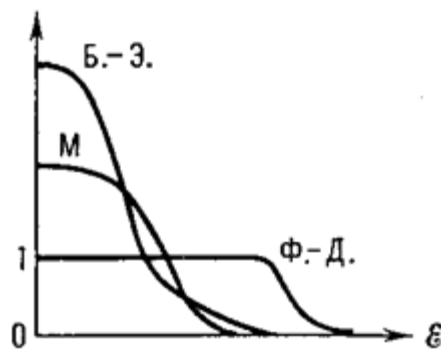


Рисунок 19 – Сравнение функций распределения Ферми, Максвелла и Бозе

Контрольные вопросы:

- 1 Для каких случаев описания состояния частиц в системе применимы распределения Максвелла-Больцмана, Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна?
- 2 Опишите особенности статистического поведения вырожденных и невырожденных ансамблей частиц
- 3 Каков физический смысл энергии Ферми?
- 4 Как определить статистическое состояние ансамбля частиц, находящихся при определенной температуре, если известна их концентрация?
- 5 Каким образом можно снять вырождение коллектива?

Задания на семинар 2

Задача 2.1

Какова вероятность заполнения электронами в металле энергетического уровня расположенного на 44 мэВ выше уровня Ферми при температуре $T = 276 \text{ K}$

Задача 2.2

Получить с помощью распределения Ферми-Дирака вероятность заселения электронами энергетических уровней а) больших б) меньших уровня Ферми на $\Delta E = \pm 2kT$.

Задача 2.3 – Вывод формулы

Согласно закону Максвелла распределения скоростей газовых молекул вероятность нахождения модуля скорости молекулы в интервале $[v, v+dv]$ равна

$$f(v) = 4\pi \left[\frac{M}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\frac{Mv^2}{2kT}} \times v^2$$

Рассчитайте среднюю квадратичную скорость молекул во всем интервале возможных значений $(0 \dots \infty)$

Домашнее задание 2

В качестве примера можно рассмотреть:

- молекулярный газ азот N_2 ($n = 10^{26} \text{ м}^{-3}$, $m = 4,5 \times 10^{-26} \text{ кг}$),
- электронный газ в металле ($n = 10^{28} \text{ м}^{-3}$, $m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ кг}$) и
- полупроводнике Si ($n = 5,5 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$, $m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ кг}$) при температурах 300 К и 10^5 К.

Возьмем 6 состояний (заполните таблицу):

Коллектив	300 К	10^5 К
Молекулы N_2		
Электроны в Me		
Электроны в Si		

Напишите заключение, в каких случаях коллектив вырожден, в каких – невырожден.

Рекомендация: решение этой задачи желательно выполнить в программах Excel, Mathcad или др.

ЛЕКЦИЯ 3. ЭЛЕМЕНТЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Одиночные атомы имеют отдельные уровни энергии электронов. При объединении их в кристаллическую решетку уровни расщепляются в энергетические зоны с расстоянием между соседними подуровнями 10^{-22} эВ. Валентный уровень образует валентную зону. Она является частично или полностью заполненной электронами. Выше нее располагается зона проводимости (рис. 20). Для переброса в нее электрона требуется дополнительная энергия.

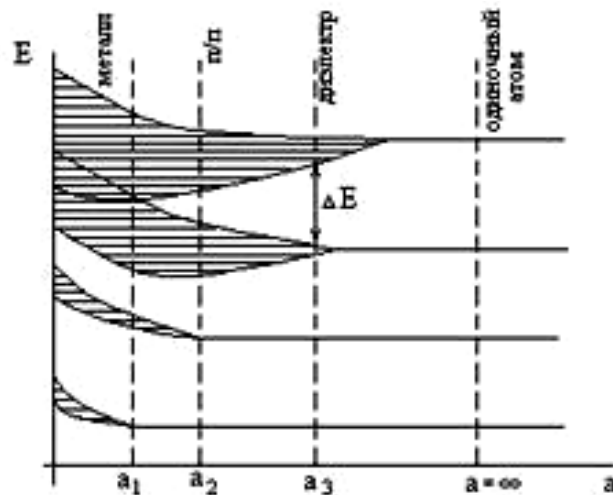


Рисунок 20 – Образование энергетических зон металла, полупроводника и диэлектрика из соответствующих уровней одиночного атома

В проводниках валентная зона и зона проводимости перекрываются и поэтому электроны свободно движутся, получив любую энергию. Этим объясняется хорошая проводимость металлов. В полупроводниках валентная зона отделена от зоны проводимости энергетическим зазором. Он называется запрещенной зоной E_g . В валентной зоне каждый электрон связан со своим атомом. При температуре абсолютного нуля валентная зона полностью заполнена, а в зоне проводимости нет электронов. При повышении температуры часть электронов переходит в зону проводимости, где они становятся свободными и движутся от атома к атому также, как в металлах. Для полупроводников $E_g < 3$ эВ. Диэлектрики сходны по структуре с полупроводниками, но их $E_g > 3$ эВ (рис. 21). В электрических полях электроны не отрываются от своих атомов, а происходит образование диполей или поляризация со смещением зарядов ядер и электронных оболочек.

Наиболее интересными с точки зрения зонной теории являются полупроводники, потому что в них можно создавать проводимость трех типов: собственную (i-тип) и примесную –

электронную (n-тип) и дырочную (p-тип). Дырки – это вакантное место в ковалентных связях, не занятое электроном. Они имеют положительный заряд. На рисунке приведены примеры всех трех типов проводимости для четырехвалентного кристалла кремния. Для создания n-типа области в кремнии используют элементы IV группы – фосфор, мышьяк и др. Например, фосфор образует мелкие уровни вблизи дна зоны проводимости на расстоянии от нее 0,044 эВ. Эту энергию необходимо сообщить электронам фосфора для перевода их в зону проводимости.

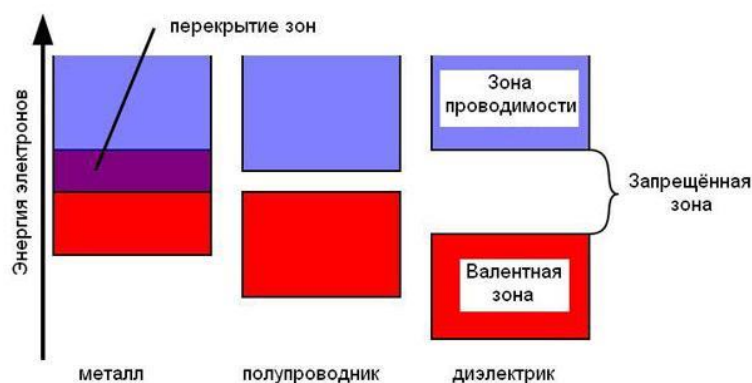


Рисунок 21 – Зонные диаграммы металла, полупроводника и диэлектрика

Конечно, эта энергия на два порядка меньше E_g в кремнии, поэтому энергетически выгодно осуществлять переход с примесного уровня в разрешенную зону, чем межзонный переход (рис. 22). На донорном уровне при этом остаются

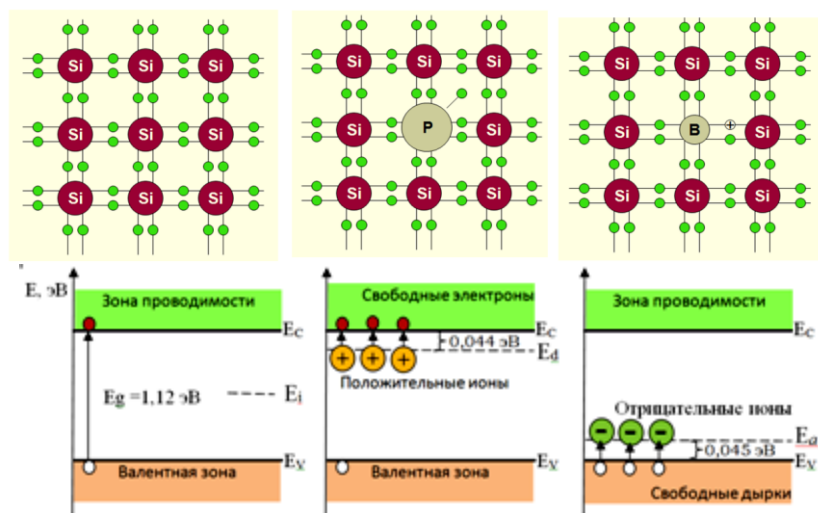


Рисунок 22 – Схематическое изображение кристаллической решетки кремния *i*-, *n*- и *p*-типов проводимости (вверху), зонные диаграммы, соответствующие этим состояниям полупроводника (внизу)

положительно заряженные ионы примеси (фосфора). Для создания *p*-типа проводимости кремний легируют элементами III группы: бором, алюминием и реже другими. Эти примеси создают мелкие уровни, отстоящие от потолка валентной зоны на 0,045 эВ. Из валентной зоны электрон захватывается ловушкой бора с образованием отрицательно заряженного иона бора и высвобождает в валентной зоне дырку.

Схематическое расположение энергетических зон, показанное на рис. 22, называется диаграммами плоских зон, характерных для объема полупроводника. На поверхности происходит изгиб зон, как показано на рисунке 23.

3. 1 Контакт «металл-полупроводник» (диод Шоттки)

Допустим, металл и кремний приведены в контакт. Энергетические зоны стремятся изогнуться так, чтобы уровень Ферми выходил посередине запрещенной зоны. При

термодинамическом равновесии уровень Ферми одинаков во всех частях системы и представляет собой горизонтальную линию на диаграмме. Расстояние от уровня Ферми до уровня вакуума (когда электрон удален из кристалла и не испытывает кулоновского притяжения) называется работой выхода Φ (эВ). В металлах работа выхода является табличной величиной и она больше, чем в полупроводниках. Так, для металлов, часто используемых в контакте с полупроводниками $\Phi = 4,1\text{--}5,6$ эВ (таблица 9). В полупроводниках работа выхода зависит от уровня легирования материала, т. е. от концентрации примесных атомов и от типа примеси. Расстояние от дна зоны проводимости до уровня вакуума называется электронным сродством χ (эВ). Это табличная величина. Для определения Φ в полупроводниках вводится также потенциал ϕ_0 или расстояние от уровня Ферми до середины запрещенной зоны. Величина запрещенной зоны для каждого полупроводника индивидуальна и также занесена в таблицы. На границе металла с полупроводником существует энергетический барьер или контактная разность потенциалов ϕ_c (эВ). Он представляет собой высоту изгиба зон. Ширину изгиба зон (область обеднения) или область пространственного заряда (ОПЗ) характеризуют величиной L ($\sim 10^{-5}$ см). На рис. 23 представлены зонные диаграммы контакта металл-полупроводник для обоих типов проводимости последнего и для каждого случая формулы для расчета параметров полупроводника.

Таблица 9 – Величины работы выхода из основных металлов для контактов с полупроводниками, эВ

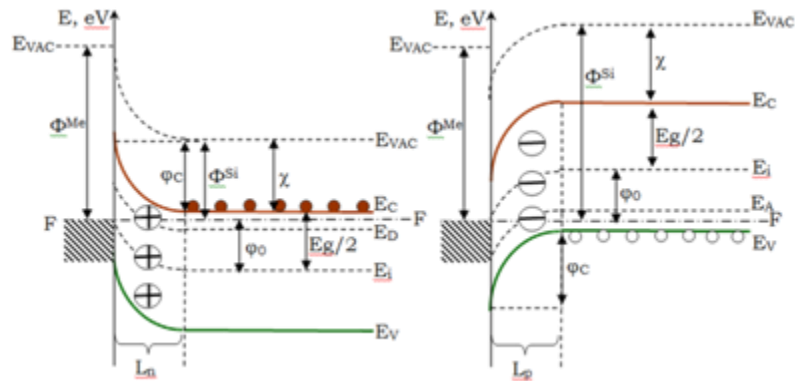
Mg	Al	Ni	Cu	Ag	Au	Pt
3,4	4,1	4,5	4,4	4,3	4,7	5,3

В этих формулах:

$kT = 0,026$ эВ – тепловая энергия при $T=300$ К, N_D , N_A – концентрации доноров и акцепторов, соответственно; измеряются в см^{-3} , U , V – внешнее напряжение на контакте, μ_n , μ_p – подвижности электронов и дырок (сведены в таблицу),

транспортная характеристика носителей заряда во внешних электромагнитных полях:

$$\mu = \frac{v}{E}, \quad \frac{cm^2}{B \times c}$$



$$\begin{aligned}\Phi^{Si} &= \chi + \frac{E_g}{2} - \varphi_0 \\ \varphi_0 &= kT \times \ln\left(\frac{N_D}{n_i}\right) \\ N_D &= \frac{1}{e\mu_n\rho} \\ \varphi_C &= \Phi^{Me} - \Phi^{Si} \\ L_n &= \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon(\varphi_C - U)}{eN_D}} \\ E_n &= \frac{eN_D L_n}{\varepsilon_0\varepsilon}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Phi^{Si} &= \chi + \frac{E_g}{2} + \varphi_0 \\ \varphi_0 &= kT \times \ln\left(\frac{N_A}{n_i}\right) \\ N_A &= \frac{1}{e\mu_p\rho} \\ \varphi_C &= \Phi^{Me} - \Phi^{Si} \\ L_p &= \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon(\varphi_C - U)}{eN_A}} \\ E_p &= \frac{eN_A L_p}{\varepsilon_0\varepsilon}\end{aligned}$$

Рисунок 23 – Зонные диаграммы контакта металл/кремний *n*-(слева) и *p*-типа (справа)

v – скорость носителей заряда (см/с), E – напряженность электрического поля (В/см), ρ – удельное сопротивление, Ом×см.

В задачах вводится маркировка полупроводниковых материалов:

КДБ-10 – кремний дырочный, легированный бором с удельным сопротивлением 10 Ом×см,

КЭФ-1 – кремний электронный, легированный фосфором, $\rho = 1$ Ом×см

ГЭС-1 – германий электронный, легированный сурьмой, $\rho = 1$ Ом×см

Энергетические уровни различных примесей в запрещенной зоне кремния. Уровни, расположенные ближе к разрешенным зонам создают электрически активную примесь (рис. 24). Уровни глубокие, находящиеся ближе к середине E_g являются паразитными ловушками, захватывающими носители обоих знаков и таким образом выводящие их из процесса переноса заряда вдоль кристалла.

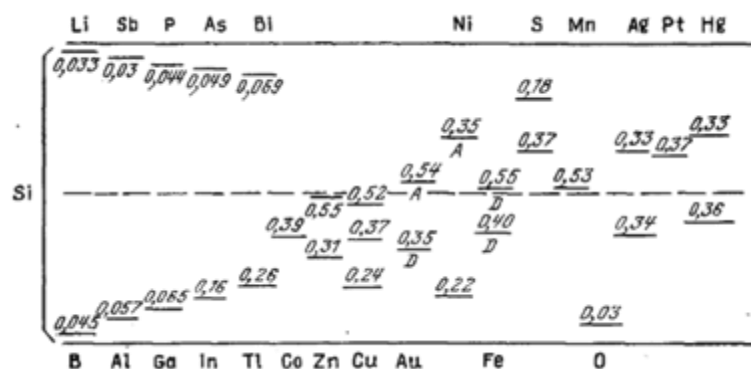


Рисунок 24 – Расположение энергетических уровней примесей в кремнии

3.2 Контакт полупроводник-электролит

Раствор является окислительно-восстановительной системой с точки зрения электрохимии, в которой имеет смысл понятие плотности состояний, отображаемой двумя гауссовыми кривыми D_{red} и D_{ox} , в точке пересечения которых

устанавливается значение электрохимического потенциала (аналог уровня Ферми в полупроводнике).

$$D_{red} \approx C_{red} \times \exp \left[- \left(d_{red} \frac{E - E_{red}}{kT} \right)^{\lambda_{red}} \right]$$

$$D_{ox} \approx C_{ox} \times \exp \left[- \left(d_{ox} \frac{E - E_{ox}}{kT} \right)^{\lambda_{ox}} \right]$$

$$F_{redox} = \frac{E_{red} + E_{ox}}{2} + kT \ln \frac{C_{red}}{C_{ox}}$$

$$\lambda_{red} = \lambda_{ox} = 2$$

Здесь C_{red} и C_{ox} – максимальные значения функций плотности состояний, d_{red} и d_{ox} – параметры, описывающие ширину этих кривых, E_{red} и E_{ox} – положение пиков по энергетической шкале. На рис. 25 приведена зонная диаграмма контакта полупроводника с электролитом. Введены обозначения: О – энергетические уровни окислителя, В – энергетические уровни восстановителя, E_p – шкала энергий дырок, E_n – шкала энергий электронов, E_c – зона проводимости, E_v – валентная зона, E_g – запрещенная зона кремния, E_F – уровень Ферми.

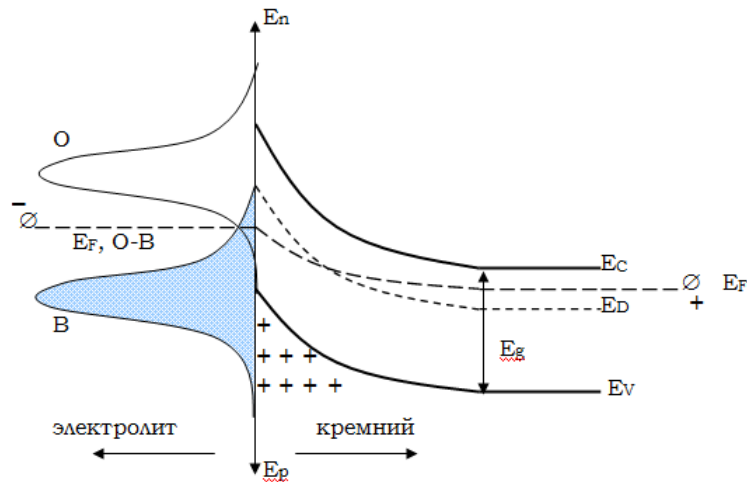


Рисунок 25 - Зонная диаграмма контакта полупроводник/электролит

3.3 *p-n* переход

Теперь рассмотрим *p-n* переход или контакт двух областей полупроводника с разным типом проводимости, но с одинаковой шириной запрещенной зоны (рис. 26). Обратите внимание, что при термодинамическом равновесии уровень Ферми одинаков во всех частях системы, также как на контакте Ме-полупроводник.

При этом формулы для энергетических характеристик меняются:

$$\varphi_C = \Phi^{p-si} - \Phi^{n-si} = kT \times \ln \left(\frac{N_A N_D}{n_i^2} \right) -$$

высота потенциального барьера, эВ.

Ширина областей пространственного заряда:

$$L_n = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon (\varphi_C - U)}{eN_D^2 \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right)}} \quad L_p = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon (\varphi_C - U)}{eN_A^2 \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right)}}$$

В области изгиба зон с каждой стороны контакта существует встроенное электрическое поле объемных ионов примеси, которое на расстоянии x от физической границы раздела *n*- и *p*-областей определяется согласно формулам:

$$E_n = \frac{eN_D L_n}{\varepsilon_0 \varepsilon} \left(1 - \frac{x}{L_n} \right) \quad E_p = \frac{eN_A L_p}{\varepsilon_0 \varepsilon} \left(1 - \frac{x}{L_p} \right)$$

Рассмотрим вольт-амперную характеристику (ВАХ) *p-n* перехода (рис. 26). Она состоит из прямой $I_{np}(U_{np})$ и обратной ($U_{обp}$) ветвей.

Уравнение ВАХ диода Шоттки и *p-n* перехода выглядит одинаково:

$$I = j_S \times S \left(e^{\frac{eU}{kT}} - 1 \right)$$

Здесь I (мА, мкА) – ток через переход при внешнем напряжении U (В), j_S – плотность тока насыщения или тока утечек, мА/см², S – площадь перехода (в задачах это известная величина).

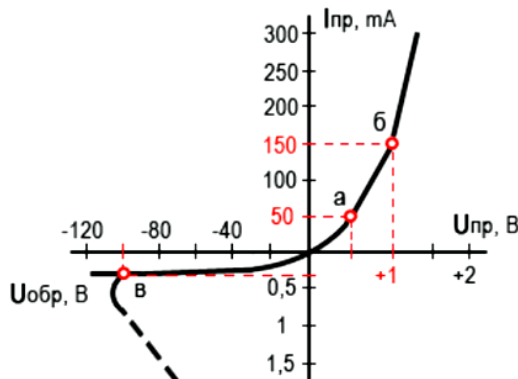


Рисунок 26 – Вольт-амперная характеристика диода

j_s неизвестно в этом уравнении, но ее можно записать через дырочную и электронную составляющие неосновных носителей заряда (ННЗ), проникающих через барьер, смещенный в обратном направлении (запорном):

$$j_s = j_n + j_p = \frac{eD_n n_p}{l_n} + \frac{eD_p p_n}{l_p}$$

Здесь $D_n = \mu_n \frac{kT}{e}$, $D_p = \mu_p \frac{kT}{e}$, $\frac{cm^2}{c}$ - коэффициенты диффузии электронов и дырок,

$l_n = \sqrt{D_n \tau}$, $l_p = \sqrt{D_p \tau}$ - диффузионные длины этих неосновных носителей заряда, см. τ - время жизни носителей заряда.

Концентрации неосновных носителей заряда (электронов в p -области и дырок в n -области):

$$n_p = n_n e^{-\frac{\varphi_C}{kT}} = N_D e^{-\frac{\varphi_C}{kT}} \quad p_n = p_p e^{-\frac{\varphi_C}{kT}} = N_A e^{-\frac{\varphi_C}{kT}}$$

При приложении к переходу внешнего напряжения энергетические зоны меняются в зависимости от его величины и знака. Прямое смещение осуществляется при подключении n -области к отрицательному полюсу источника питания, на p -область подается положительный потенциал. На зонной диаграмме клеммы присоединяются к уровню Ферми. При прямом смещении потенциальный барьер уменьшается (уменьшается контактная разность потенциалов φ_C) и

сокращаются области пространственного заряда L . Подключенный в обратном, запиорном направлении, барьер увеличивается, а область пространственного заряда расширяется (как показано на рисунках). Емкости перехода соответственно:

$$C_{бар} = \frac{\varepsilon_0 S}{L} \text{ для обратного включения}$$

$$C_{диф} = \frac{I\tau}{kT} \text{ для прямого включения}$$

Дифференциальное сопротивление базы может быть найдено из соотношения:

$$r_d = \frac{dU}{dI}$$

При прямом смещении высота потенциального барьера уменьшается на величины приложенного напряжения, ширина ОПЗ обеих областей также уменьшается. При подаче обратного напряжения на р-п переход и на диод Шоттки высота барьера увеличивается на величину этого напряжения и увеличивается ширина ОПЗ (рис. 27). Обратите внимание, что на зонных диаграммах подключение положительного и отрицательного полюсов выполняется к уровням Ферми соответствующих полупроводниковых областей.

Контрольные вопросы:

- 1 В чем отличие между металлами, полупроводниками и диэлектриками с точки зрения зонной теории? Изобразите зонную диаграмму для каждого материала
- 2 Зачем легируют полупроводники?
- 3 Как осуществляется получение свободных носителей в полупроводниках n - и p -типов проводимости? Поясните ответ с применением зонных диаграмм
- 4 Приведите алгоритм расчета параметров ВАХ p - n перехода
- 5 Изобразите зонные диаграммы p - n перехода в ТД-равновесии, а также с приложенным прямым и обратным напряжением. Объясните поведение энергетических зон в каждом случае

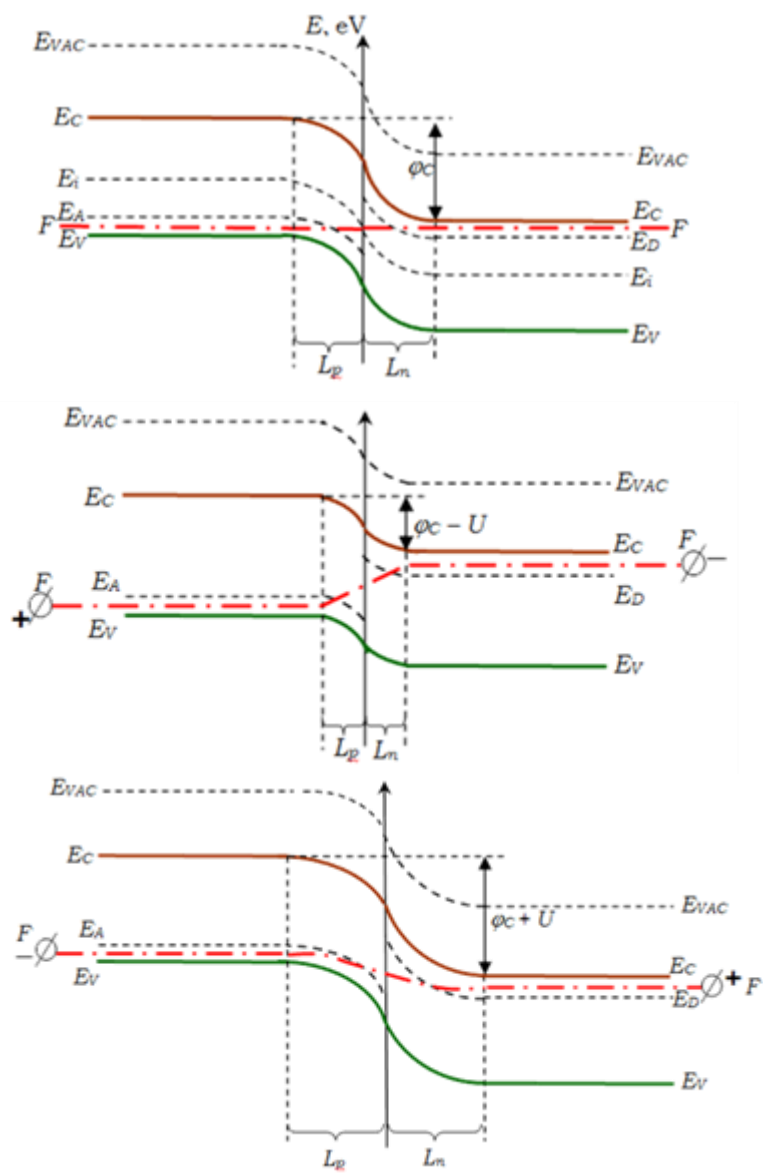


Рисунок 27 - p - n переход в ТД-равновесии, при прямом и обратном включении

Задания на семинар 3

Рекомендация: при решении этих задач в программах Excel, Mathcad или других баллы удваиваются. Будьте внимательны при действиях над единицами измерения!

Задача 3.1

Переход GaAs/Au

$N_D = 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Рассчитать максимальное электрическое поле в области пространственного заряда при внешнем напряжении $U = 0 \text{ В}$

$\Phi_{\text{Au}} = 4,7 \text{ эВ}$, $\chi = 4,07 \text{ эВ}$, $E_g = 1,43 \text{ эВ}$, $\mu = 8500 \text{ см}^2/(\text{Вс})$, $n_i = 1,1 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$, $\varepsilon = 10,9$

$E = ?$

$$\varphi_0 = kT \times \ln \left(\frac{N_D}{n_i} \right) = 0,026 \text{ эВ} \times \ln (9,09 \times 10^8) = 0,026 \text{ эВ} \times 20,63 = 0,536 \text{ эВ}$$

$$\Phi_{\text{GaAs}} = \chi + \frac{E_g}{2} - \varphi_0 = 4,07 \text{ эВ} + 0,715 \text{ эВ} - 0,536 \text{ эВ} = 4,249 \text{ эВ}$$

$$\varphi_K = \Phi_{\text{Au}} - \Phi_{\text{GaAs}} = 4,7 \text{ эВ} - 4,249 \text{ эВ} = 0,451 \text{ эВ}$$

$$L = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon(\varphi_K - U)}{eN_D}} = \sqrt{\frac{2 \times 8,85 \times 10^{-14} \frac{\Phi}{\text{см}} \times 10,9 \times (0,451 \text{ В} - 0 \text{ В})}{1,6 \times 10^{-19} \text{ Кл} \times 10^{16} \text{ см}^{-3}}} =$$

$$= \sqrt{\frac{8,7 \times 10^{-13}}{1,6 \times 10^{-3}}} = \sqrt{5,438 \times 10^{-10}} = 2,33 \times 10^{-5} \text{ см} = 0,23 \text{ мкм}$$

$$E = \frac{eN_D L}{\varepsilon_0 \varepsilon} = \frac{1,6 \times 10^{-19} \text{ Кл} \times 10^{16} \text{ см}^{-3} \times 2,33 \times 10^{-5} \text{ см}}{10,9 \times 8,85 \times 10^{-14} \frac{\Phi}{\text{см}}} =$$

$$\frac{3,728 \times 10^{-8}}{9,647 \times 10^{-13}} = 3,86 \times 10^4 \frac{\text{В}}{\text{см}}$$

$$\text{Ответ: } E = 3,86 \times 10^4 \frac{\text{В}}{\text{см}}$$

Задача 3.2

Диод n-Si/p-Si.

$N_D = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $N_A = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $T = 300 \text{ К}$, $\tau_n = \tau_p = 10^{-8} \text{ с}$, $S = 10^{-4} \text{ см}^2$, $U = -0,5 \text{ В}$, $\chi = 4,05 \text{ эВ}$, $E_g = 1,12 \text{ эВ}$, $\varepsilon = 11,9$, $n_i = 1,6 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $\mu_n = 1500 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$, $\mu_p = 600 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$. Рассчитать дифференциальное сопротивление и емкость

C – ? r_d – ?

При обратном смещении емкость перехода является барьерной емкостью:

$$D_n = \mu_n \frac{kT}{e} = 1500 \frac{\text{см}^2}{\text{В} \times \text{с}} \times \frac{4,14 \times 10^{-21} \text{ Дж}}{1,6 \times 10^{-19} \text{ Кл}} = 1500 \times 0,025875 = 38,8125 \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$$

$$D_p = \mu_p \frac{kT}{e} = 600 \frac{\text{см}^2}{\text{В} \times \text{с}} \times \frac{4,14 \times 10^{-21} \text{ Дж}}{1,6 \times 10^{-19} \text{ Кл}} = 600 \times 0,025875 = 15,525 \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$$

$$\frac{\text{см}^2}{\text{с}}$$

Диффузионные длины электронов и дырок соответственно:

$$L_n = \sqrt{D_n \tau} = 6,23 \times 10^{-4} \text{ см}, \quad L_p = \sqrt{D_p \tau} = 3,94 \times 10^{-4} \text{ см},$$

$$\varphi_K = kT \times \ln \left(\frac{N_D N_A}{n_i^2} \right) = 0,026 \text{ эВ} \times \ln \left(\frac{10^{18} \times 10^{16}}{(1,6 \times 10^{10})^2} \right) = 0,026 \text{ эВ} \times 31,3$$

$$= 0,814 \text{ эВ}$$

Концентрации ННЗ:

$$p_n = p_p e^{-\frac{\varphi_K}{kT}} = N_A e^{-\frac{\varphi_K}{kT}} = 10^{16} \text{ см}^{-3} \times e^{-\frac{0,814}{0,026}} = 10^{16} \text{ см}^{-3} \times e^{-31,31} = 10^{16} \text{ см}^{-3} \times 2,53 \times 10^{-14} = 253 \text{ см}^{-3}$$

$$n_p = n_n e^{-\frac{\varphi_K}{kT}} = N_D e^{-\frac{\varphi_K}{kT}} = 10^{18} \text{ см}^{-3} \times e^{-31,31} = 2,52 \times 10^4 \text{ см}^{-3}$$

$$j_s = \frac{e D_n n_p}{L_n} + \frac{e D_p p_n}{L_p} = \frac{1,6 \times 10^{-19} \times 38,8125 \times 2,52 \times 10^4}{6,23 \times 10^{-4}} +$$

$$+ \frac{1,6 \times 10^{-19} \times 15,525 \times 253}{3,94 \times 10^{-4}}, \quad \left[\frac{K_L \times \frac{\text{см}^2}{\text{с}} \times \text{см}^{-3}}{\text{см}} = \frac{K_L}{\text{с} \times \text{см}^2} = \frac{A}{\text{см}^2} \right] =$$

$$= 2,51 \times 10^{-10} + 1,6 \times 10^{-12} = 2,53 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2,$$

$$I(U = -0,5 \text{ В}) = j_s \times S \times \left(e^{\frac{eU}{kT}} - 1 \right) = 10^{-4} \text{ см}^2 \times (2,53 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2) \times (e^{-19,32} - 1) = -2,53 \times 10^{-14} \text{ А}$$

Ширина области обеднения (ОПЗ): $L =$

$$\sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon(\varphi_K - U)}{eN_D N_A}} (N_D + N_A) =$$

$$= \sqrt{\frac{2 \times 8,85 \times 10^{-14} \frac{\Phi}{\text{см}} \times (0,814 \text{ В} - (-0,5 \text{ В}))}{1,6 \times 10^{-19} \text{ Кл} \times 10^{18} \text{ см}^{-3} \times 10^{16} \text{ см}^{-3}}} (10^{18} \text{ см}^{-3} + 10^{16} \text{ см}^{-3}) =$$

$$= \sqrt{\frac{234903}{1,6 \times 10^{15}}} = 1,2 \times 10^{-5} \text{ см} = 0,12 \text{ мкм}$$

$$C_{\text{бар}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon S}{L} = \frac{8,85 \times 10^{-14} \frac{\Phi}{\text{см}} \times 11,9 \times 10^{-4} \text{ см}^2}{1,2 \times 10^{-5} \text{ см}} = 8,77 \times 10^{-12} \text{ Ф}$$

$$r_d = \frac{dU}{dI} = \frac{kT/e}{I} = \frac{4,14 \times 10^{-21} \text{ Дж} / 1,6 \times 10^{-19} \text{ Кл}}{-2,53 \times 10^{-14} \text{ А}}, [Дж = Кл \times В] =$$

$$= -1,02 \times 10^{12} \text{ Ом}$$

Вообще говоря, на обратном участке ВАХ r_d стремится к бесконечности, поскольку в идеальных диодах при обратном смещении ток не зависит от напряжения.

Ответ : $C_{\text{бар}} = 8,77 \text{ пФ}$, $r_d = \infty$

Решение в программе Excel представлено ниже.

ND,см ^{^-3}	NA,см ^{^-3}	T,K	τ(n)=τ(p),с	S,см ^{^2}	U,B	χ,эВ	
1,00E+18	1,00E+16	300	1,00E-08	1,00E-04	-0,50	4,05	
D(n),см ^{^2} /с	D(p),см ^{^2} /с	l(n),см	l(p),см	φ(k),эВ	n(p),см ^{^-3}	p(n),см ^{^-3}	
38,813	15,525	6,230E-04	3,940E-04	0,814	2,560E+04	256,0	
E _g эВ	ε	n _i ,см ^{^-3}	μ(n),см ^{^2} /(Вс)	μ(p),см ^{^2} /(Вс)	ε ₀ Ф/см	kT	e, Кл
1,12	11,9	1,60E+10	1500	600	8,85E-14	4,14E-21	1,60E-19
						0,026	
j(n),A/см ^{^2}	j(p),A/см ^{^2}	j(s),A/см ^{^2}	I _A	Ln, см	Lp, см	Сбар, Ф	r(d),Ом
2,552E-10	1,614E-12	2,568E-10	-2,568E-14	4,138E-07	4,138E-05	2,520E-12	1,95E+13

Домашнее задание 3

Примечание: эти задания предназначены в качестве индивидуальных для каждого студента. Преподаватель реализует индивидуально-личностный подход, подбирая задания по силам каждого и назначая баллы по своему усмотрению. При решении этих задач в программах также рекомендуется удваивать баллы. **Внимание!** В некоторых задачах есть лишние данные!

Задача 3.3

Диод Шоттки n-Ge (ГЭС-1)/Au

Рассчитать высоту потенциального барьера,

изобразить зонную диаграмму диода в ТД-равновесии

$\Phi_{Au} = 4,7$ эВ, $\mu_n = 3900$ см²/(Вс), $n_i = 2,5 \times 10^{13}$ см⁻³,

$\chi = 4,00$ эВ, $E_g = 0,66$ эВ, $\tau = 1,0 \times 10^{-3}$ с

Задача 3.4

Переход GaAs/Au

Рассчитать высоту потенциального барьера, изобразить зонную диаграмму диода в термодинамическом равновесии

$\Phi_{Au} = 4,7$ эВ, $\chi = 4,07$ эВ, $E_g = 1,43$ эВ, дебаевская длина 2250 мкм

$\mu = 8500$ см²/(Вс), $n_i = 1,1 \times 10^7$ см⁻³, $\epsilon = 10,9$, $N_D = 10^{16}$ см⁻³

Задача 3.5

Диод Шоттки n-Si/Pt

$N_D = 4,2 \times 10^{16}$ см⁻³, $\Phi_{Pt} = 5,3$ эВ, $\mu = 1500$ см²/(Вс), $n_i = 1,6 \times 10^{10}$ см⁻³,

$\chi = 4,05$ эВ, $E_g = 1,12$ эВ, $\epsilon = 11,9$. Чему равна ширина области обеднения при внешнем $U = -2$ В?

Задача 3.6

Переход GaAs/Au

$N_D = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\Phi_{Au} = 4,7 \text{ эВ}$, $\chi = 4,07 \text{ эВ}$, $E_g = 1,43 \text{ эВ}$, $\mu = 8500 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$,
 $n_i = 1,1 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$, $\varepsilon = 10,9$. Рассчитать максимальное электрическое поле
 в области пространственного заряда при внешнем напряжении $U = -100 \text{ В}$

Задача 3.7

Барьер n-Ge (1 Ом×см)/p-Ge (10 Ом×см)

$\mu_n = 3900 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$, $\mu_p = 1900 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$, $n_i = 2,5 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $\chi = 4,00 \text{ эВ}$, $E_g = 0,66 \text{ эВ}$, $\varepsilon = 16,0$. Рассчитать ширину областей пространственного заряда
 в электронном и дырочном германии

Задача 3.8

Переход n-Ge/p-Ge (2 Ом×см)

Рассчитать высоту потенциального барьера при внешнем $U = +0,15 \text{ В}$.

Нарисовать энергетическую диаграмму

$\mu_n = 3900 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$, $\mu_p = 1900 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$, $n_i = 2,5 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$,
 $\chi = 4,00 \text{ эВ}$, $E_g = 0,66 \text{ эВ}$, $\varepsilon = 16,0$

Задача 3.9

Переход n-Ge/p-Ge

Найти максимальное электрическое поле в равновесных условиях

$\rho_n = 1 \text{ Ом} \times \text{см}$, $\rho_p = 10 \text{ Ом} \times \text{см}$, $\mu_n = 3900 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$, $\mu_p = 1900 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$,
 $n_i = 2,5 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $\chi = 4,00 \text{ эВ}$, $E_g = 0,66 \text{ эВ}$, $\varepsilon = 16,0$

Задача 3.10

Контакт n-Si (КЭФ-1)/p-Si (КДБ-1)

Рассчитать величину электрического поля на расстоянии 0,2 мкм от границы
 раздела электронного и дырочного полупроводников. $U = +0,4 \text{ В}$, $\chi = 4,05 \text{ эВ}$,
 $\varepsilon = 11,9$, $n_i = 1,6 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $\mu_n = 1500 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$, $\mu_p = 600 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$

Задача 3.11

Переход n-Si (10^{14} см^{-3})/p-Si (10^{16} см^{-3}), площадь 1 мм². $\tau = 2,5 \times 10^{-3} \text{ с}$

$\mu_n = 1500 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$, $\mu_p = 600 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$, $n_i = 1,6 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $\chi = 4,05 \text{ эВ}$, $E_g = 1,12 \text{ эВ}$, $\varepsilon = 11,9$. Рассчитать величину тока при внешнем $U = +0,5 \text{ В}$

Задача 3.12

Контакт n-Si/p-Si

$U = -0,5 \text{ В}$, $N_D = 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $N_A = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\tau = 2,5 \times 10^{-3} \text{ с}$, $\chi = 4,05 \text{ эВ}$,
 $\varepsilon = 11,9$, $n_i = 1,6 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $\mu_n = 1500 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$, $\mu_p = 600 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$, $S = 1 \text{ мм}^2$

ЛЕКЦИЯ 4. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ КРИСТАЛЛА. ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ БЛОХА

Постановка задачи: Движение электронов в кристалле не одночастичная, а многочастичная задача, вследствие отталкивания между электронами и движением их в поле атомных остовов и внешнем поле. Состояние кристаллической решетки описывается уравнением Шредингера:

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

Здесь $\hat{H}$ – векторный дифференциальный оператор Гамильтона или гамильтониан кристалла:

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial}{\partial z}\vec{k}$$

$\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ – единичные орты. Φ – собственная волновая функция кристалла, E – собственные значения энергии кристалла. Φ зависит от координат всех электронов $\vec{r}_n$ и всех ядер $\vec{R}_N$:

$$\Phi = \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$$

В кристалле кремния, например, согласно Ч. Киттелю, в 1 см^3 содержится 5×10^{22} атомов. То есть, такая задача со многими неизвестными не может быть решена в общем виде. Однако, уравнение Шредингера удастся свести к более простому виду путем применения последовательных приближений.

В общем виде $\hat{H}$ включает 5 составляющих:

- 1) Оператор кинетической энергии электронов:

$$\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i \right)$$

Здесь $\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$ – оператор Лапласа или ∇^2 .

- 2) Оператор кинетической энергии ядер:

$$\sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_\alpha \right)$$

- 3) Потенциальная энергия попарного взаимодействия электронов:

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \text{кулоновский потенциал}$$

4) Потенциальная энергия попарного взаимодействия ядер:
 $V_0(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$

5) Потенциальная энергия взаимодействия электронов с ядрами:

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$$



Erwin Schrödinger
 1887-1961 (73 года)
 австрийский физик-теоретик, один из создателей квантовой механики.
 Нобелевская премия по физике 1933



William Rowan Hamilton 1805-1866
 (60 лет) ирландский математик, механик и физик-теоретик, один из создателей квантовой механики



Pierre-Simon de Laplace
 1749-1827 (77 лет)
 французский математик, механик, астроном и физик-теоретик

Теперь запишем полное уравнение Шредингера для кристалла Φ :

$$\left\{ \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i \right) + \sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_\alpha \right) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + V_0(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \right\} \Phi = E\Phi$$

4.1 Адиабатическое приближение Борна-Оппенгеймера

Скорости электронов намного превосходят скорости ядер, т. к. массы ядер намного больше массы электронов. При каждом изменении положения ядер положение электронов устанавливается практически мгновенно. При изучении движения ядер рассматривается среднее пространственное распределение электронов. Грубо: ядра покоятся в узлах кристаллической решетки. Тогда координаты ядер $R_1, \dots, R_N$ – не переменные, а параметры $R\alpha = R\alpha_0$. Кинетическая энергия ядер обращается в ноль, а энергия взаимодействия V_0 принимает постоянное значение. Ее тоже можно обнулить соответствующим выбором начала отсчета. Теперь уравнение Шредингера для электронов в поле покоящихся ядер:

$$\left\{ \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i \right) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \right\} \Psi_e = E_e \Psi_e$$

Здесь Ψ_e – собственная волновая функции электрона (функция Блоха) и E_e – ее собственные значения. Далее используется валентная аппроксимация.



Max Born 1882-1970 (87 лет) – немецкий математик и физик-теоретик. Один из создателей квантовой механики. Нобелевская премия по физике 1954



Robert Oppenheimer 1904-1967 (63 года) – американский физик-теоретик, ядерщик, ученик Борна, член Академии наук США

4.2 Валентная аппроксимация

Предполагается, что все электроны, кроме валентных, образуют с ядром остов. Уравнение Шредингера записывается только для валентных электронов, движущихся в потенциальном поле фиксированных ионов. Но мы по-прежнему имеем дело с задачей многих частиц и уравнение не может быть решено в общем виде.

4.3 Одноэлектронное приближение. Метод Хартри-Фока

Энергия попарного взаимодействия электронов заменяется энергией взаимодействия каждого электрона с усредненным полем всех остальных электронов. Потенциальная энергия i -электрона в этом поле Ω_i . Она зависит от движения данного электрона и движения всех остальных электронов. U – самосогласованное поле. То есть, движение каждого электрона не только зависит от потенциального поля, но и само оказывает влияние на это поле. Тогда можно перейти от двойной суммы к сумме, в которой каждое слагаемое зависит от координат одного электрона:

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \rightarrow \sum_i \Omega_i(r_i)$$

где $\Omega_i(r_i)$ – потенциальная энергия i -электрона в поле всех остальных электронов.

Потенциальная энергия взаимодействия электронов с ядрами может быть представлена в виде суммы:

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \rightarrow \sum_i U_i(r_i)$$

$U_i(r_i)$ – потенциальная энергия i -го электрона в поле всех ядер. Теперь уравнение Шредингера:

$$\sum_i \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i + \Omega_i(r_i) + U_i(r_i) \right\} \Psi_e = E_e \Psi_e$$

Или:

$$\hat{H} \Psi_e = \left(\sum_i \hat{H}_i \right) \Psi_e = E_e \Psi_e$$



Douglas Rayner Hartree
1897-1958 (60 лет) английский
физик, специалист по
квантовой и атомной физике



Владимир Александрович Фок
1898-1974 (76 лет) –
советский физик-теоретик,
академик АН СССР

где $\widehat{H}_i$ - гамильтониан i -го электрона:

$$\widehat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i + \Omega_i(r_i) + U_i(r_i)$$

Электроны не взаимодействуют, а полная энергия системы частиц равна сумме энергий отдельных электронов.

Функция Блоха – стационарная волновая функция электрона в периодическом поле кристалла, зависит от волнового вектора $\vec{k}$:

$$\Psi_e(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} U(\vec{r})$$

Здесь $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ - плоская волна, бегущая в направлении $\vec{r}$ и промодулированная по амплитуде периодическим потенциалом решетки $U(\vec{r})$



Felix Bloch
1897-1958 (60 лет)
швейцарский физик.
Нобелевская премия
по физике 1952

Контрольные вопросы:

- 1 Запишите уравнение Шредингера для кристалла в общем виде и объясните, почему оно является нерешаемым
- 2 Какие меры нужно предпринять, чтобы свести это уравнение к решаемому виду?
- 3 Что представляет собой волна Блоха?
- 4 Что такое самосогласованное поле?

ЛЕКЦИЯ 5. ЭЛЕМЕНТЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ. СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ. ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ И ЭЛЕКТРОНОВ НА КРИСТАЛЛАХ

Все материалы имеют атомную структуру. В кристаллических веществах атомы располагаются в определенном порядке и формируют т. наз. кристаллическую решетку (рис. 28). Наименьшей ее структурной единицей является элементарная ячейка, имеющая в общем случае форму параллелепипеда. Шесть величин полностью характеризуют любую ячейку: три ребра a , b , c и три угла α , β , γ между ними.

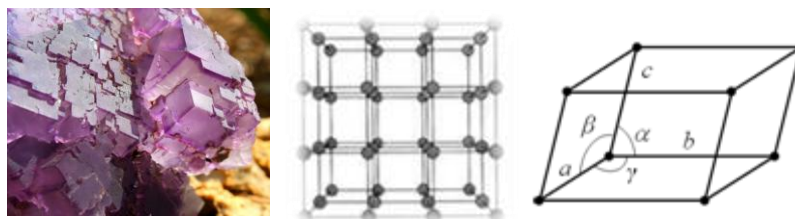


Рисунок 28 – Кристаллическая решетка (а) и элементарная ячейка (б)

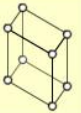
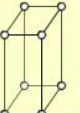
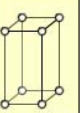
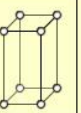
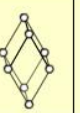
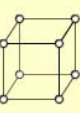
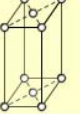
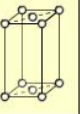
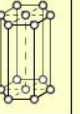
Элементарные ячейки относят к одному из 14 видов ячеек Браве (таблица 10), которые представляют семь сингоний (классов симметрии): кубическая, гексагональная, тригональная, тетрагональная, триклинная, моноклинная и ромбическая. Кристаллическая решетка может быть построена переносом элементарной ячейки во всех или выбранных направлениях. Такой перенос называется трансляцией и описывается вектором трансляции:

$$\vec{T} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 + p\vec{a}_3$$

где $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ и $\vec{a}_3$ – элементарные вектора трансляции по осям. В случае кубической ячейки модуль a является ребром куба и называется постоянной кристаллической решетки.

Для описания кристаллической решетки (узлов, направлений и плоскостей) применяют специальные координаты – индексы Миллера (рис. 29-30). Определение

Таблица 10 – 14 типов элементарных ячеек Бравэ

Сингония Тип решетки	Три- клинная	Моно- клинная	Ромби- ческая	Тетра- гональная	Триго- нальная (ромбозд- рическая)	Гексаго- нальная	Куби- ческая
Примитивный							
Базоцентри- рованный							
Объемноцен- трированный							
Гранецентри- рованный							

индексов плоскости атомов:

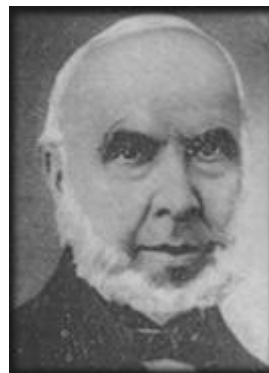
- 1) Выбрать начало координат и направить оси в пространстве
- 2) Выразить отрезки А, В и С (в осевых единицах), которые плоскость отсекает по осям
- 3) Записать обратные величины $\frac{1}{A}$, $\frac{1}{B}$ и $\frac{1}{C}$. Привести их к общему знаменателю D

4) Теперь можно записать индексы Миллера (mnp) выбранной плоскости атомов:

$$\frac{D}{A} = m, \quad \frac{D}{B} = n, \quad \frac{D}{C} = p$$



Auguste Bravais 1811-1863
(52 года) французский физик и математик, один из основоположников кристаллографии, морской офицер-геодезист, метеоролог, член Парижской академии наук



William Hallowes Miller
1801-1880 (79 лет) – валлийский минералог, один из основоположников кристаллографии, член Британского Королевского общества

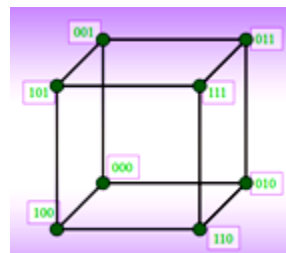
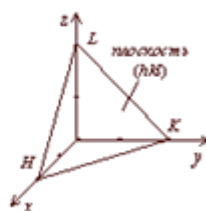
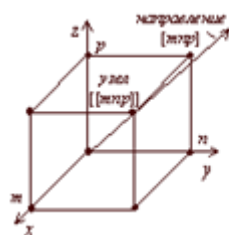


Рисунок 29 – Индексы Миллера узлов, направления и плоскости

Кроме элементарных или примитивных ячеек есть и вложенные одна в другую ячейки, образующие сверхрешетки и ячейки специального вида, структуру которых имеют многие минералы.

Расстояния между атомами в кристаллах составляют порядка 3-5 Å. Измерения таких расстояний возможно с помощью дифракционных методик и использовании коротковолновых излучений – рентгеновского, электронного

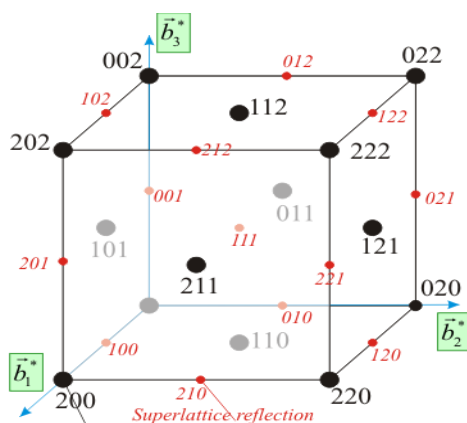


Рисунок 30 – Пример индексирования атомов в сверхрешетках с гранецентрированной кубической структурой

пучка, ионов и нейтронов. Так, для рентгеновского излучения трубки с медным анодом длина волны $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$. Другими словами, кристаллическая структура является дифракционной решеткой для названных видов излучений. Например, для рентгеновских лучей с их малыми длинами волн поверхность любого тела является шероховатой. Вследствие того, что рентгеновские лучи практически не могут преломляться, но способны проникать внутрь любого тела, обычное зеркальное отражение этих лучей невозможно – они могут испытывать только диффузное рассеяние.

5.1 Обратная решетка

Условия дифракции интерпретируются в терминах обратной решетки. Она является Фурье-образом прямой, т. е. реальной решетки. Вектор трансляции в ней выглядит следующим образом:

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$$

где $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ и $\vec{b}_3$ – элементарные вектора трансляции в обратном пространстве. Эти вектора связаны с векторами реальной решетки:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{[\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]}{\vec{a}_1 [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]}$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{[\vec{a}_3 \times \vec{a}_1]}{\vec{a}_2 [\vec{a}_3 \times \vec{a}_1]}$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{[\vec{a}_1 \times \vec{a}_2]}{\vec{a}_3 [\vec{a}_1 \times \vec{a}_2]}$$

Смешанное произведение векторов в знаменателе дроби представляет собой объем элементарной ячейки.

Вектор обратной решетки $\vec{G}$ обладает следующими свойствами:

- он перпендикулярен семейству плоскостей прямой решетки с индексами Миллера $\{hkl\}$;
- его длина обратно пропорциональна расстоянию между этими плоскостями.

Другими словами, каждую систему плоскостей можно полностью задать вектором обратной решетки $\vec{G}$ который перпендикулярен плоскостям и равен по величине

$$G = \frac{2\pi}{d},$$

где d – межплоскостное расстояние. С другой стороны, обратная решетка состоит из множества векторов $\vec{k}$, таких что

$$e^{i\vec{T}\vec{k}} = 1$$

или

$$\vec{T}\vec{G} = 2\pi N$$

Здесь вектор $\vec{T}$ указывает положение узлов реальной кристаллической решетки, N – целое число, периоды обратной решетки строятся в единицах $1/\lambda$. Вектор $\vec{k}$ является волновым вектором, а его модуль – волновым числом. Таким образом, обратное пространство – это пространство волновых чисел

атомов кристаллической решетки. Индексы Миллера здесь известны как hkl . Это координаты наименьшего вектора обратной решетки, перпендикулярного данной плоскости, в системе координат, заданной основными векторами обратной решетки. Определенные подобным образом индексы Миллера должны быть целыми числами, поскольку любой вектор обратной решетки представляет собой линейную комбинацию трех основных векторов, взятых с целыми коэффициентами.

По международному соглашению введены обозначения:

(hkl) – плоскость

$\{hkl\}$ – семейство плоскостей, например: (111) , (222) , (333)

$[hkl]$ – направление

$[[hkl]]$ – узел (вершина элементарной ячейки)

5.2 Сфера Эвальда. Условия Лауэ. Уравнение Вульфа-Брэггов

Рассмотрим условие дифракции рентгеновского излучения на цепочке атомов (рис. 31). Пусть расстояние между атомами a , волновой вектор падающей волны k перпендикулярен линии атомов, волновой вектор k составляет угол θ с линией атомов. Разность хода волн Δ , рассеянных двумя соседними атомами $\Delta = a \times \cos \theta = n\lambda$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Здесь λ – длина волны рентгеновского излучения.

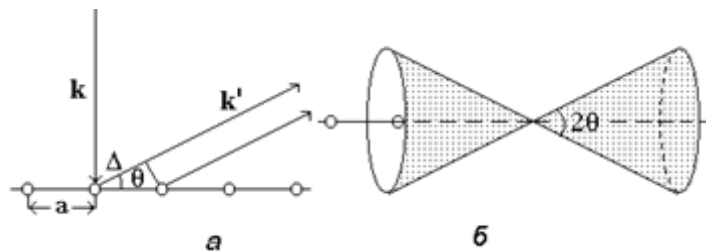


Рисунок 31 – Дифракция излучения на атомной цепочке при нормальном падении (а), индикатриса рассеяния рентгеновского излучения одиночным атомом (б)

Отложим волновой вектор $\vec{k}_0$ падающей на кристалл волны, так что его конец совпадет с узлом $[[000]]$ обратной решетки. Поскольку частота и скорость рассеянной и падающей волны совпадают, вектор рассеянной волны $\vec{k}_1$ будет иметь ту же длину, что и $\vec{k}_0$, но неопределенное направление, тогда его удобно изобразить в виде сферы Эвальда с центром в начале вектора $\vec{k}_0$ (рис. 32). Начало и конец вектора рассеяния тогда будет соответственно концом вектора $\vec{k}_0$ и концом вектора $\vec{k}_1$. Теперь надо узнать, совпадает ли один из возможных векторов $\vec{G}$ с одним из узлов обратной решетки.

Для этого следует совместить начальный узел обратной решетки с началом вектора рассеяния $\vec{G}$ и посмотреть, попал ли один из узлов на сферу Эвальда. Совпадение сферы Эвальда с одним из узлов наблюдается не под любыми углами падения излучения на кристаллическую решетку.

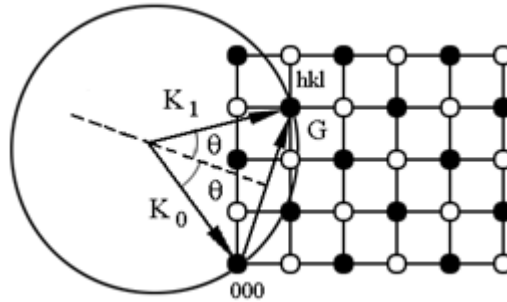


Рисунок 32 – Построение сферы Эвальда

Условия дифракционных максимумов являются условиями Лауэ:

$$\left. \begin{aligned} \vec{b}_1 \vec{G} &= \vec{b}_1 (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h \lambda \\ \vec{b}_2 \vec{G} &= \vec{b}_2 (\cos \beta - \cos \beta_0) = k \lambda \\ \vec{b}_3 \vec{G} &= \vec{b}_3 (\cos \gamma - \cos \gamma_0) = l \lambda \end{aligned} \right\}$$

где $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ - углы между осями X, Y, Z и направлением первичного пучка; α, β, γ - углы между осями X,Y,Z и направлением дифрагированного пучка.



Лауэграмма минерала берилла

Paul Peter Ewald 1888-1985 (97 лет) немецкий, затем американский физик, один из основоположников рентгенографии. Во время Второй мировой войны эмигрировал в Англию, затем в США

Max Theodor Felix von Laue 1879-1960 (81 год) – немецкий физик, ученик Макса Планка, лауреат Нобелевской премии по физике 1914 (за открытие дифракции X-гау на кристаллах). Любитель больших скоростей, он разбился в авткатастрофе, сбив мотоциклиста, который тоже погиб

Из рис. 32 также видно, что $|\vec{G}| = |\vec{k}_0| \times 2\sin\theta$ Здесь θ – угол скольжения рентгеновских лучей. Учитывая, что

$$G = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad \text{и} \quad k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$$

получаем уравнение Вульфа-Брэггов:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

Здесь d – межплоскостное расстояние (рис. 33), а $\Delta = d\sin\theta$ – разность хода двух волн. Из рис. 33, б видно, что d

уменьшается с увеличением угла дифракции θ и обычно составляет 0,8–3 Å.



Wilhelm Conrad Röntgen
1845-1923 (77 лет)

Первый в истории лауреат Нобелевской премии по физике (1901, «за открытие замечательных лучей»).

Был женат, но не имел собственных детей. Умер в одиночестве. Хотел эмигрировать в США. Когда правительство Германии во время Первой мировой войны обратилось к населению с просьбой помочь деньгами, Рентген отдал все, включая Нобелевскую премию

William Henry Bragg

1862-1942 (79 лет) и его сын
William Lawrence Bragg 1890-1971 (81 год). Лауреаты

Нобелевской премии по физике 1915 ("for their services in the analysis of crystal structure by means of X-rays"). Сын в 5 лет сломал руку. Отец применил для диагностики недавно открытые рентгеновские лучи.

Впоследствии оба развивали метод рентгеновской дифракции в университетах Лондона. Брэгг младший всю жизнь увлекался садоводством и даже подрабатывал садовником

Рентгеновская дифракционная картина получается при сканировании детектором отражений от образца в полупространство при взаимном встречном движении трубки и детектора с одинаковой скоростью. Образец закреплен горизонтально в держателе на гониометре (устройство для измерения углов). Тогда угол между трубкой и детектором будет $(\theta+\theta)$ – съемка по методу Брэгга-Брентано (рис. 35). Каждый брэгговский рефлекс имеет собственные индексы hkl . Каждое вещество имеет индивидуальный набор пиков, как

отпечатки пальцев (дактилоскопия). Идентифицировать вещества можно по базе данных. Каждому веществу соответствует своя карточка, которая представляет собой штрих-диаграмму (рис. 36). Результатом сканирования пространства отражений будут дифракционные картины вида рис. 37. На них можно накладывать штрих-диаграммы базы

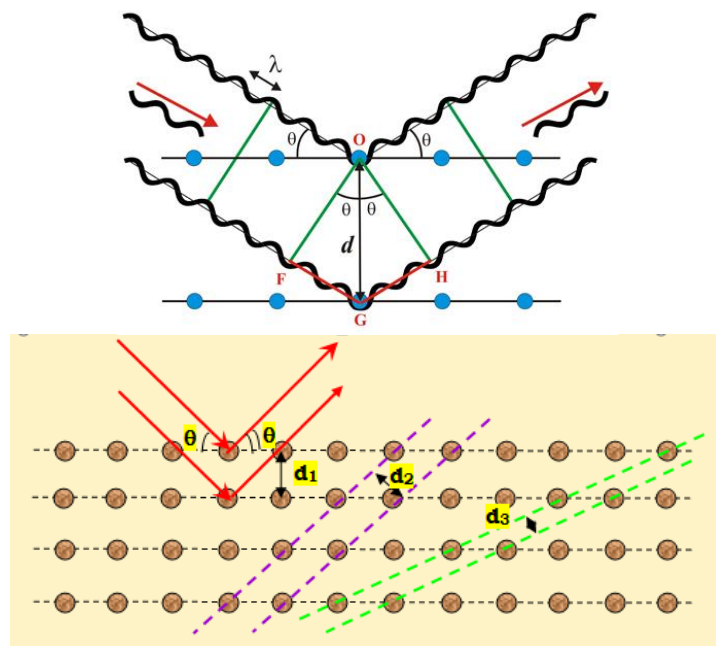


Рисунок 34 – Дифракция рентгеновских волн на кристаллической решетке

данных в программе EVA (в случае дифрактометра D8 ADVANCE). Таким образом, фазовая расшифровка пробы представляет собой суперпозицию штрих-диаграмм веществ, из которых состоит исследуемый образец (рис. 37). Структурная расшифровка подразумевает как минимум расчет параметров ячейки и определение размеров кристаллитов. Для кубической решетки вычисление постоянной элементарной ячейки сводится к расчету межплоскостных расстояний d_{hkl} , а затем по ним



Рисунок 35 – Схема съемки рентгеновской дифрактограммы и вид дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия)

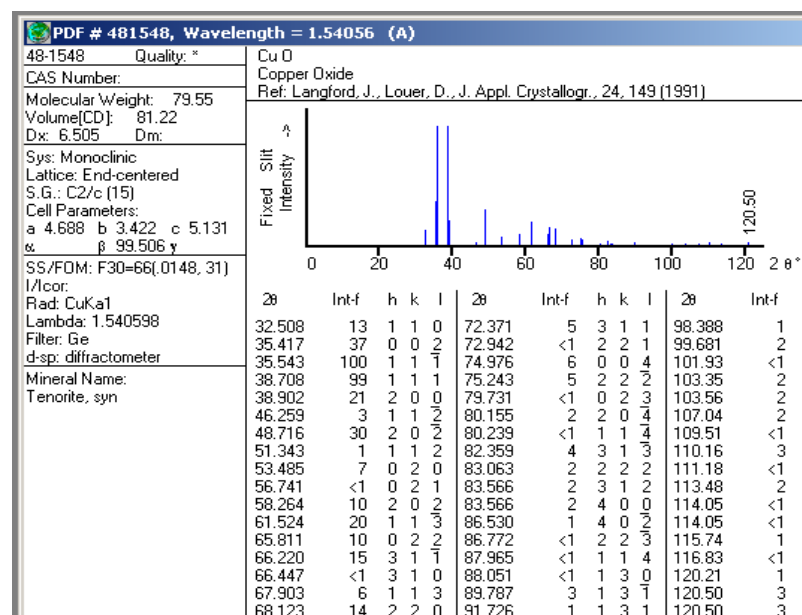


Рисунок 36 – Карточка CuO базы данных

определяют соответствующие a и берут их среднее значение:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

В случае кристаллов некубической сингонии расчет параметров ячейки выполняется по формулам (таблица 11).

5.3 Оценка размеров кристаллитов. Формула Шеррера

Формула Шеррера корректно работает для оценки размеров кристаллитов до 100 нм:

$$L = \frac{k\lambda}{\Delta\theta \times \cos\theta}$$

где L – размер кристаллитов, $\Delta\theta$ – полная ширина рефлекса на

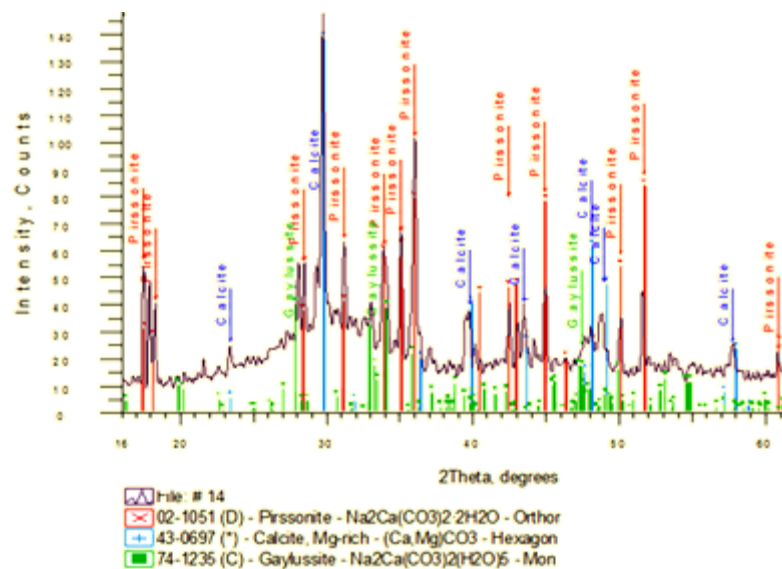


Рисунок 37 – Пример расшифровки фазового состава образца

Таблица 11 – Квадратичные формы для расчета параметров ячеек

Кубическая:	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Тетрагональная:	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ромбическая:	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Гексагональная:	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Тригональная (ромбоэдрическая):	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \left\{ \frac{(1 + \cos \alpha) \left[(h^2 + k^2 + l^2) - \left(1 - \frac{\tan^2 \alpha}{2} \right) (hk + kl + lh) \right]}{1 + \cos \alpha - 2 \cos^2 \alpha} \right\}$
Моноклинная:	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \left(\frac{h^2}{\sin^2 \beta} \right) + \frac{k^2}{b^2} + \frac{1}{c^2} \left(\frac{l^2}{\sin^2 \beta} \right) - \frac{2hl \sin \beta}{c a \sin^2 \beta}$
Триклинная:	формула слишком сложна

его полувысоте (рис. 38), в формулу подставляется в радианах (!), λ - длина волны рентгеновского излучения, θ - угол дифракции (положение рассчитываемого пика), $k = 0,94$ – постоянная для кубической решетки. При оценке размеров кристаллитов для кубических материалов отклонение от истинного значения около 10 %.

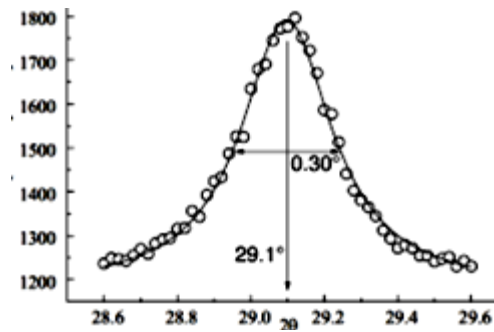


Рисунок 38 – Анализ брэгговского рефлекса при расчете размера кристаллитов



Paul Scherrer
1890-1969 (79 лет)
швейцарский физик.
Совместно с П. Дебаем разработал метод порошковой дифракции. Принял участие в основании ЦЕРНа. Два швейцарских ядерных института объединились в 1988 и стали носить его имя

5.4 Сканирующая электронная микроскопия. Определение параметров кристаллической ячейки по картинам электронной дифракции

Электронный микроскоп (ЭМ) — прибор, позволяющий получать изображение объектов с максимальным увеличением до 10^6 раз, благодаря использованию, в отличие от оптического микроскопа, вместо светового потока пучка электронов с энергиями от 200 В до 1 МВ в просвечивающих ЭМ высокого разрешения. Принцип формирования изображения заключается в дуализме природы пучка электронов, который перемещается под действием электромагнитных линз и проявляет как

волновые свойства, так и поведение дискретных частиц. Длина волны пучка зависит только от энергии электронов. Чем выше энергия (или ускоряющая разность потенциалов, например, 60 кВ), тем меньше длина волны ($\lambda = 0,005$ нм). Как и световые, электронные микроскопы позволяют «видеть» (т. е. разрешать) объекты, находящиеся друг от друга на расстоянии порядка $\lambda/2$. В электронном микроскопе источником электронов служит раскаленная вольфрамовая спираль. Испускаемые электроны ускоряются полем в несколько десятков тысяч вольт. Роль фокусирующей системы играют электростатические и магнитные поля (т. наз. электромагнитные линзы). И в оптическом и в электронном микроскопе изображение формируется в соответствии с законами геометрической оптики. Однако в отличие от прямолинейно распространяющегося света пучок электронов движется по спирали под действием силы Лоренца. Траектория движения электрона резко изменится, если он столкнется с газообразной частицей. Поэтому электронный тракт откачивается до остаточного давления $10^{-7} - 10^{-8}$ атм. и пространство внутри микроскопа находится в условиях глубокого вакуума. Электронно-микроскопическое изображение невидимо для человеческого глаза и поэтому его надо визуализировать, для чего его подают на экраны, покрытые светящимися составами. Наиболее часто применяют растровые или сканирующие (СЭМ) микроскопы с очень тонким пучком электронов. Такой пучок с помощью электромагнитных полей отклоняется последовательно (“по строчкам”) и обегает все точки объекта, формируя изображение поверхности. Однако такое изображение создается не электронным пучком, который падает на исследуемый образец, а т. наз. вторичными электронами. Они выбиваются из образца электронным лучом, улавливаются и преобразуются в электронный сигнал, который усиливается и создает изображение на экране монитора.

Для исследования кристаллографической структуры образцов возможно получение картин электронной дифракции с помощью ЭМ.

Основная формула электронографии

$$Rd = L\lambda$$

Здесь R – расстояние между центральным пятном и другими дифракционными пятнами (монокристаллы) и кольцами (поликристаллы), d – значения межплоскостных расстояний, оцениваемое из этой формулы, L – дифракционная длина прибора или расстояние между образцом и фотопластинкой, λ – длина волны электронов при данной ускоряющей разности потенциалов U , которая может быть найдена из формулы:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}}$$

Здесь m и e – масса и заряд электрона, h – постоянная Планка. Схематически получение картины электронной дифракции с помощью электронного микроскопа изображено на рис. 39. В паспорте современных электронных микроскопов указан параметр λL , который может принимать несколько значений (таблица 12).

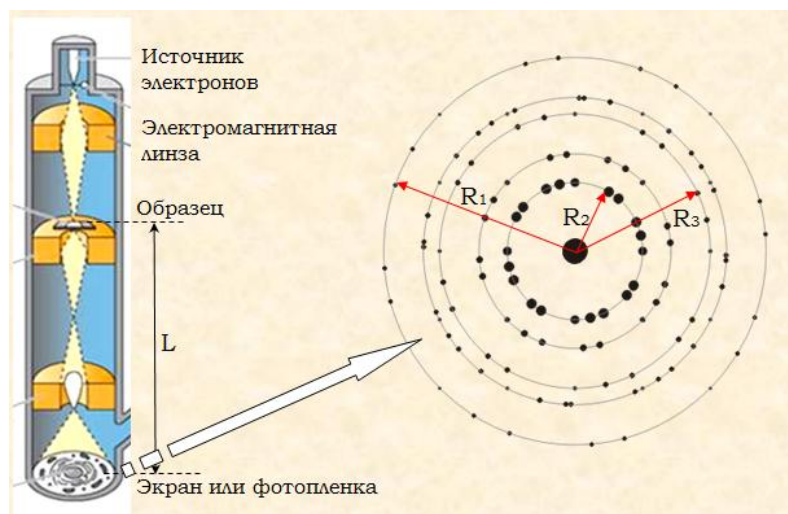


Рисунок 39 – Принципиальная схема электронного микроскопа и картина дифракции электронов

В настоящее время широко применяется метод выделенной области электронной дифракции (selected area

Таблица 12 – Параметры ПЭМ Philips EM 430T, работающего при 250 кВ

Длина камеры, мм	λL , (нм×мм)	Длина камеры, мм	λL , (нм×мм)
270	0,493	1650	3,450
350	0,664	2200	4,630
500	0,986	2900	6,130
700	1,414	3600	7,630
950	1,950	5000	10,630
1200	2,490	6300	13,410

electron diffraction – SAED). Поскольку образцы ПЭМ обычно имеют толщину ~ 100 нм, а электроны обычно имеют энергию 100-400 кВ, они легко проходят через образец SAED называется «выделенной», потому что пользователь может легко выбрать, из какой части образца получить дифракционную картину. Тонкая полоска металла (рис. 40) блокирует луч. Она содержит несколько отверстий различного размера и может быть перемещена пользователем. Эффект заключается в блокировке всего электронного пучка, за исключением небольшой доли, проходящей через одно из отверстий; перемещая отверстие диафрагмы в участок образца, который пользователь хочет изучить, эта конкретная область выбирается по диафрагме, и только этот участок будет давать дифракционную картину на экране. Это важно, например, в поликристаллических образцах. Такие возможности есть практически у всех производителей ПЭМВР-установок: Zeiss, FEI/Philips, JEOL, Hitachi. Картины электронной дифракции, получаемые от монокристаллов содержат одиночные симметричные рефлексы, то же можно сказать о текстурах. От поликристаллов регистрируются кольца. Структура аморфных материалов представлена размытым гало (рис. 41).

После расчета межплоскостных расстояний по измерениям отрезков R_i для каждого рефлекса, оценка параметров решетки производится точно также, как в методике расчета рентгенограмм. Для определения параметра кубической решетки достаточно провести расчет для трех рефлексов электронной или рентгеновской дифракции ввиду высокой симметрии структуры. Алгоритм расчета будет рассмотрен на семинаре. После расчета межплоскостных расстояний по

измерениям отрезков R_i для каждого рефлекса, оценка параметров решетки производится точно также, как в методике расчета рентгенограмм. Для определения параметра кубической решетки достаточно провести расчет для трех рефлексов электронной или рентгеновской дифракции ввиду высокой симметрии структуры. Алгоритм расчета будет рассмотрен на семинаре.

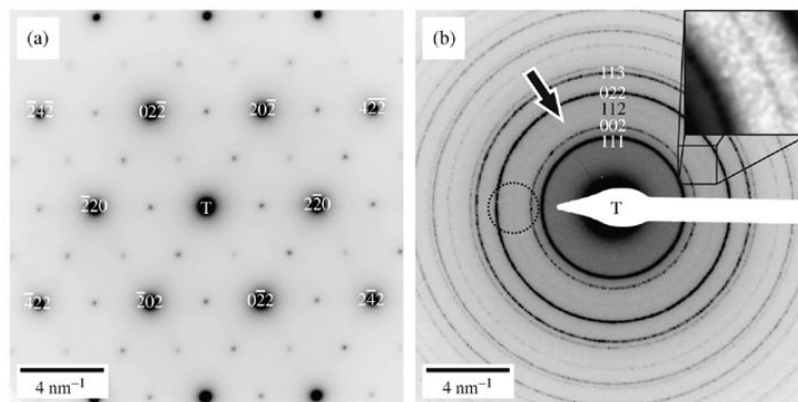


Рисунок 40 – SAED изображение одного зерна образца стабилизированного иттрием циркония вдоль направления $[111]$ 143 мм $\times$ 70 мм (600 $\times$ 600 DPI)

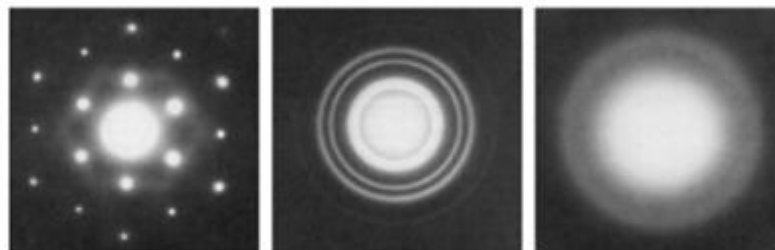


Рисунок 41 – Картины электронной дифракции, полученные от Al-монокристалла, поликристалла Al и аморфного углерода, соответственно

Контрольные вопросы:

- 1 Что такое индексы Миллера?
- 2 Как перейти из прямого пространства в обратное?
- 3 Выполните построение сферы Эвальда
- 4 Выведите уравнение Вульфа-Брэггов
- 5 Как определить параметр ячейки кубического кристалла по рентгеновской дифрактограмме?
- 6 Как определить параметр ячейки кубического кристалла по картине электронной дифракции?
- 7 Оцените размер кристаллитов по заданной рентгеновской дифрактограмме

Задания на семинар 5

Рекомендация. Задачи этого типа требуют решения в программах Excel и Mathcad! Соответственно, баллы за их решение удваиваются. На этом семинаре применяется проектно-ориентированный подход (группы 1 и 2 одновременно, разные задания). Точность расчетов межплоскостных значений d и параметра a до четвертого знака после запятой! При расчетах электронограмм вводится поправка на искажение реальных размеров электронограммы при переводе с пленки на цифровой носитель. Необходимо применять поправочный коэффициент!

Задача 5.1 (делает группа студентов № 1)

Рассчитайте постоянную ОЦК-ячейки образца железной фольги по измеренной дифрактограмме. Использована трубка с медным анодом $\text{CuK}\alpha 1 = 1.5406 \text{ \AA}$. Заполните таблицу
Алгоритм расчета следующий:

(hkl)	2θ , градусы	d , $\text{\AA}$	a , $\text{\AA}$
(110)	44,66	...	...
(200)	65,10	...	...
(211)	82,34	...	...
(220)	99,04	...	...

- 1) По формуле Вульфа-Брэггов рассчитать межплоскостные расстояния, соответствующие каждому рефлексу с индексами Миллера (hkl):

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

- 2) Постоянная решетки определяется по формуле: $a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$
- 3) Вычислить среднее значение:

$$a_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n}$$

- 4) Найти табличное значение из Википедии: $a_{wiki} = 2.866 \text{ \AA}$
 5) Определить абсолютную погрешность вычислений: $\Delta a = |a_{cp} - a_{wiki}|$

и относительную погрешность: $\varepsilon = \frac{\Delta a}{a_{cp}} 100\%$

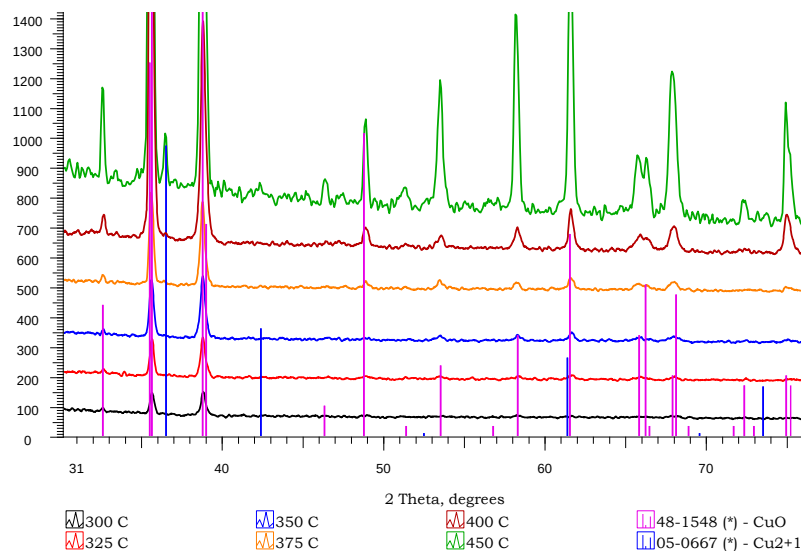
Задача 5.2 (делает группа студентов №2)

Рассчитайте постоянную ГЦК-ячейки медного порошка по измеренной дифрактограмме. Использована трубка с медным анодом $\text{CuK}\alpha 1 = 1.5406 \text{ \AA}$

(hkl)	2 θ , градусы	d, $\text{\AA}$	a, $\text{\AA}$
(111)	43.42	...	...
(200)	50.67	...	...
(220)	74.35	...	...
(311)	90.24	...	...
(222)	95.83	...	...
(400)	117.78	...	...

Задача 5.3 – для всех

В таблице приведены значения для рефлексов 6 образцов пленок CuO на стеклянных подложках в зависимости от температуры синтеза. В скобках указаны значения индексов Миллера. Оценить размеры кристаллитов каждого из 6 образцов (отмечены цветом), усреднить и построить



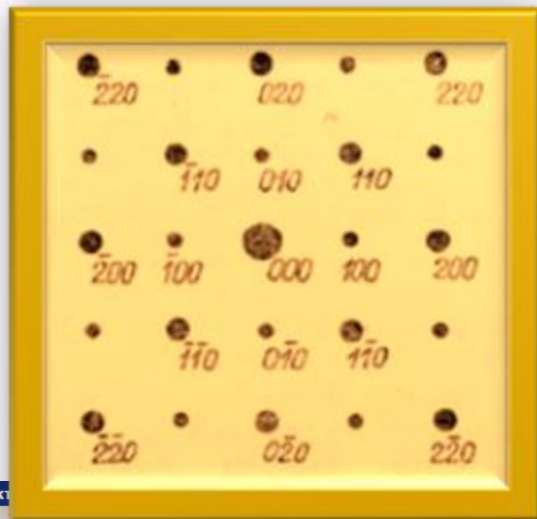
Т (hkl)	2 θ, градусы	Δθ, градусы
300C (110)	32.50	0.225
300C (202)	58.23	0.48
325C (110)	32.55	0.202
325C (20-2)	48.90	0.508
350C (110)	32.54	0.188
350C (020)	53.46	0.370
350C (202)	58.28	0.250
375C (110)	32.51	0.239
375C (20-2)	48.84	0.257
375C (020)	53.44	0.276
375C (202)	58.23	0.417
400C (110)	32.56	0.228
400C (20-2)	48.84	0.357
400C (020)	53.53	0.366
400C (202)	58.26	0.375
450C (110)	32.49	0.209
450C (20-2)	48.83	0.276
450C (020)	53.48	0.342
450C (202)	58.20	0.339

зависимость $L = f(T)$ по шести точкам. Ниже показан сравнительный рисунок для дифрактограмм образцов.

Задача 5.4 (делает группа студентов № 1)

Рассчитайте параметр кристаллической ячейки ОЦК монокристалла CsCl по данным электронограммы, полученной при ускоряющей разности потенциалов 200 кВ и длине камеры электронографа 1850 мм. Расстояние между центральным рефлексом и пятном (200) должно составлять 25 мм. Сравните полученный результат со значением a из Википедии ($a = 4,119 \text{ \AA}$).

Расчет в программе Mathcad приведен ниже



Mathcad - [Электронная дифракция]

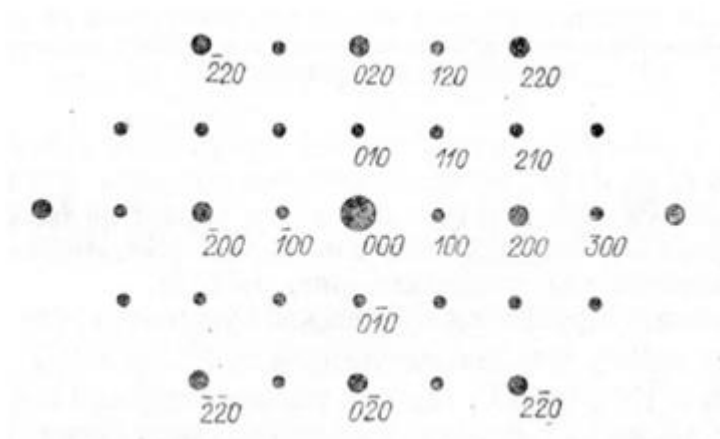
File Edit View Insert Format Tools Symbolics Window Help

Normal Arial 10 B I U

My Site Go

$h := 6.62 \cdot 10^{-34}$ расстояния выражаются в м CsCl
 $m := 9.11 \cdot 10^{-31}$ R1 := 0.025 R2 := 0.035 R3 := 0.012
 $e := 1.6 \cdot 10^{-19}$ L := 1.85 Для электронограммы, полученной в направлении (000):
 $U := 200 \cdot 10^3$ j1 := 2 k1 := 0 l1 := 0
 $\lambda := \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m \cdot e \cdot U}}$ j2 := 2 k2 := 2 l2 := 0
 $\lambda = 2.742 \times 10^{-12}$ j3 := 0 k3 := 1 l3 := 0
 $d1 := \lambda \cdot \frac{L}{R1} = 2.029 \times 10^{-10}$ $d2 := \lambda \cdot \frac{L}{R2} = 1.449 \times 10^{-10}$ $d3 := \lambda \cdot \frac{L}{R3} = 4.227 \times 10^{-10}$
 $a1 := d1 \cdot \sqrt{j1^2 + (k1^2) + l1^2}$ $a2 := d2 \cdot \sqrt{j2^2 + (k2^2) + l2^2}$ $a3 := d3 \cdot \sqrt{j3^2 + (k3^2) + l3^2}$
 $a1 = 4.058 \times 10^{-10}$ $a2 = 4.099 \times 10^{-10}$ $a3 = 4.227 \times 10^{-10}$
 $a := \frac{(a1 + a2 + a3)}{3} = 4.128 \times 10^{-10}$ $\Delta a := a - 4.119 \cdot 10^{-10} = 8.7 \times 10^{-13}$
 $\epsilon_w := \frac{\Delta a \cdot 100}{a} = 0.211$

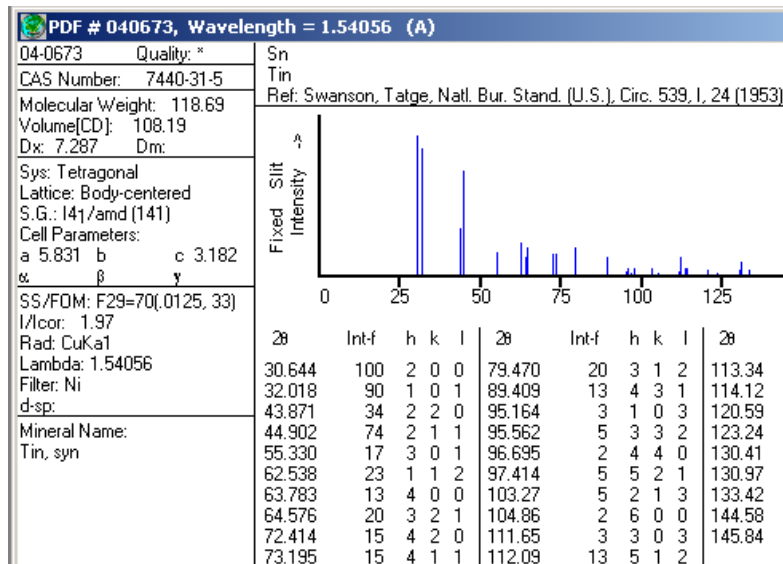
Электроннограмма ГЦК Cu_3Au получена при ускоряющей разности потенциалов 250 кВ. Длина камеры 1650 мм. Определите постоянную кристаллической структуры интерметаллида и сравните с табличными данными <http://som.web.cmu.edu/structures/S005-Cu3Au.html>. ($a=3,749 \text{ \AA}$) Расстояние от центрального рефлекса до точки (300) должно быть 31 мм.

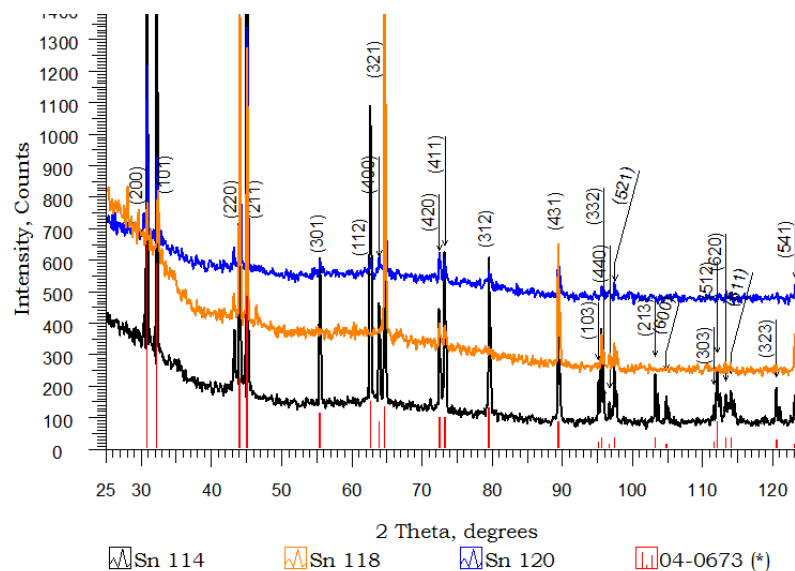


Примечание: эти задания предназначены в качестве индивидуальных для каждого студента. Преподаватель реализует индивидуально-личностный подход, подбирая задания по силам каждого и назначая баллы по своему усмотрению. При решении этих задач в программах также рекомендуется удваивать баллы.

Дифрактограмма изотопически обогащенной фольги Sn-120 тетрагональной сингонии измерена на медном излучении $\text{CuK}\alpha 1 = 1,5406 \text{ \AA}$. Рассчитайте параметры кристаллической ячейки. В таблице приведены значения индексов Миллера (hkl) и углов рефлексов на дифрактограмме 2θ . Сверьте ваш результат с известными значениями индексов карточки базы данных (вторая таблица). Рассчитайте абсолютную и относительную погрешность

#	h	k	l	2 θ
1	2	0	0	30.68
2	1	0	1	32.11
3	2	2	0	43.93
4	2	1	1	44.97
5	3	0	1	55.37
6	1	1	2	62.52
7	4	0	0	63.82
8	3	2	1	64.60
9	4	2	0	72.40
10	4	1	1	73.18
11	3	1	2	79.55
12	4	3	1	89.43
13	3	3	2	95.67
14	5	2	1	97.49
15	5	4	1	123.22
16	5	3	2	130.89



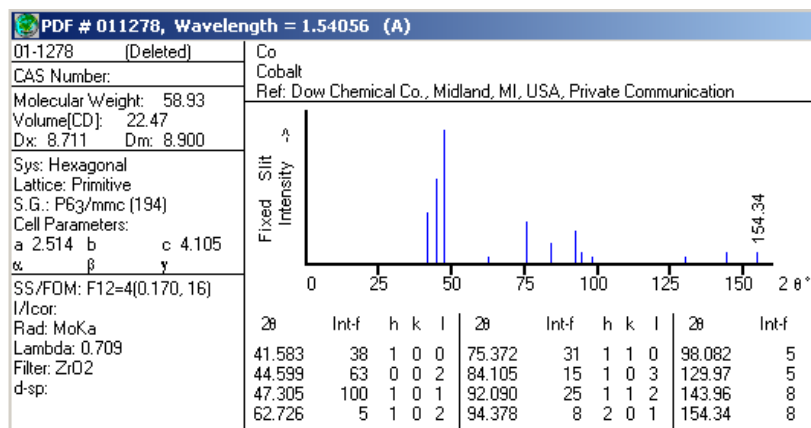


Задача 5.7

Дифрактограмма наночастиц кобальта, облученных γ -квантами с поглощенной дозой 75 килоГрэй гексагональной сингонии измерена на медном излучении $\text{CuK}\alpha 1 = 1,5406 \text{ \AA}$. Рассчитайте параметры кристаллической ячейки. В таблице приведены значения индексов Миллера (hkl) и углов рефлексов на дифрактограмме 2θ . Сверьте ваш результат с известным значением карточки базы данных (вторая таблица). Рассчитайте абсолютную и относительную погрешность

#	h	k	l	2θ
1	1	0	0	41.66
2	0	0	2	44.38
3	1	0	1	47.50
4	1	1	0	75.68

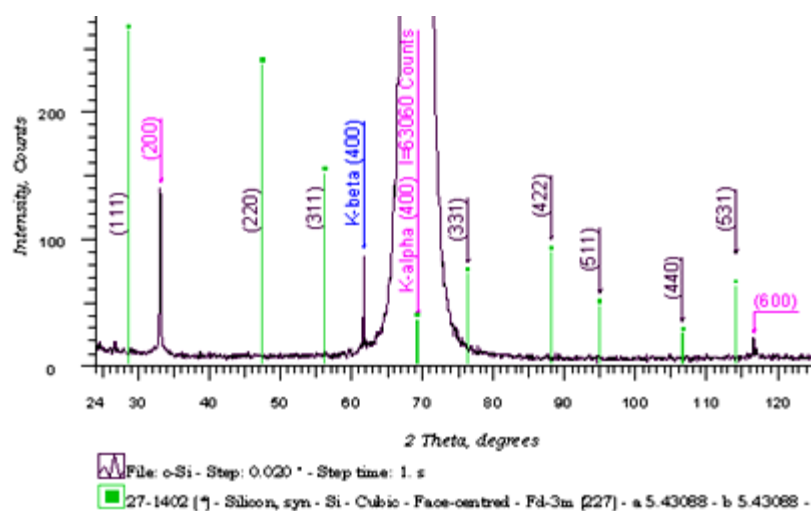
Расчет этой задачи в программе Excel представлен на стр. 71. Методика расчета параметров некубических кристаллов подразумевает в первую очередь расчет рефлексов с двумя нулевыми hkl. Поскольку это будут разные индексы Миллера, они позволят вычислить разные параметры, например, a и c . Для других рефлексов квадратичная форма будет сложнее и позволит проверить полученные данные. Расчет параметров по нескольким рефлексам потом следует усреднить.



F2		=КОРЕНЬ(4*(A2^2)*(E2^2)/3)					
A	B	C	D	E	F	G	
h	k	l	2θ, degrees	d, Å	a, Å	a average	
1	0	0	41,66	2,1662	2,5013		
0	0	2	44,38	2,0396			
1	0	1	47,5	1,9126			
1	1	0	75,68	1,2557	2,5113	2,5063	
общая квадратичная форма для расчета параметров гексагональной решетки							
			$\frac{1}{d^2} = \frac{4h^2 + hk + k^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$				
для (100):			$a = \sqrt{\frac{4h^2}{3}d^2}$				
для (002):			$c = \sqrt{l^2d^2}$				
для (101):			$c = \sqrt{\frac{l^2}{\frac{1}{d^2} - \frac{4h^2}{3a^2}}}$				
для (110):			$a = \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2)d^2}$				
c, Å	c average	a tab	c tab	Δa, Å	Δc, Å	εa, %	εc, %
		2,514	4,105	0,008	0,0838	0,31	2,00
4,3324							
4,0452							
	4,1888						

Задача 5.8

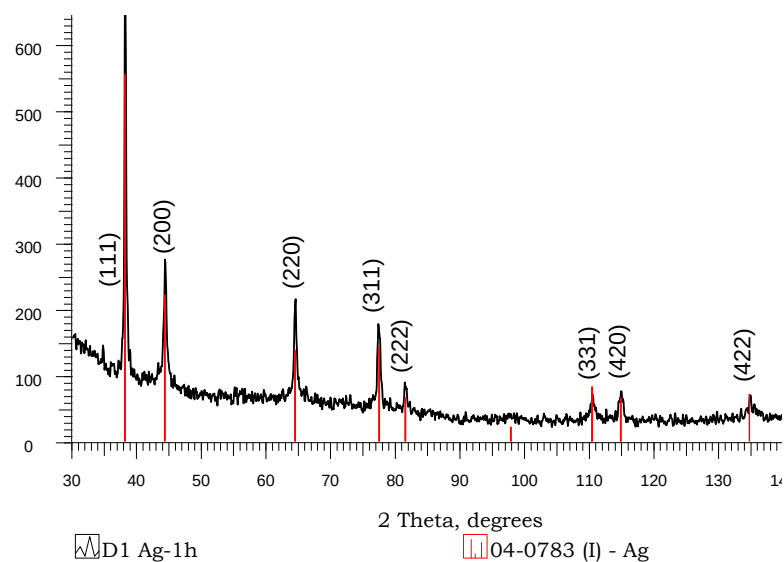
Рассчитайте параметр ГЦК-решетки монокристалла кремния. Использована рентгеновская трубка с $\text{CuK}\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$. Сравните полученное значение с величиной a базы данных по рисунку. Оцените абсолютную и относительную погрешности



Сравните ваш результат с известным значением (показан на дифрактограмме в подрисунковой подписи). Рассчитайте абсолютную и относительную погрешность. Указана линия K_β . Но расчет проводят только для линий K_α ! У этих излучений разная длина волны. Распространенная ошибка – студент считает все рефлексы с указанными hkl и не понимает, что это штрих-диаграмма из базы данных, наложенная на измеренную дифрактограмму! Рассчитывать нужно только колоколообразные пики, самый сильный из которых (400) для Si-монокристалла. Поскольку это монокристалл, вырезанный в плоскости (100), на дифрактограмме проявляются только рефлексы этого семейства плоскостей {h00}. Сама плоскость (100) не проявляется ввиду дифракционного погасания.

Задача 5.9

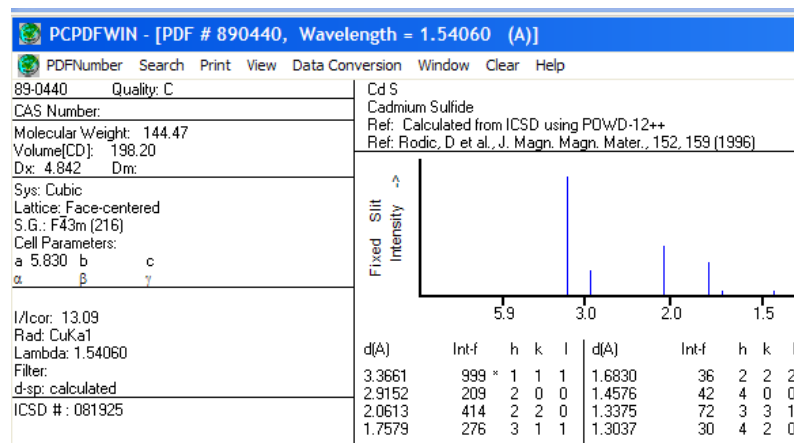
Рассчитать размер кристаллитов наночастиц серебра в полимерной матрице. Дифрактограмма измерена на установке D8 ADVANCE (Bruker, Германия) с излучением $\text{Cu K}\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$



Задача 5.10

Дифрактограмма ГЦК пленки CdS, выращенная методом магнетронного напыления на стеклянной подложке измерена на медном излучении $\text{CuK}\alpha 1 = 1,5406 \text{ \AA}$. Рассчитайте параметры кристаллической ячейки. В таблице приведены значения индексов Миллера (hkl) и межплоскостных расстояний рефлексов дифрактограммы d, $\text{\AA}$. Сравните ваш результат с известным значением карточки базы данных (вторая таблица). Рассчитайте абсолютную и относительную погрешность.

hkl	d, $\text{\AA}$
111	3.3661
200	2.9152
220	2.0613
311	1.7579
222	1.6830
400	1.4576
331	1.3375
420	1.3037
422	1.1901
511	1.1220



Задача 5.11

Рассчитать параметр кристаллической решетки наночастиц серебра в полимерной матрице. Дифрактограмма (показана в задаче 5.9) измерена на универсальном комплексе D8 ADVANCE (Bruker, Германия) с медным излучением $\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406 \text{ Å}$. По карточке базы данных JCPDS № 04-0783 параметр ячейки Ag $a = 4,086 \text{ Å}$. Оцените абсолютную и относительную погрешности. Заполните таблицу

2 θ , градусы	hkl	d, Å	a, Å
38,164	111		
44,352	200		
64,530	220		
77,477	311		
81,550	222		
110,584	331		
115,010	420		

Задача 5.12

Каталитические Au-наночастицы инкорпорированы в пленку полиэтилентерефталата (PET) получены при различных температурах. Заполните таблицу. Для измерения дифрактограмм использовано рентгеновское излучение от медного анода с длиной волны $\lambda = 1,5406 \text{ Å}$.

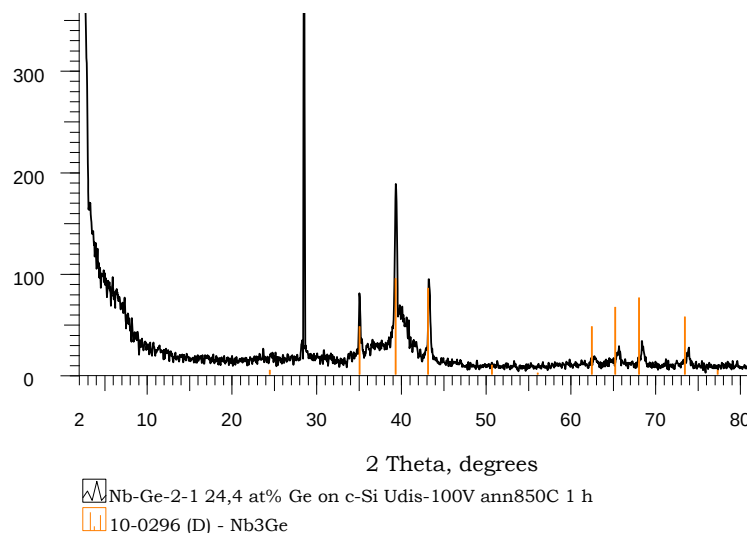
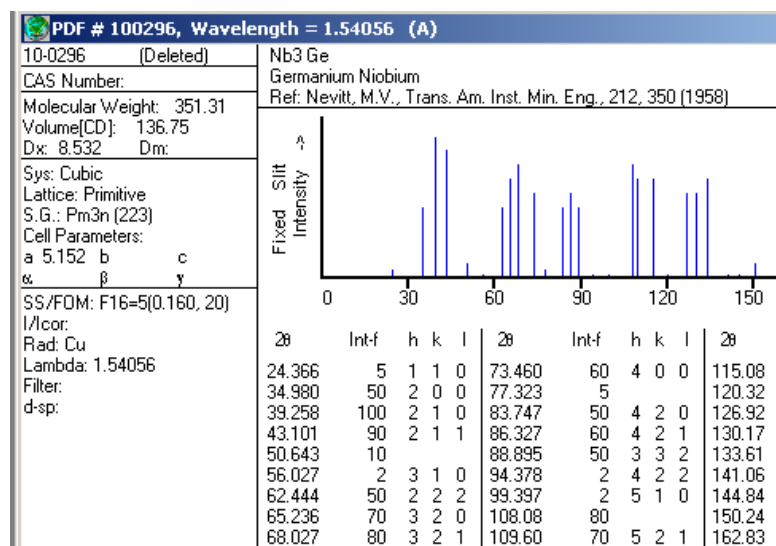
T, °C	2θ , градусы	hkl	$\Delta\theta$, градусы	L, нм	$L_{\text{ср}}$, нм	a , Å
20	38,140	111	1,071			
	44,423	200	1,545			
	64,251	220	1,335			
	77,735	311	1,349			
25	38,221	111	1,045			
	44,546	200	1,914			
	64,540	220	1,278			
	77,491	311	1,481			
30	38,080	111	1,193			
	44,320	200	1,816			
	64,892	220	1,097			
	77,540	311	1,237			
35	38,179	111	0,883			
	44,340	200	1,587			
	64,540	220	1,177			
	77,416	311	0,769			
40	38,240	111	1,001			
	44,320	200	1,503			
	64,670	220	0,687			
	77,437	311	0,859			

Согласно карточке базы данных JCPDS (№ 04-0784) параметр ячейки золота $a = 4,078 \text{ Å}$. Оцените абсолютную и относительную погрешность вычислений. На одном графике в программе Excel отложите две зависимости $L(T)$ и $a(T)$ с двумя вертикальными осями

Задача 5.13

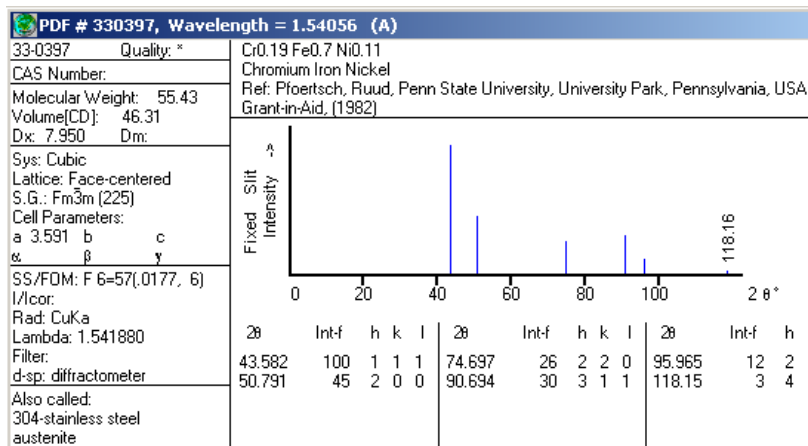
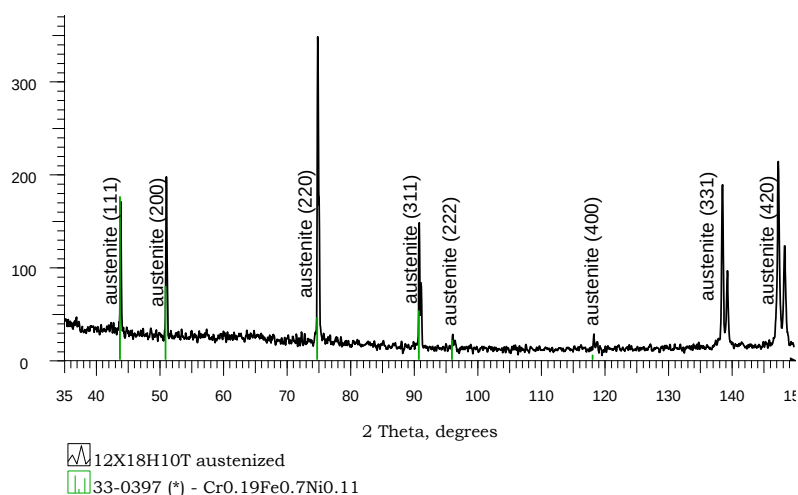
Расчитайте параметр кристаллической ячейки пленки сверхпроводника II рода Nb_3Ge на стеклянной подложке, отожженной при 850°C 1 час. Дифрактограмма получена с использованием медного излучения $\lambda = 1,5406 \text{ Å}$. Заполните таблицу. Индексы Миллера и табличное значение a возьмите из карточки базы данных. Рассчитайте абсолютную и относительную погрешность

Угол 2 θ , градусы	hkl	d, Å	a, Å
---------------------------	-----	------	------



Задача 5.14

Рассчитайте параметр ячейки аустенизированной стали 12X18H10T по рентгеновской дифрактограмме, измеренной на универсальном комплексе D8 ADVANCE (Bruker, Германия) с излучением $\text{CuK}\alpha 1 = 1,5406 \text{ \AA}$. Сравните результат с карточкой базы данных

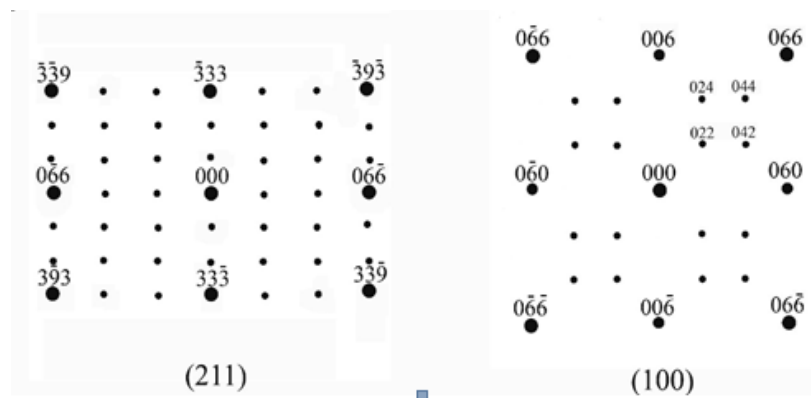


Задача 5.15 – «Две палочки Twix» (левую палочку рассчитывают одни студенты, правую – другие)

ГЦК-решетка с параметром ячейки согласно источнику:

(ИГНАТЬЕВА Елена Юрьевна ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ Ni70Mo10P20 И Ni70Mo10B20 ПРИ НАГРЕВЕ НИЖЕ И ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния, Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Черноголовка, 2007). Параметр ячейки из этого автореферата известен: $a = 1.629$ нм

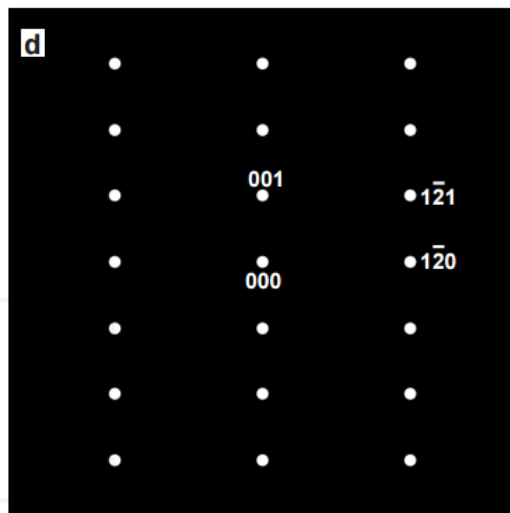
Ускоряющая разность потенциалов $U = 100$ кВ, дифракционная длина прибора 1200 мм. Расстояние R от центрального пятна до рефлекса (333) на пленке составляет 15 мм (в направлении 211). (Пересчитать с коэффициентом для электронограммы в этом файле, поскольку картинка воспроизводится с искажениями).



Сверьте ваш результат с известным значением. Рассчитайте абсолютную и относительную погрешность.

Задача 5.16

Рассчитать параметр кристаллической ячейки кубического метиламмония тригалогеноплумбата (II) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, гибридного органо-неорганического материала для изготовления современных солнечных элементов. Картина электронной дифракции, измеренная в направлении $[210]$, представлена на рисунке. Длина камеры 1700 мм. Ускоряющая разность потенциалов 100 кВ. Расстояние от центрального пятна (000) до рефлекса (1-20) должно составлять 22,5 мм



Задача 5.17

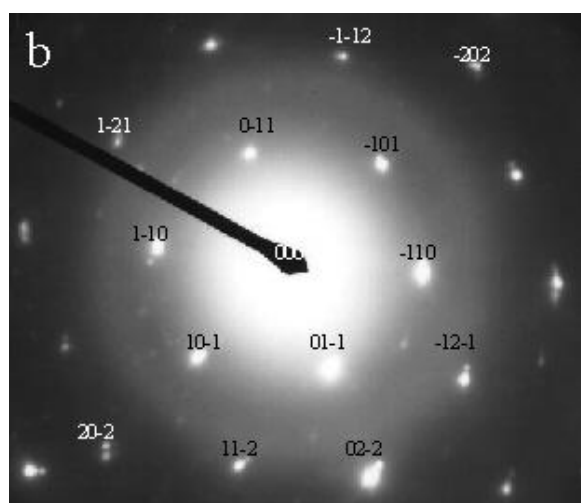
Узкий пучок электронов проходит ускоряющую разность потенциалов 250 кВ. Длина камеры $L = 1400$ мм. Получена электронограмма синтезированного монокристаллического образца нитрида циркония ZrN. Рассчитайте его параметр ячейки. Сделайте оценку абсолютной и относительной погрешностей измерений. Для монокристалла ZrN с решеткой ГЦК параметр ячейки согласно источнику (исследовательской работе Кузнецова К. Б.) равен $a = 4.578 \text{ \AA}$



Задача 5.18

Определите параметры ромбической ячейки микрокристаллического порошка $\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$ по электронограмме, полученной на микроскопе JEOL 100CX. Длина камеры составляла 2,4 м, ускоряющее напряжение 100 кВ. Сопоставьте полученный результат с авторским на сайте ($a = 4,62 \text{ \AA}$, $b = 8,54 \text{ \AA}$, $c = 12,7 \text{ \AA}$): http://www.scielo.org/ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0255-69522001000200003

Расстояния в пикселях: (000)–(110): 276.1 пх, (000)–(101): 258.4 пх, (000)–(011): 158.3 пх. Переводной коэффициент: $0.082934 \text{ мм/пх} = 22.9 \text{ мм}$

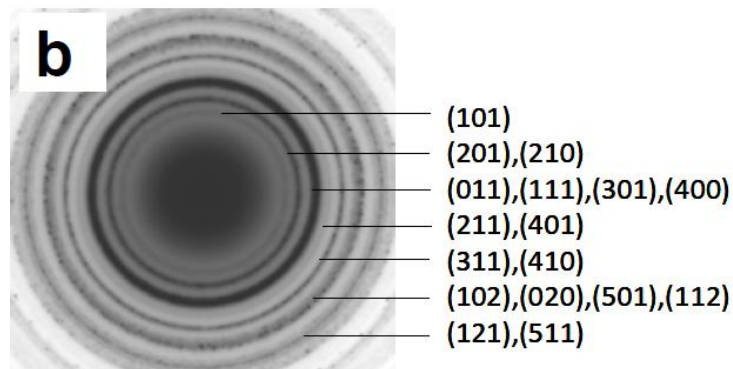


Решение этой задачи в программе Mathcad представлено ниже

Задача 5.19

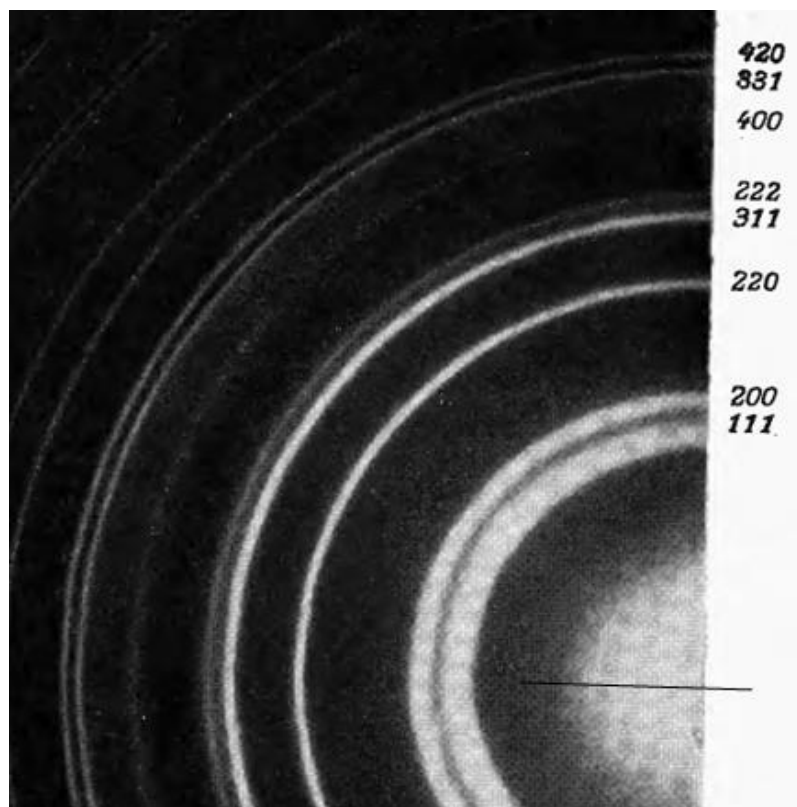
Наночастицы узкозонных полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ типа PbS, SnS и SnSe синтезируют и исследуют для ИК-детекторов и биомедицинских применений. Наночастицы SnS были синтезированы с помощью реакции неорганических исходных веществ SnBr_2 и Na_2S в присутствии этаноламинов при $T_{\text{комн.}}$. На рисунке показаны фотография просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) 3 нм наночастиц и картина электронной дифракции (SAED) наночастиц ромбического SnS, полученная с локальной области (SAED) на микроскопе JEOL 2010 при ускоряющей разности потенциалов 200 кВ. Расстояние между образцом и CCD-матрицей составляло 1600 мм. Определите параметры кристаллической структуры халькогенида олова и сравните с табличными данными <http://www.mdpi.com/2079-4991/2/1/54/htm> Диаметр кольца, соответствующего рефлексу (400) должен быть 30 мм

$$\begin{aligned}
h &:= 6.62 \cdot 10^{-34} & R1 &:= 0.0229 \text{ m} & j1 &:= -1 & k1 &:= 1 & l1 &:= 0 \\
m &:= 9.11 \cdot 10^{-31} & R2 &:= 0.02143 \text{ m} & j2 &:= -1 & k2 &:= 0 & l2 &:= 1 \\
L &:= 2.4 \text{ m} & R3 &:= 0.01313 \text{ m} & j3 &:= 0 & k3 &:= -1 & l3 &:= 1 \\
e &:= 1.6 \cdot 10^{-19} & U &:= 100 \cdot 10^3 & \lambda &:= \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m \cdot e \cdot U}} = 3.877 \times 10^{-12} \\
d1 &:= \lambda \cdot \frac{L}{R1} = 4.063 \times 10^{-10} & d2 &:= \lambda \cdot \frac{L}{R2} = 4.342 \times 10^{-10} & d3 &:= \lambda \cdot \frac{L}{R3} = 7.087 \times 10^{-10} \\
b &:= \sqrt{\frac{k3^2 + \frac{j1^2 \cdot k3^2 \cdot l2^2}{j2^2 \cdot l3^2}}{\frac{1}{d1^2} + \frac{j1^2 \cdot l2^2}{j2^2 \cdot l3^2 \cdot d3^2} - \frac{j1^2}{j2^2 \cdot d2^2}}} = 8.538 \times 10^{-10} & a1 &:= 4.62 \cdot 10^{-10} \\
& & b1 &:= 8.54 \cdot 10^{-10} \\
& & c1 &:= 12.7 \cdot 10^{-10} \\
a &:= \sqrt{\frac{j2^2}{\frac{1}{d2^2} - \frac{l2^2 \cdot \left(\frac{1}{d3^2} - \frac{k3^2}{b^2} \right)}{l3^2}}} = 4.62 \times 10^{-10} & \varepsilon_a &:= \sqrt{\frac{l3^2}{\frac{1}{d3^2} - \frac{k3^2}{b^2}}} = 1.271 \times 10^{-9} & \Delta b & \\
& & & & \Delta c & \\
\Delta a &:= a - a1 = 3.04 \times 10^{-14} & \varepsilon a &:= \Delta a \cdot \frac{100}{a} = 0.007 & \varepsilon b &:= \Delta b \cdot \frac{100}{b} = 0.022 & \varepsilon c &:=
\end{aligned}$$



Задача 5.20

Электроннограмма порошка золота. Вычислите a (Å), если дифракционная длина электронного микроскопа составляла 2100 мкм, ускоряющая разность потенциалов 100 кВ. Истинное расстояние от центрального пятна до кольца (111) составляет 31.5 мм. Согласно карточке базы данных JCPDS (№ 04-0784) параметр ячейки золота $a = 4,078$ Å. Оцените Δa (Å) и ε (%)



ЛЕКЦИЯ 6. ДИФФУЗИЯ. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ. ПОСТРОЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПРОФИЛЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛУБИНЫ ЗАЛЕГАНИЯ *p-n* ПЕРЕХОДА

Диффузия – процесс взаимного проникновения молекул или атомов одного вещества между молекулами или атомами другого, приводящий к самопроизвольному выравниванию их концентраций по всему занимаемому объёму.

Поток диффузионных частиц Φ (или поток диффузанга) пропорционален градиенту концентрации dC/dx (для одномерного случая). Связь между ними определяется первым законом Фика:

$$\Phi = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial z} \right) = -D \text{grad} C = -D \nabla C$$

где D – коэффициент диффузии атомов. Другими словами, это скорость, с которой система способна при заданных условиях сделать нулевой разность концентраций. Знак «–» означает, что поток атомов направлен из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией.

Второй закон Фика связывает временное и пространственное протекание диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = D \nabla^2 C$$

где $\nabla^2 \equiv \Delta$ – оператор Лапласа. Второй закон Фика можно записать в форме уравнения непрерывности:

$$\frac{dC}{dt} + \text{div} \Phi = 0$$

Диффузия в реальных кристаллах происходит вследствие четырех основных механизмов (рис. 42):



Adolf Eugen Fick
1829-1901 (71 год)
немецкий физик и
физиолог

- **Вакансионный механизм диффузии** — заключается в миграции атомов по кристаллической решётке при помощи вакансий. В любом кристалле существуют вакансии — места в решетке без атомов (их иногда называют атомами пустоты). Атомы вокруг вакансии колеблются и, получив определенную энергию, один из этих атомов может перескочить на место вакансии и занять её место в решетке, в свою очередь, оставив за собой вакансию.

- **Межузельный механизм диффузии** заключается в переносе вещества межузельными атомами. Диффузия по такому механизму происходит интенсивно, если в кристалле по каким-то причинам присутствует большое количество межузельных атомов и они легко перемещаются по решетке. Такой механизм диффузии предполагается, например, для азота в алмазе.

- **Прямой обмен атомов местами** — заключается в том, что два соседних атома одним прыжком обмениваются местами в решетке кристалла.

В любом процессе диффузии, как правило, имеют место все перечисленные механизмы движения атомов. При гетеродиффузии, по крайней мере, один из атомов является примесным. Однако вероятность протекания этих процессов в кристалле различна. Прямой обмен атомов требует очень большого искажения решетки в этом месте и связанной с ним концентрации энергии в малой области. Поэтому данный процесс оказывается маловероятным, как и кольцевой обмен.

6.1 Твердые растворы

Твердыми растворами называются такие фазы, в которых атомы одного или нескольких компонентов располагаются в кристаллической решетке другого, не изменяя ее типа. Компонент, решетка которого сохраняется, называется растворителем, а остальные — примесью или растворенными элементами. В зависимости от того как располагаются атомы

примеси в решетке растворителя, различают три типа твердых растворов: *замещения*, *внедрения* и *вычитания* (рис. 43).

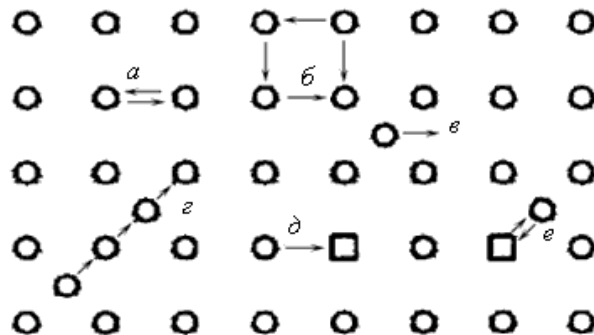


Рисунок 42 – Основные механизмы перемещения атомов по кристаллу:
а – прямой обмен атомов местами; *б* – кольцевой обмен; *в* – перемещение по междоузлиям; *г* – эстафетная диффузия; *д* – перемещение по вакансиям; *е* – диссоциативное перемещение; миграция по протяженным дефектам (дислокациям, дефектам упаковки, границам зерен)



Рисунок 43 – Различные типы твердых растворов: *а* – твердый раствор замещения, *б* – твердый раствор внедрения, *в* – твердый раствор вычитания

В твердых растворах замещения атомы растворенного элемента замещают атомы растворителя в узлах кристаллической решетки, распределяясь, чаще всего, хаотически. При этом растворителем может быть химический

элемент (металл), а также химическое соединение. В твердых растворах между химическими соединениями ионы одного сорта замещаются ионами другого сорта в соответствии со схемой, например, в системе NaCl – KCl ионы калия замещают ионы натрия.

В твердых растворах внедрения атомы примеси располагаются в междоузлиях кристаллической решетки растворителя. Растворы типа внедрения чаще всего образуются при растворении элементов с малыми атомными радиусами (водород, углерод, азот, бор и др.) в металлах переходной группы (например, раствор углерода в железе). Растворы этого типа существуют и на базе химических соединений (раствор никеля в NiSb).

Твердые растворы вычитания (растворы с дефектной решеткой) образуются на основе химических соединений. Типичным примером является раствор кислорода в соединении FeO. Все позиции, в которых должны находиться ионы кислорода, заняты, а часть позиций, которые должны быть заняты ионами железа, – вакантны. Дефектной может быть как металлическая подрешетка, так и неметаллическая, например в оксидах титана, содержащих от 38 до 56 атомных процентов кислорода. В кристаллах с максимальным содержанием титана ($\text{TiO}_{0,6}$) все дефекты находятся в кислородной подрешетке, с уменьшением содержания титана уменьшается общее число дефектов, и они распределяются между обеими подрешетками. У оксида с максимальным содержанием кислорода все дефекты находятся в титановой подрешетке. Характерной особенностью растворов типа вычитания является наличие металлических ионов разной валентности.

Следует отметить, что независимо от типа твердого раствора, все они имеют атомарный характер, т.е. в узлах кристаллической решетки располагаются атомы или ионы, но не молекулы. Поскольку атомы растворителя и растворенного элемента имеют разные радиусы, то кристаллическая решетка твердого раствора замещения будет искажена. Еще большие искажения возникают при образовании растворов внедрения и вычитания.

По изменению параметров элементарной ячейки нельзя однозначно определить тип твердого раствора, так как при образовании твердого раствора по типу внедрения параметр всегда увеличивается, по типу вычитания – всегда уменьшается, а при образовании твердого раствора замещения возможно и увеличение, и уменьшение периода решетки. На основании многочисленных экспериментальных результатов были сформулированы необходимые (но не всегда достаточные) условия для неограниченной растворимости металлов друг в друге:

1. Неограниченные ряды твердых растворов образуют металлы, имеющие одинаковые кристаллические решетки (например, медь – никель, медь – золото – решетки ГЦК). Если металлы имеют несколько полиморфных модификаций, то неограниченная растворимость наблюдается между их изоморфными модификациями.

2. Атомные радиусы растворяющихся друг в друге элементов не должны отличаться более чем на 10 –15 %.

3. Необходима близость физико–химических свойств, при значительном их различии проявляется тенденция к образованию интерметаллических соединений. Для выполнения этого условия сплавляемые элементы должны принадлежать к одной группе таблицы Менделеева или к смежным, родственным группам.

Невыполнение хотя бы одного из перечисленных выше условий приводит к ограниченной растворимости, однако, при выполнении всех условий неограниченной растворимости может не быть (например, в системе Cu–Ag наблюдается ограниченная растворимость, хотя все три условия выполняются). Как указывалось выше, атомы растворенного элемента распределяются в решетке растворителя хаотически, занимая любые (из возможных) позиции. Такие твердые растворы называются неупорядоченными. Однако, в некоторых системах при определенных условиях наблюдается закономерное расположение атомов примеси и растворителя. Такие твердые растворы называются упорядоченными или сверхструктурами.

6.2 Диффузия в полупроводниках для создания заданного типа проводимости

При расчетах диффузионных структур решают один из двух типов задач:

- Прямая задача – построение профиля распределения концентрации примеси по глубине полупроводника по известным параметрам технологического процесса (температура, время, материал диффузанта. Диффузант – источник примеси)

- Обратная задача – установление параметров диффузии согласно желаемому распределению концентрации от поверхности полупроводника внутрь объема.

Диффузия – процесс термовременной обработки полупроводниковых материалов для создания заданного типа проводимости (n или p), осуществляемый путем перемещения примесных атомов в кристаллической решетке матричного полупроводника. Микроскопическое перемещение атомов основных легирующих примесей происходит по вакансиям, продвижение прочих примесей совершается по междоузлиям и образует электрически неактивные примеси или ловушки носителей заряда глубоко в запрещенной зоне (центры прилипания). Чаще всего рассматривают диффузию в кремний для создания n -типа проводимости – P, As, Sb, p -типа – B, Ga, Al, для германия – Al, Ga, As, Sb, In, Cu, Ni, для арсенида галлия примесными элементами являются S, Se, Sn, Mg, Zn.

Диффузанты бывают трех типов. Для кремния это:

- Газообразные – диборан B_2H_6 , фосфин PH_3 , арсин AsH_3 , трифторид бора BF_3 , триметилбор $B(CH_3)_3$. Все эти газы токсичны и обращение с ними требует специальной квалификации, разрешения и особой осторожности.

- Жидкие – оксихлорид фосфора $POCl_3$ и трехбромистый бор BBr_3 . Он не гигроскопичен. Хлорид бора BCl_3 при комнатных температурах является газом. В нейтральной или восстановительной среде при повышенной температуре он взаимодействует с кремнием, образуя летучие соединения – тетрахлорид кремния и хлористый водород. При добавлении

кислорода в поток BCl_3 образуется борный ангидрид и диффузия сходна с диффузией из B_2O_3 . Добавление кислорода позволяет регулировать поверхностную концентрацию. При высокой концентрации BCl_3 в потоке на поверхности кремниевых пластин образуются темные пятна, которые являются субоксидом бора примерного состава B_6O и не удаляются никакими известными растворителями. Они обуславливают невоспроизводимость параметров.

• *Твердые* – примесно-силикатные стекла с борным B_2O_3 и фосфорным ангидридом P_2O_5 . Фосфорно-силикатное стекло получают из легирующей композиции, например, следующего состава:

- спирт – добавка, улучшающая растекание диффузанта по поверхности кремниевой подложки за счет уменьшения поверхностного натяжения = 10 мл
- тетраэтоксисилан $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ = 1 мл – стеклообразующая добавка
- фосфорный пентоксид P_2O_5 = 100 мг (гигроскопичен) – собственно, источник атомов фосфора.

Эту композицию наносят на поверхность кремниевой пластины, проводят кратковременное центрифугирование (вращение) для равномерного распространения диффузанта по площади подложки, затем оставляют на несколько минут для затвердевания с образованием фосфорно-силикатного стекла. Подготовленные таким образом пластины помещают в печь с достигнутой температурой.

Первые два типа диффузантов являются источниками с постоянной концентрацией примеси или бесконечный источник. Твердые диффузанты считаются источником с ограниченным содержанием примеси.

Легирование из газовой фазы применяют при диффузии по методу открытой трубы (рис. 44). Это означает, что оба конца трубы открыты и сообщаются с атмосферой. Кремниевые пластины 4 (от 50 до 200 шт.) загружают в кассете в кварцевую трубу 3 через ее выходной конец, сообщающийся с атмосферой. Входной конец трубы соединен с газовой системой 1 подачи газа.

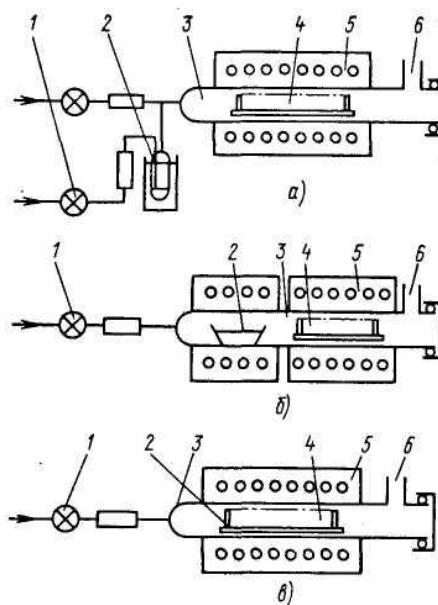


Рисунок 44 – Схема процесса диффузии в открытой трубе из газообразного или жидкого (а), твердого (б) и поверхностного (в) источников: 1 – газовая система; 2 – источник примеси; 3 – кварцевая труба; 4 – кремниевые пластины; 5 – нагреватель; 6 – выходное отверстие

Газообразные диффузаны подаются из баллона и перед входом в реактор смешиваются с азотом и кислородом. В зоне реакции образуется оксид легирующего элемента, а на поверхности кремниевых пластин выделяется элементарная примесь. Закрывающая труба подразумевает герметизированную ампулу. Чаще она применяется для диффузии мышьяка и сурьмы. По-другому кварцевая труба для проведения диффузии называется реактором.

В планарной технологии для создания интегральных микросхем диффузию проводят в две стадии.

1. Загонка примеси осуществляется из источника с постоянной поверхностной концентрацией примеси при невысоких $T_1 = 900-1050^\circ\text{C}$ (для кремния) за короткое время ($t_1 \sim 10$ мин).

2. Разгонка примеси идет из источника с ограниченным количеством примеси, которым является тонкий диффузионный слой, сформированный на первой стадии диффузии. Температуры и времена разгонки больше – $T_2 = 1050-1250^\circ\text{C}$, $t_2 = 2$ ч.

Для загонки из источника с постоянной поверхностной концентрацией примесных атомов C_{01} , определяемой предельной растворимостью примеси (рис. 45), распределение имеет вид

$$C(x, t) = C_{01} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_1 t_1}}$$

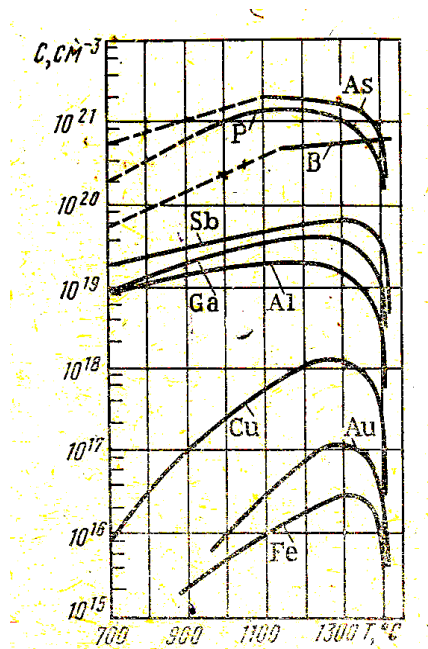


Рисунок 45 – Зависимость предельной растворимости примесных элементов в кремнии от температуры

Функция ошибок Лапласа $\operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$

Дополнительная функция ошибок (рис. 46)

$$erfcx = 1 - erf x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt$$

Здесь x – глубина, соответствующая данной концентрации, см;
 D_1 – коэффициент диффузии примеси, см²/с, t_1 – длительность
 диффузии, с. Коэффициенты диффузии D_1 (для загонки) и D_2
 (для разгонки) определяются по рисунку 47.

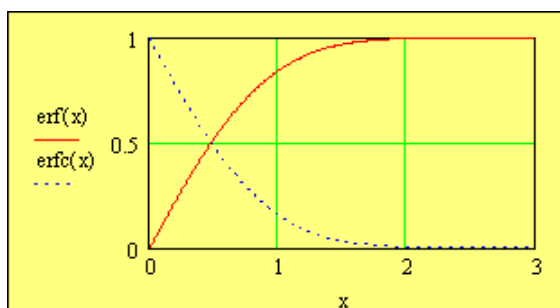


Рисунок 46 – Mathcad: Зависимость функций $erf(x)$, $erfc(x)$ от аргумента x .
 Практически при $x > 2$ $erf(x) = 1$, $erfc(x) = 0$

Вместо $erfc$ -функции допустимо использовать
 аппроксимацию

$$erfc \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \approx \exp \left[- \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + 0,3 \right)^2 \right]$$

Для этого случая глубина залегания p - n перехода:

$$x_j = 2\sqrt{Dt} \left(\sqrt{\ln \left(\frac{C_0}{C_B} \right)} - 0,3 \right)$$

Здесь C_B – концентрация примеси в исходной пластине
 полупроводника.

Для разгонки из источника с ограниченным содержанием
 примеси, находящейся в начальный момент времени в
 бесконечно тонком поверхностном слое профиль распределения
 концентрации имеет вид:

$$C(x,t) = \frac{N}{\sqrt{\pi D_2 t_2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_2 t_2}\right),$$

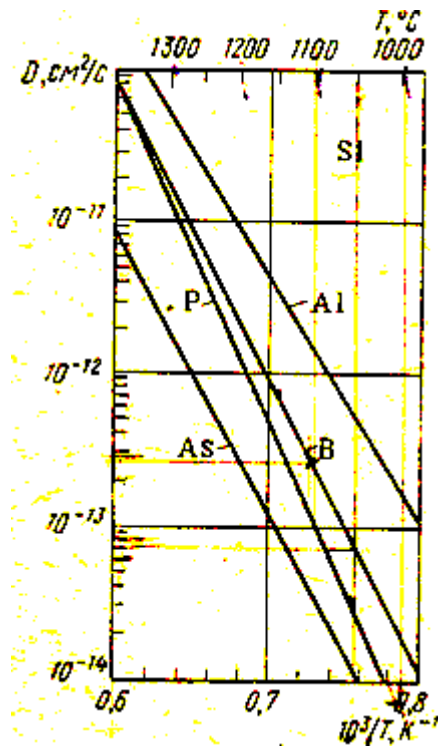


Рисунок 47 – Зависимость коэффициентов диффузии примесей в кремнии от температуры

где N – плотность атомов примеси под единицей площади поверхности, неизменная в любой момент диффузии, ат/см². Стадия разгонки протекает в течение короткого времени при постоянной поверхностной концентрации C_0 . Введенное при загонке количество примесных атомов N служит источником диффузанта при разгонке в течение времени t с изменяющейся во времени поверхностной концентрацией C_{02} :

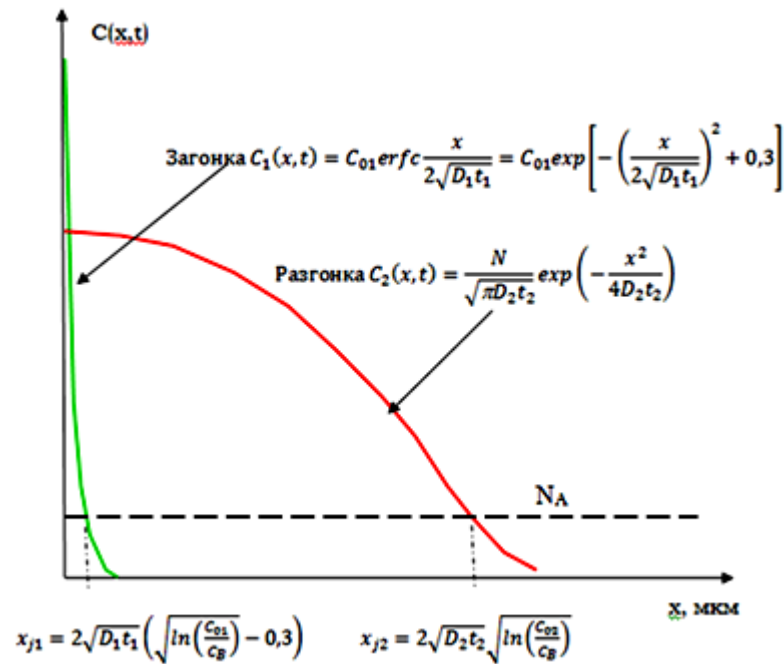


Рисунок 48 – Распределение примесей при создании p - n перехода: N_A – концентрация акцепторов в исходном кремнии, N_D – концентрация доноров после диффузии, x_j – глубина полученного p - n перехода

$$C_{02} = \frac{N}{\sqrt{\pi D_2 t_2}}$$

Глубина залегания диффузионного p - n переход

$$x_j = 2\sqrt{D_2 t_2} \sqrt{\ln\left(\frac{C_{02}}{C_B}\right)}$$

Поверхностная плотность атомов примеси, введенной на стадии загонки, определяется интегрированием распределения примеси:

$$N = \int_0^{\infty} C(x) dx = \int_0^{\infty} C_{01} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_1 t_1}} dx = 2C_{01} \sqrt{\frac{D_1 t_1}{\pi}}$$

Распределение примеси после стадии разгонки определяется выражением

$$C(x,t) = \frac{2C_0}{\pi} \sqrt{\frac{D_1 t_1}{D_2 t_2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_2 t_2}\right) = \frac{N}{\sqrt{\pi D_2 t_2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_2 t_2}\right)$$

Чтобы установить глубину залегания *p-n* перехода на сколе образца прямым методом, применялось селективное окрашивание *p*-области в растворе 0,1 % азотной кислоты HNO_3 в плавиковой кислоте HF . Возникающее при этом потемнение обусловлено образованием монооксида кремния SiO вследствие окисления *p*-области. На рис. 49 приведена фотография скола *p-n* перехода солнечного элемента, выполненная на электронном микроскопе Quanta 200i 3D (FEI Company, США).

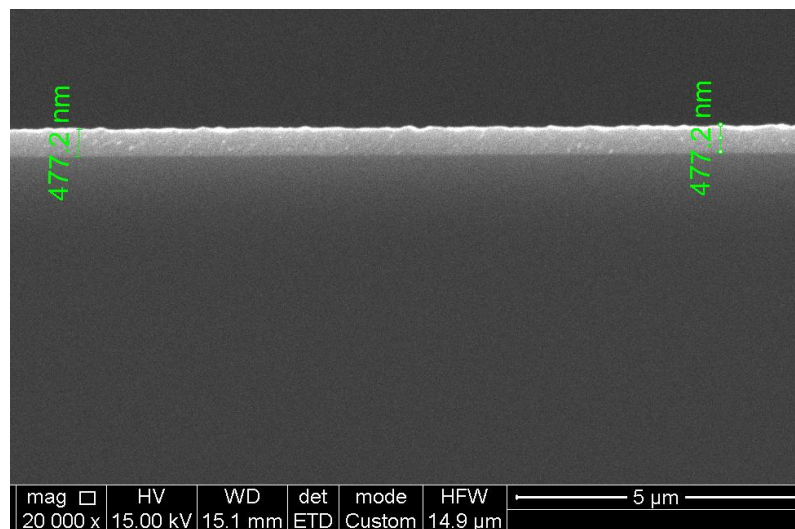


Рисунок 49 – СЭМ-фотография *p-n* перехода на сколе образца

Контрольные вопросы:

- 1 Как происходит процесс диффузии?
- 2 Расскажите об особенностях каждого типа твердых растворов
- 3 Каковы концентрационные профили распределения примеси после загонки и разгонки?
- 4 Приведите расчет глубины залегания примеси после загонки и разгонки

Задания на семинар 6

Прямая задача 6.1

Исходная подложка КДБ-10. Двухстадийная диффузия фосфора по режимам: $T_1 = 1050^\circ\text{C}$, $t_1 = 10$ мин, $T_2 = 1150^\circ\text{C}$, $t_2 = 2$ часа.

Определить глубину залегания примеси и построить концентрационный профиль распределения примеси

1. Определим C_{01} , пользуясь графиком (рис. 45). Найдем для $T_1 = 1050^\circ\text{C}$ предельную растворимость фосфора в кремнии $C_{01} = 1,2 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$.
2. Определим $D_1 = 2,5 \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_2 = 4 \times 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ по рисунку 47.
3. Значение $C_B = 1,2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ оцениваем по рис. 50 для $\rho = 10$ Ом·см (т. к. пластина КДБ-10).
4. Глубина залегания p - n перехода

$$x_j = 2\sqrt{D_1 t_1} \sqrt{\ln\left(\frac{C_{02}}{C_B}\right)}$$

$$5. \text{ Рассчитываем: } C_{02} = \frac{N}{\sqrt{\pi D_2 t_2}}$$

Здесь неизвестно N – плотность атомов примеси под единицей поверхности, неизменная в любой момент времени.

$$N = 2C_{01} \sqrt{\frac{D_1 t_1}{\pi}} = 2 \times 1,2 \times 10^{21} \text{ см}^{-3} \sqrt{\frac{2,5 \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с} \times 600 \text{ с}}{\pi}} = 5,244 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$$

$$C_{02} = 5,513 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$$

6. Теперь можно вычислить $x_j = 3,517 \times 10^{-4} \text{ см} = 3,5 \text{ мкм}$. Графически полученное в программе Excel значение несколько расходится с расчетным (рис. 54).

7. Строим концентрационный профиль распределения для загонки по формуле:

$$C(x, t) = C_{01} \times \exp\left[-\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t_1}} + 0,3\right)^2\right] = 1,2 \times 10^{21} \times \exp\left[-\left(\frac{x}{7,746 \times 10^{-6}}\right)^2\right]$$

Для разгонки концентрационный профиль будет более пологим:

$$C(x, t) = \frac{N}{\sqrt{\pi D_2 t_2}} \times \exp\left(-\frac{x^2}{4D_2 t_2}\right) = 5,513 \times 10^{19} \times \exp\left(-\frac{x^2}{1,152 \times 10^{-8}}\right)$$

Решение в программе Mathcad показано ниже:

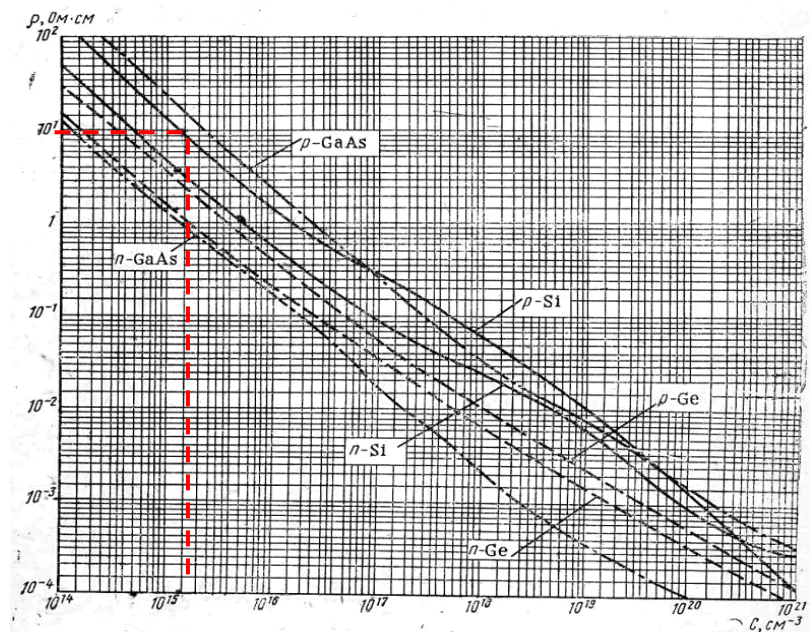


Рисунок 50 – Зависимость удельного сопротивления Si от концентрации примеси

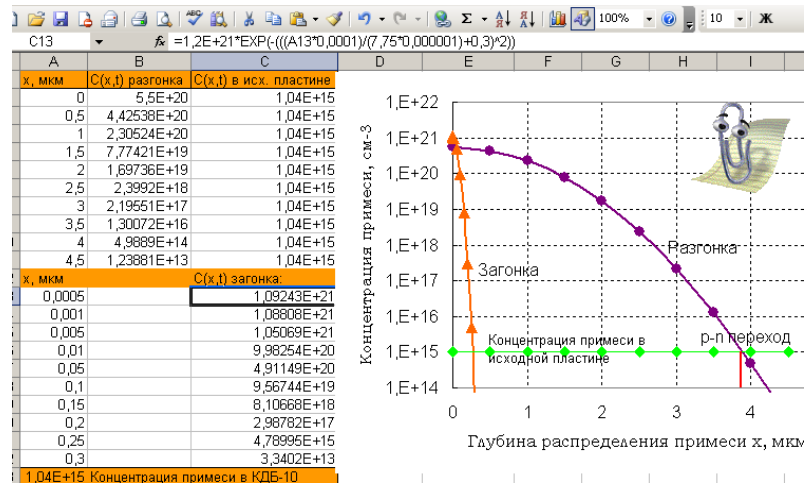


Рисунок 51 – Скриншот решения в программе Excel

$T1 := 1050$ $t1 := 60 \cdot 10 = 600$ $e_{\text{max}} := 1.6 \cdot 10^{-19}$ $\rho := 10$
 $T2 := 1150$ $t2 := 2 \cdot 3600 = 7.2 \times 10^3$ $\mu := 600$
 $D1 := 2.5 \cdot 10^{-14}$ $D2 := 4 \cdot 10^{-13}$ $Na := \frac{1}{e \cdot \mu \cdot \rho} = 1.042 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$
 $C01 := 1.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ предельная растворимость фосфора в кремнии
 $CB := 1.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$
 $C(x, t) = C_{01} \times \exp \left[- \left(\frac{x}{2 \sqrt{D_1 t_1}} + 0.3 \right)^2 \right] = 1.2 \times 10^{21} \times \exp \left[- \left(\frac{x}{7.746 \times 10^{-8}} \right)^2 \right]$
 $C(x, t) = \frac{N}{\sqrt{\pi D_2 t_2}} \times \exp \left(- \frac{x^2}{4 D_2 t_2} \right) = 5.513 \times 10^{19} \times \exp \left(- \frac{x^2}{1.152 \times 10^{-8}} \right)$
 $+ xj1 := 2 \cdot \sqrt{D1 \cdot t1} \cdot \left(\ln \left(\frac{C01}{CB} \right) - 0.3 \right) = 2.647 \times 10^{-5} \text{ см}$ глубина перехода после загонки
 Распределение концентрационного профиля после загонки:
 $N_{\text{max}} := 2 \cdot C01 \cdot \sqrt{\frac{D1 \cdot t1}{\pi}} = 5.244 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ $C02 := \frac{N}{\sqrt{\pi \cdot D2 \cdot t2}} = 5.513 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$
 $xj2 := 2 \cdot \sqrt{D2 \cdot t2} \cdot \ln \left(\frac{C02}{CB} \right) = 3.517 \times 10^{-4} \text{ см}$ глубина перехода после разгонки

Домашнее задание 6

Прямая задача 6.2 - Расчет распределения примеси при диффузии из слоя конечной толщины

В предыдущем расчете при $D_1 t_1 < D_2 t_2$ ($1,5 \times 10^{-11} < 2,88 \times 10^{-9}$) форма профиля распределения примеси на стадии загонки не влияет на профиль после разгонки, т. к. глубины залегания этих распределений несопоставимы. Если условие $D_1 t_1 < D_2 t_2$ не выполняется, то глубина диффузии на стадии разгонки сравнима с глубиной на стадии загонки, поэтому нельзя считать, что разгонка осуществляется из бесконечно тонкого слоя с ограниченным содержанием примеси. В этом случае получается комбинированное

$x := 0, 0.05 \dots 4.5$

$$C1(x) := 1.2 \cdot 10^{21} \cdot \exp\left[-\left(\frac{x \cdot 0.0001}{7.746 \cdot 10^{-6}}\right)^2\right]$$

$$C2(x) := 5.513 \cdot 10^{19} \cdot \exp\left[-\left(\frac{(x \cdot 0.0001)^2}{1.152 \cdot 10^{-8}}\right)\right]$$

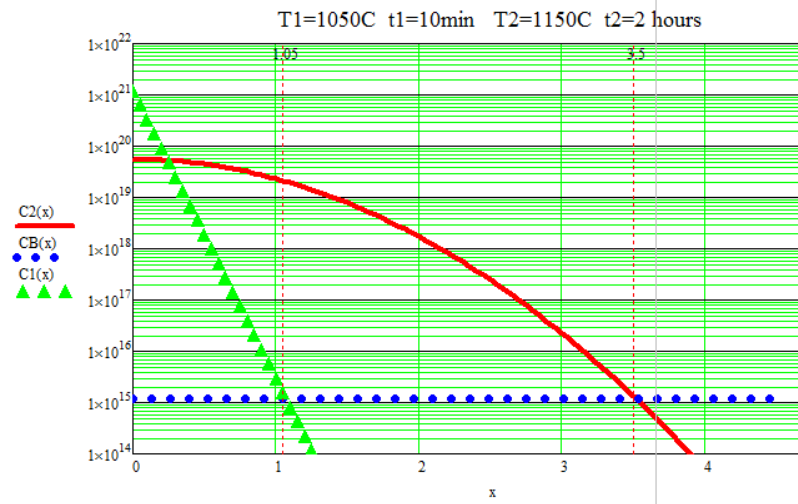
C1(x) =

$1.2 \cdot 10^{21}$
$6.293 \cdot 10^{20}$
$3.3 \cdot 10^{20}$
$1.731 \cdot 10^{20}$
$9.075 \cdot 10^{19}$
$4.759 \cdot 10^{19}$
$2.496 \cdot 10^{19}$
$1.309 \cdot 10^{19}$
$6.863 \cdot 10^{18}$
$3.599 \cdot 10^{18}$
$1.887 \cdot 10^{18}$
$9.897 \cdot 10^{17}$
$5.19 \cdot 10^{17}$
$2.722 \cdot 10^{17}$
$1.427 \cdot 10^{17}$
...

C2(x) =

$5.513 \cdot 10^{19}$
$5.501 \cdot 10^{19}$
$5.465 \cdot 10^{19}$
$5.406 \cdot 10^{19}$
$5.325 \cdot 10^{19}$
$5.222 \cdot 10^{19}$
$5.099 \cdot 10^{19}$
$4.957 \cdot 10^{19}$
$4.798 \cdot 10^{19}$
$4.624 \cdot 10^{19}$
$4.438 \cdot 10^{19}$
$4.24 \cdot 10^{19}$
$4.033 \cdot 10^{19}$
$3.82 \cdot 10^{19}$
$3.603 \cdot 10^{19}$
...

$$CB(x) := 1.2 \cdot 10^{15}$$



распределение, определяемое решением уравнения Фика для диффузии из слоя конечной толщины:

$$C(x, t_1, t_2) = \frac{2C_{01}}{\pi} \int_0^{\infty} \exp(-y^2) \operatorname{erf}(\alpha y) dy,$$

где y – переменная интегрирования, $z = \frac{x^2}{4(D_1 t_1 + D_2 t_2)}$, $\alpha = \sqrt{\frac{D_1 t_1}{D_2 t_2}}$.

Поверхностная концентрация после стадии разгонки $C_{02} = C(x=0, t_1, t_2)$:

$$C_{02} = \frac{2}{\pi} C_{01} \operatorname{arctg} \alpha$$

Интеграл $C(x, t_1, t_2)$ вычислен и табулирован для различных α и z :

$z \backslash \alpha$	0,1	0,3	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
0,1	0,09015	0,07376	0,06035	0,03655	0,01340	0,00491	0,00066
0,3	0,26295	0,21403	0,17422	0,10416	0,03725	0,01333	0,00174
0,5	0,41626	0,33557	0,27058	0,15812	0,05419	0,01866	0,00224
0,7	0,54464	0,43340	0,34515	0,19596	0,06398	0,02120	0,00242
0,9	0,64820	0,50812	0,39903	0,21979	0,06867	0,02213	0,00245
1,5	0,84509	0,63065	0,47586	0,24431	0,07141	0,02247	0,00246
3,0	0,99920	0,68698	0,49825	0,24708	0,07147	0,02247	0,00246
5,0	1,02843	0,68892	0,49843	0,24709	0,07147	0,02247	0,00246

Задание: Рассчитать двухстадийную диффузию фосфора в кремний, проводимую по режимам: $T_1 = 1250^\circ\text{C}$, $t_1 = 10$ мин, $T_2 = 1150^\circ\text{C}$, $t_2 = 2$ часа. Определить глубину залегания p - n перехода.

1. Определить коэффициенты диффузии D_1 и D_2 по рисунку 50 Лекции 6.
2. Сравнить $D_1 t_1$ и $D_2 t_2$. Определить α и z
3. Найти поверхностную концентрацию после загонки и разгонки.
4. Построить распределения загонки и разгонки, используя Mathcad или Excel, задавая значения $z = 0,1, 0,3, 0,5$ и т. д. по формуле

$$C(x, t_1, t_2) = \frac{2C_{01}}{\pi} \int_0^{\infty} \exp(-y^2) \operatorname{erf}(\alpha y) dy$$

5. Глубину залегания p - n перехода определить по приближенной формуле, в которой учтены две сравнимых по глубинам диффузии стадии:

$$x_j = 6\sqrt{D_1 t_1 + D_2 t_2}$$

Обратная задача 6.3

Пластины КДБ-1

Методом ионной имплантации внедрен мышьяк. Заданная глубина залегания p - n перехода $x_j = 0,5$ мкм, поверхностная концентрация $C_0 = 1,5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, предполагаемое время проведения процесса – 1 час.

Определить температуру разгонки и количество атомов мышьяка N , которое должно быть внедрено в кремний.

1. С помощью рисунка 50 найти C_B

2. Определить коэффициент диффузии:

$$D = \frac{x_j^2}{4t \ln \frac{C_0}{C_B}}$$

3. По найденному коэффициенту диффузии мышьяка в кремнии определить температуру по графику 50

4. Количество атомов As, внедренных на единице площади рассчитать согласно:

$$N = C_0 \sqrt{\pi D t}$$

ЛЕКЦИЯ 7. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Фаза — однородная макроскопическая часть системы с индивидуальными структурой, свойствами и границей. Фазами сплава являются: чистые элементы, химические соединения, жидкие растворы (жидкости), твердые растворы.

Если две или более фаз, соприкасающихся между собой, могут одновременно существовать сколь угодно долго, то говорят о фазовом равновесии. Вещество в разных агрегатных состояниях обладает различными термодинамическими свойствами; поэтому в каждом из них оно должно носить название индивидуального вещества. Очевидно, что число индивидуальных веществ в равновесной системе всегда больше или, в крайнем случае, равно числу компонентов i .

Между индивидуальными веществами в процессе установления равновесия могут проходить химические реакции или осуществляться фазовые переходы. При фазовых превращениях перестраиваются (полиморфные превращения), разрушаются (плавление) или создаются (кристаллизация) кристаллические структуры, разрываются или создаются межмолекулярные связи (испарение, сублимация), но остаются в сохранности внутримолекулярные связи. При химических реакциях изменяются внутримолекулярные связи. Именно эти

процессы, связанные с изменением количеств веществ, и приводят к достижению сложной системой состояния равновесия после получения некоторого внешнего воздействия (изменения температуры T , давления p , объема V , состава x).

7.1 Правило фаз Гиббса

Правило фаз Гиббса выражает зависимость между числом степеней свободы B (вариантностью) системы, числом компонентов K и числом фаз системы Φ , находящихся в равновесии. Правило фаз позволяет определять максимально возможное число равновесных фаз в сплавах и устранять возможные ошибки при экспериментальном построении фазовых диаграмм (ФД) равновесия.

В общем виде правило фаз:

$$B = K - \Phi + n$$

Здесь: B — число степеней свободы или вариантность системы, то есть независимых параметров (температура, давление, концентрация компонентов), которые полностью определяют состояние системы при равновесии и которые можно менять без изменения числа и природы фаз; K — число компонентов системы, минимальное количество веществ, из которых можно приготовить каждую фазу системы. n — число переменных внешних факторов равновесия.

При переменных давлении и температуре правило фаз сводится к выражению:

$$B + \Phi = K + 2.$$

Обычно все превращения в металлах и сплавах происходят при атмосферном давлении. Тогда правило фаз записывают так:

$$B = K - \Phi + 1.$$

Состояние двойной системы (А–В) определяется тремя независимыми параметрами: T , p и содержанием x одного из компонентов. В конденсированных системах роль давления сравнительно невелика и в качестве параметров состояния

обычно выбирают T и состав (концентрацию одного из компонентов). Такие диаграммы состояния служат для установления условий равновесия между твердыми и жидкими фазами. Рассмотрим их основные типы. На диаграмме состояния (рис. 52)

Ликвидус – геометрическое место точек температур начала кристаллизации всех сплавов системы или графическое изображение на диаграмме состояния (точка, линия или поверхность) зависимости температур начала кристаллизации (или завершения расплавления) от химического состава сплава.

Солидус – геометрическое место точек температур конца кристаллизации всех сплавов системы.

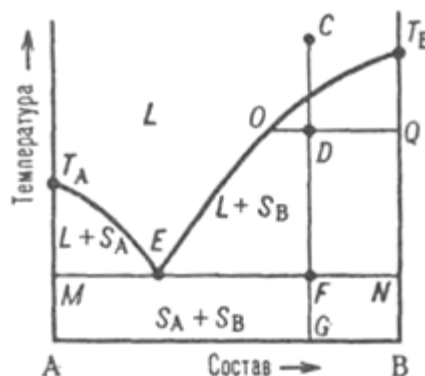


Рисунок 52 – Диаграмма плавкости двойной системы, компоненты которой A и B не образуют твердых растворов (простая эвтектика). L - область существования жидкости (расплава), $(L + S_A)$ и $(L + S_B)$ области сосуществования жидкой фазы и твердых A и B соответственно; $(S_A + S_B)$ область существования механической смеси твердых A и B. T_AET_B и MEN - линии ликвидуса и солидуса соответственно, E - эвтектическая точка. C, D, F, G, O и Q - фигуративные точки

Происходящие в системе фазовые изменения описываются следующим образом. При охлаждении жидкой фазы, например, из начального состояния C, фигуративная точка системы в целом движется вниз вдоль прямой CG. В точке ее пересечения с линией ликвидуса начинается кристаллизация компонента B, система становится двухфазной

и дивариантной. По мере кристаллизации В жидкость обогащается компонентом А, ее состав изменяется по ветви ликвидуса и по достижении системой состояния, изображаемого, например, фигуративной точкой D, жидкой и твердой фазам соответствуют фигуративные точки О и Q. В точке F пересечения прямой CG с линией солидуса начинается кристаллизация компонента А. Система становится трехфазной (жидкость и две твердые фазы А и В) и моновариантной, т.е. при постоянном давлении совместная эвтектическая кристаллизация двух твердых фаз протекает при постоянных температуре и составе жидкой фазы, отвечающих координатам эвтектической точки E.

7.2 Фазовая диаграмма равновесия системы двух компонентов, неограниченно взаимно растворимых в жидком и твердом состояниях

Диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии показана на рис. 53.

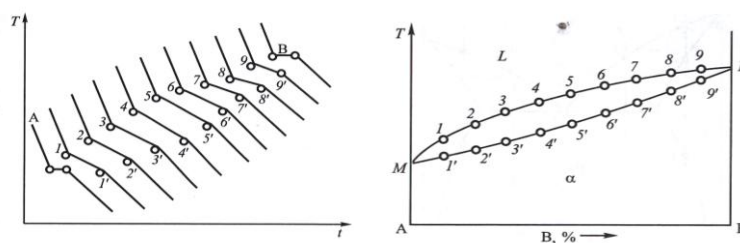


Рисунок 53 – Кривые охлаждения системы сплавов двух компонентов, неограниченно растворимых в твердом состоянии (а), построение фазовой диаграммы (б)

Твердые растворы систем с неограниченной растворимостью находят широкое практическое применение: растворы соединений $A^{III}B^{IV}$ как материалы оптоэлектроники, растворы Ge-Si эффективно

используются для термоэлектрического преобразования в области высоких температур. Твердые растворы

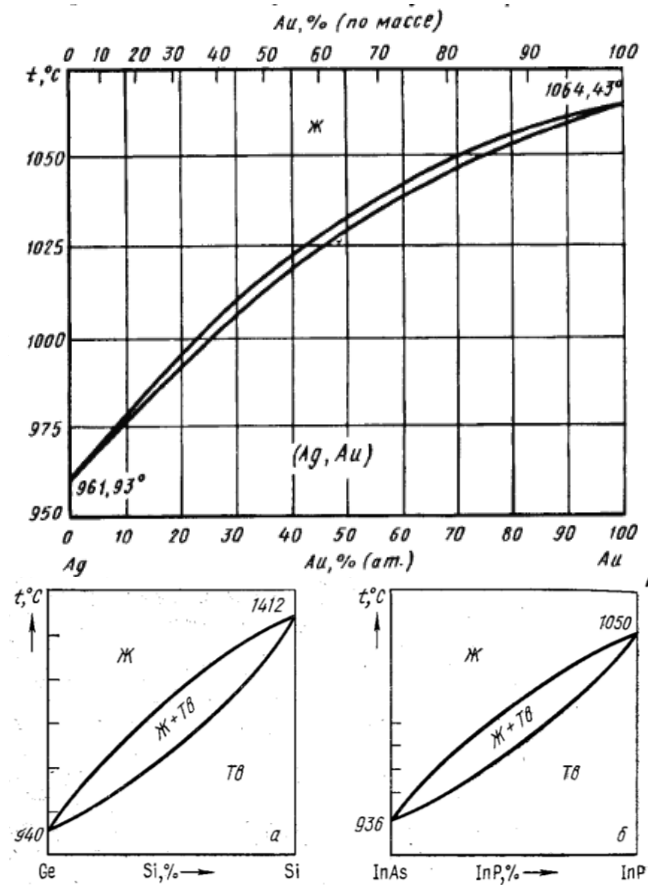


Рисунок 54 – Фазовые диаграммы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях

металлических систем применяют как контактные материалы, как материалы для электровакуумных приборов (например, Cu-Ni), как нержавеющие (Fe-Cr) и тугоплавкие (Mo-W, Mo-Ti, V-Ti) материалы. Двойные системы (металлические и полупроводниковые) с неограниченной

растворимостью компонентов: Au-Cu, Ag-Cu, Au-Pd, Ag-Au, Pd-Pt, Ni-Cu, Fe-Cr, Mo-W, V-Ti, Ti-Mo, Ge-Si, InAs-InP, GaAs-GaSb, GaAs-GaP, GaAs-InAs, $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$.

7.3 Эвтектика

Эвтектика — нонвариантная (при постоянном давлении) точка в системе из n компонентов, в которой находятся в равновесии n твердых фаз и жидкая фаза. Другими словами, это механическая смесь двух или более видов кристаллов, одновременно кристаллизовавшихся из жидкости. Это слово (греч.) обозначает «хорошо, или легко, плавящийся». В ряде случаев разнородные вещества в процессе кристаллизации не образуют общую

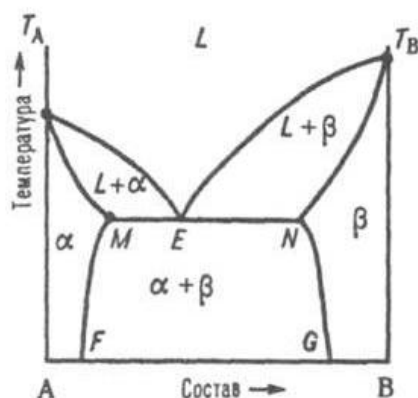


Рисунок 55 – Диаграмма плавкости двойной системы эвтектического типа с ограниченными твердыми растворами. L , α и β - области существования жидкой фазы (расплав) и твердых растворов В в А и А в В соотв.; $(L + \alpha)$ и $(L + \beta)$ - области сосуществования жидкой фазы и твердых растворов α и β соответственно; $(\alpha + \beta)$ - область сосуществования двух твердых растворов. $T_A E T_B$ и $M E N$ - линии ликвидуса и солидуса соответственно, E - эвтектическая точка. $M F$ и $N G$ – линии сольвуса или ограниченной растворимости

кристаллическую решетку, т.е. не образуют ни химического соединения, ни твердого раствора. Фазами эвтектики могут быть

чистые элементы (А и В), химические соединения (A_mB_n) и твердые растворы ($A(B)$, $B(A)$). Обозначаются эвтектики $\mathcal{E}(\Phi_1 + \Phi_2)$, где Φ — соответствующая фаза, например $\mathcal{E}(Pb + Sb)$, $\mathcal{E}(Al(Cu) + CuAl_2)$. Эвтектики могут состоять из двух фаз и более. При микроскопическом исследовании металлографических шлифов эвтектические структуры выглядят как механические смеси кристаллов. По строению эвтектики могут быть пластинчатыми, игольчатыми, дендригными и т. д. На рис. 56 приведены примеры эвтектик различного строения, которое зависит от условий охлаждения и сходства или различия кристаллических решеток фаз, составляющих эвтектику.

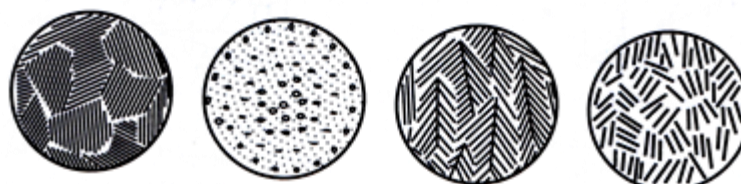


Рисунок 56 – Эвтектики разного строения

7.4 Фазовая диаграмма равновесия эвтектического типа системы двух компонентов, неограниченно взаимно растворимых в жидком и нерастворимых в твердом состояниях

Разделим ось концентраций на отрезки с шагом, например, 10 %, проведем через точки деления вертикали, соответствующие сплавам, и построим для этих сплавов кривые охлаждения (рис. 57). Пусть компонент А кристаллизуется при более высокой температуре, чем компонент В. Кривые 1 и 11 соответствуют чистым компонентам А и В, кривые 2—10 — их сплавам. Из рисунка видно, что форма кривых 1, 5 и 11 одинакова, отличаются они лишь температурой образования горизонтальной площадки и ее шириной. Кривые 2—4 и 6—10 также имеют сходную форму,

отличаются же они температурами точек перегиба и шириной горизонтальных площадок.

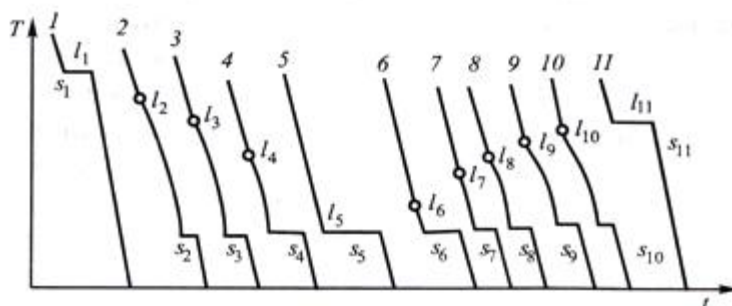


Рисунок 57 - Кривые охлаждения эвтектических сплавов

В качестве примера диаграммы с отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии можно привести диаграмму свинец — сурьма

1. 5% Sb и 95% Pb
2. 13% Sb и 87% Pb
3. 30% Sb и 70% Pb

Кривые охлаждения этих сплавов представлены на рис. 58, 59. Кривая охлаждения сплава из 5 % Sb и 95 % Pb состоит из четырех участков:

- 1 – охлаждение сплава в жидком состоянии;
- 2 – кристаллизация избыточного компонента (Pb) в интервале температур $T_1 - T_2$; кристаллизация сплава начинается при температуре T_1 (верхняя критическая температура) и протекает при переменной температуре до T_2 (нижняя критическая температура);
- 3 – одновременная кристаллизация свинца и сурьмы при постоянной температуре T_2 ;
- 4 – охлаждение сплава в твердом состоянии.

Если из жидкости выделяются кристаллы Pb, то концентрация Pb в жидкой фазе уменьшается, а концентрация Sb в жидкой фазе увеличивается. В процессе кристаллизации

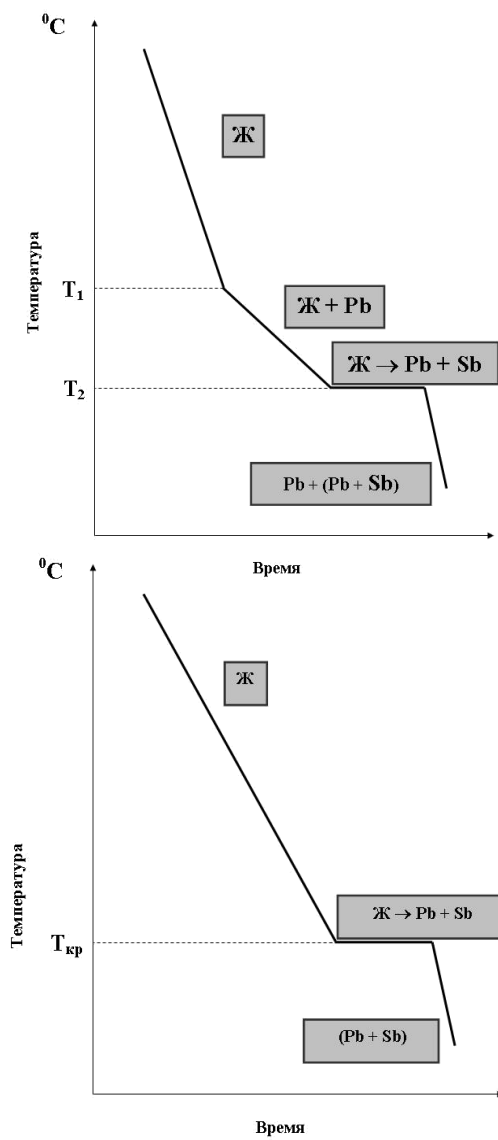


Рисунок 58 – Кривые охлаждения системы свинец-сурьма:
а – доэвтектический сплав, б – эвтектический сплав

концентрация компонентов в жидкой фазе изменяется и стремится к такой концентрации (13% Sb и 87% Pb), когда оба компонента Pb и Sb из жидкости кристаллизуются совместно. Одновременная кристаллизация сурьмы и свинца протекает при постоянной температуре.

В сплаве, содержащем 13 % Sb и 87 % Pb, из жидкой фазы происходит одновременная кристаллизация обоих компонентов. В результате образуется однородная механическая смесь - эвтектика.

В сплаве, содержащем 30% Sb и 70% Pb, процесс кристаллизации начинается при температуре T_1 . Из жидкой фазы начинают кристаллизоваться кристаллы компонента, находящегося в избытке относительно эвтектической концентрации, т.е. Sb. Если из жидкости выделяются кристаллы сурьмы, то в процессе кристаллизации жидкая фаза обогащается свинцом. Когда концентрация компонентов в жидкой фазе достигнет эвтектической концентрации (т.е. 13% Sb и 87% Pb), то начнется совместная кристаллизация обоих компонентов при постоянной температуре T_2 . Кривые охлаждения показывают, что все сплавы системы Pb–Sb окончательно затвердевают при постоянной температуре T_2 . Это дает основание считать, что затвердевшая при постоянной температуре T_2 часть жидкого сплава имеет постоянный состав. Такому составу соответствует сплав, содержащий 13 % Sb и 87 % Pb. Для сплавов типа механические смеси температура конца кристаллизации не зависит от концентрации сплава, она постоянна для всех сплавов. Температура начала кристаллизации изменяется в зависимости от концентрации компонентов в сплаве.

Процесс кристаллизации сплавов Pb-Sb с точки зрения правила фаз представляется в таком виде.

В период охлаждения жидкого сплава число степеней свободы будет две:

$$V = K - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2.$$

Это значит, что можно менять в известных пределах температуру, а также можно изменять концентрацию жидкого раствора, добавляя к нему свинец или сурьму, а сплав останется однофазным (жидкий раствор).

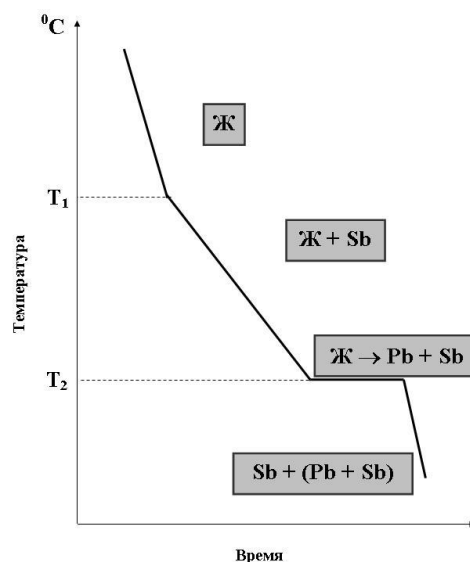


Рисунок 59 – Кривая охлаждения заэвтектического сплава Pb-Sb

В период выделения кристаллов пересыщающего компонента из жидкого раствора (между линией ликвидус и солидус):

$$V = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Это значит, что в известных пределах можно повышать или понижать температуру, но число фаз останется равным двум: жидкий раствор и твердые кристаллы.

В период образования эвтектики (линия солидус) число степеней свободы = 0, так как

$$V = K - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0.$$

Кривая, отвечающая началу равновесной кристаллизации сплавов, называется линией ликвидус (АСВ). Кривая, проведенная через точки конца кристаллизации, называется линией солидус (ДСЕ). Это значит, что процесс кристаллизации эвтектики происходит при постоянной температуре, причем концентрация сурьмы в каждой фазе строго постоянна, а именно: в жидком растворе 13 % Sb, в твердых

кристаллах сурьмы 100 % Sb, в твердых кристаллах свинца 100 % Pb.

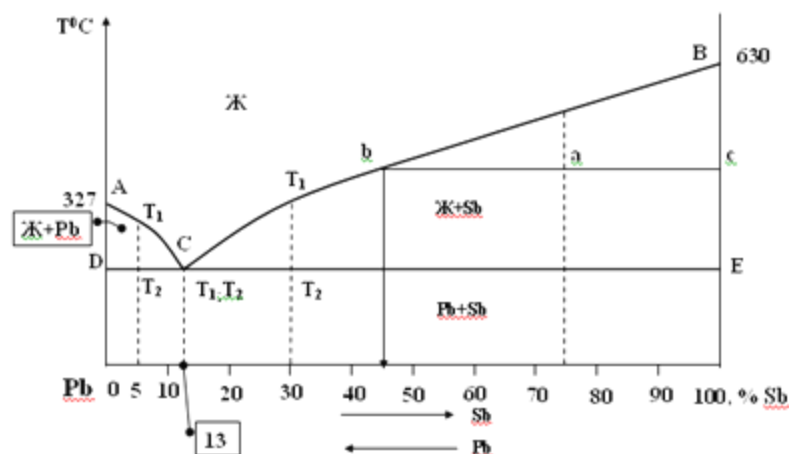
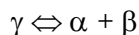


Рисунок 60 – Фазовая диаграмма системы Pb-Sb

7.5 Эвтектоидные фазовые диаграммы

Эвтектоид является аналогом эвтектики, «подобный эвтектике», с той разницей, что в реакции участвуют твердые фазы:



Типичным примером эвтектоидного превращения (помечено красным кругом) может служить превращение в знаменитой классической системе Fe—C (рис. 61). В этой системе аустенит (твердый раствор углерода в γ - железе с г.ц.к. решеткой), содержащий 0,8 % C, распадается при 720°C на смесь двух фаз: карбид железа Fe_3C (цементит) и твердый раствор углерода в α -железе (о.ц.к. решетка), содержащий 0,04 % C (феррит). Эвтектоидная структурная составляющая, содержащая две последние фазы, называется перлитом. Количество перлита, форма и размеры входящих в него частиц цементита оказывают определяющее влияние на свойства

стали. Рассмотренный пример хорошо иллюстрирует еще одну важную особенность эвтектоидного превращения: оно связано с перемещением (диффузией) компонентов в твердом растворе на очень большие расстояния. Так, для того чтобы в стали, содержащей 0,8 % С, при эвтектоидном превращении образовалась частица Fe_3C размером в 100 нм, атомы углерода должны собраться из 1500000 элементарных ячеек.

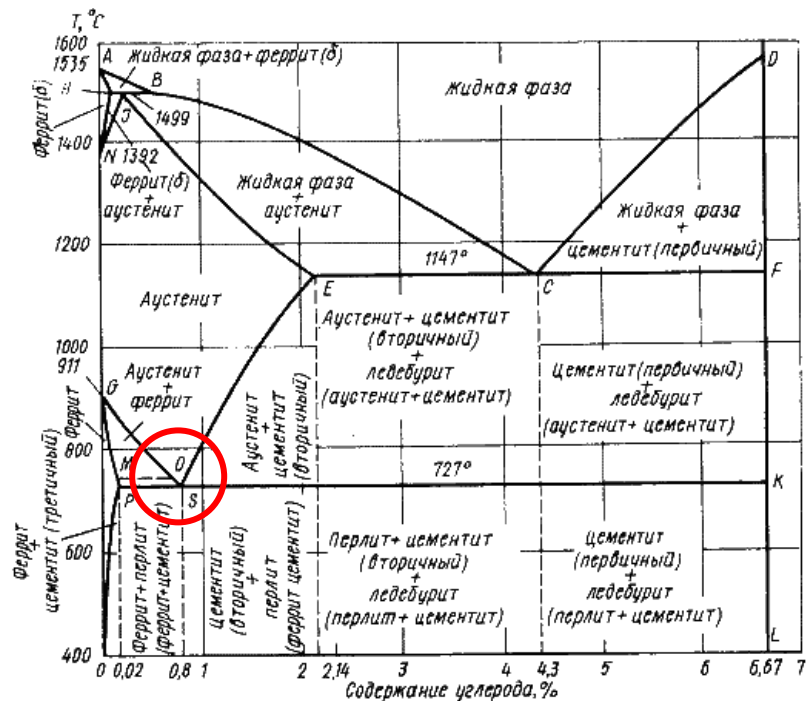
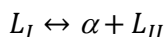


Рисунок 61 – Эвтектоидная реакция в системе Fe-C

7.6 Диаграммы состояния систем с монотектическим превращением

Монотектическое превращение – процесс превращения жидкой фазы в две новые: твердую и жидкую, отличающуюся

от исходной составом; в равновесных условиях происходит при постоянной температуре. До сих пор рассматривались системы, в которых компоненты А и В неограниченно растворялись в жидком состоянии. Однако встречаются случаи ограниченной растворимости в жидком состоянии (напр. железо и серебро практически нерастворимы друг в друге и в жидком, и в твердом состоянии). На диаграммах при этом образуются области несмешиваемости, различные по форме и протяженности. Уравнение монотектической реакции:



На рис. 62. представлена диаграмма системы, в которой расслоение в жидком состоянии характерно для сплавов, расположенных между точками *m* и *b*. Монотектическое превращение (как эвтектическое и перитектическое) протекает при постоянной температуре и заканчивается исчезновением жидкости L_I , при этом образуется другая жидкость L_{II} и кристаллы твердой фазы, в рассматриваемом случае кристаллы

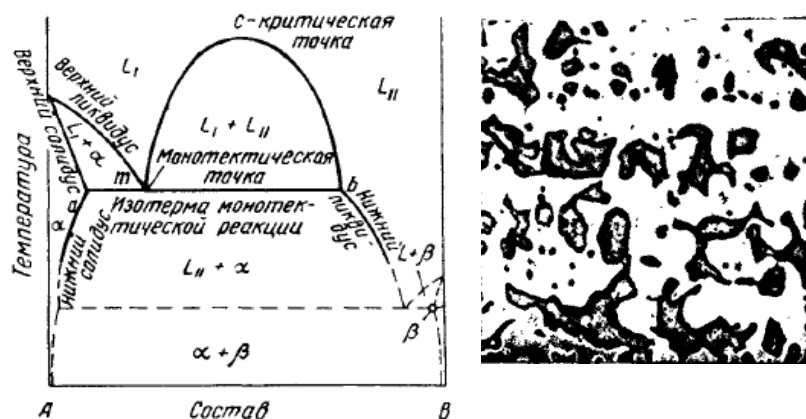
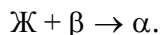


Рисунок 62 – Диаграмма с монотектикой и эвтектикой (а), Микроструктура литого монотектического сплава: светлые участки (матрица) – богатая медью монотектическая составляющая, темные участки – богатая свинцом часть сплава, которая при монотектической температуре существовала в виде L_{II}

α . Иными словами, в монотектике жидкая фаза при понижении температуры распадается на твердую фазу и новую жидкую фазу. Нужно отметить, что кривые ликвидус и солидус здесь расположены иначе и разделяются на «верхние» и «нижние». Для границы области $L_I + L_{II}$ нет специального названия; она будет называться просто границей жидкой несмешиваемости.

7.7 Фазовая диаграмма равновесия перитектического типа системы двух компонентов, неограниченно взаимно растворимых в жидком и ограниченно растворимых в твердом состояниях

Кристаллизация твердых растворов в системах, компоненты которых неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии и ограниченно в твердом, не всегда происходит непосредственно из жидкости. Возможно также образование твердого раствора при взаимодействии жидкости с ранее выделившимися кристаллами β по перитектической реакции:



Приставка «пери-» (греч.) означает «вокруг». Растворимость A в B и B в A (рис. 63) в твердом состоянии не изменяется при изменении температуры, поэтому линии предельной растворимости PF и DE вертикальны. Характерными для этой системы сплавами являются сплавы K и M , кривые охлаждения которых, а также структуры, образующиеся при этом, показаны на рис. 64. Исследования фазовых превращений в сплавах показали, что в них нет структурной составляющей, которую можно было бы назвать перитектикой. Возможно образование двух крайних типов структур. В структуре первого типа α -кристаллы зарождаются на поверхности β -кристаллов, образуя вокруг них ободки. В структуре второго типа α -кристаллы зарождаются в жидкости вдали от β -кристаллов, которые растворяются в ней.

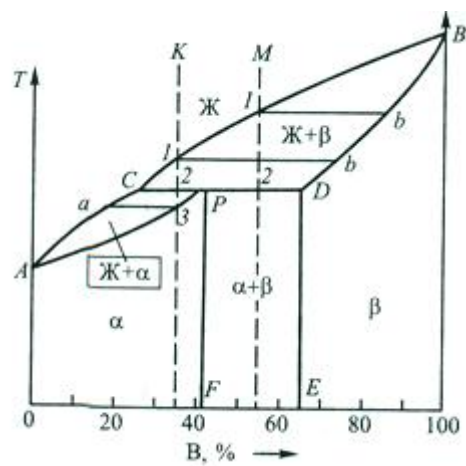


Рисунок 63 – Диаграмма фазового равновесия перитектического типа системы двух компонентов с ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии

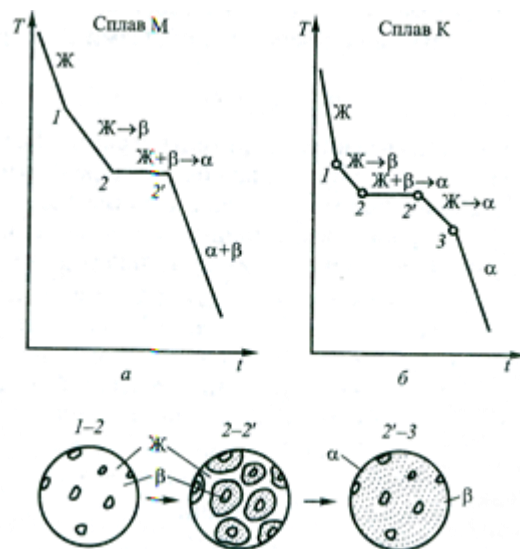


Рисунок 64 – Кривые охлаждения сплавов после окончания перитектической реакции

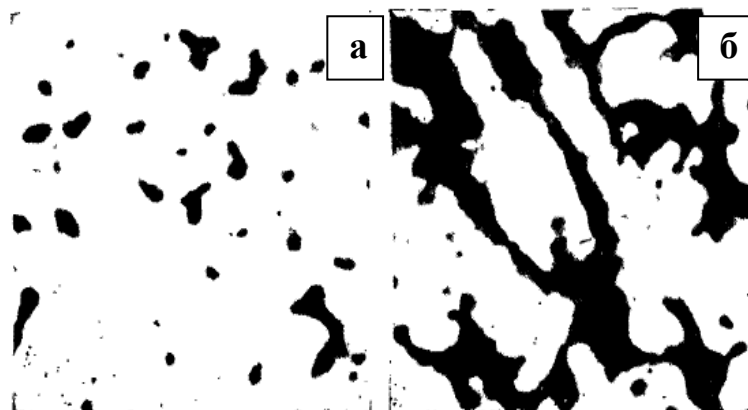


Рисунок 65 – Структуры, образующиеся при перитектической реакции

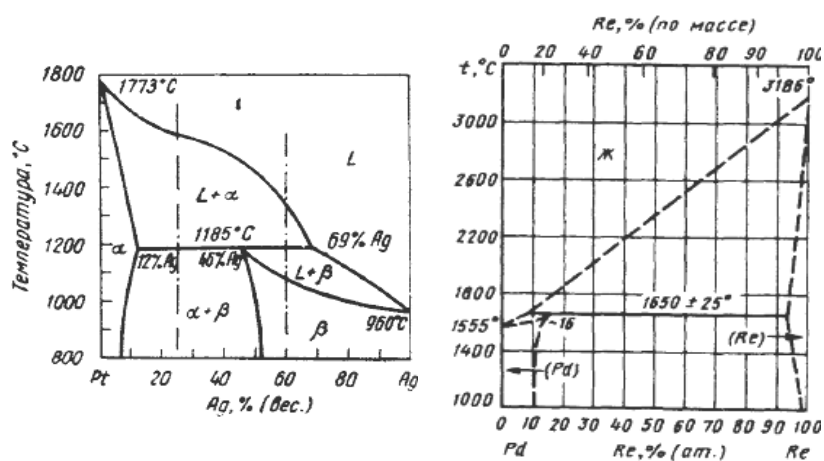


Рисунок 66 – Примеры диаграмм равновесия с перитектикой

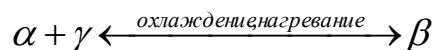
На рис. 65 показана фотография микроструктуры литого доперитектического сплава Pt + 25 %Ag: белая матрица - первичная фаза, богатая Pt; темные участки – фаза β , $\times 500$ (а). б – литой заперитектический сплав Pt + 60 %Ag: белые поля – остатки ликвидированной фазы α , темные участки – β -фаза, у

которой наружные зоны имеют перитектический состав, а центральные зоны (самые темные) – ликвидированная фаза β , образующаяся при $T < T_p, \times 1000$

7.8 Двухкомпонентные перитектоидные системы

Перитектоидное превращение – фазовое превращение в твердом состоянии при охлаждении, заключающееся в образовании одной новой фазы из двух других; полностью обратимо при нагреве.

Перитектоидная реакция (которую иногда называют метатектической) относится к перитектической так же, как эвтектоидная реакция относится к эвтектической. В перитектоидной реакции участвуют только твердые фазы:



Твердая фаза β при нагревании распадается на две новые твердые фазы (рис. 67). Хотя перитектоидная реакция обычна для металлических систем, среди технических сплавов она встречается настолько редко, что опытных данных о ней весьма

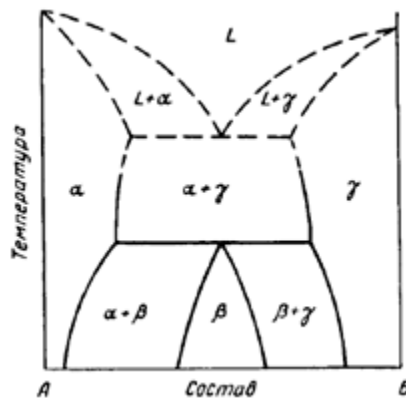
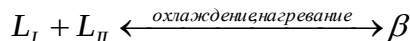


Рисунок 67 – Фазовая диаграмма с перитектоидным превращением

мало. Основываясь на подобии перитектоидной и перитектической реакций, можно было бы ожидать, что перитектоидное превращение будет очень медленным. Реакция между высокотемпературными фазами (α и γ) при охлаждении должна протекать на межфазовой границе, где должен образовываться слой низкотемпературной β -фазы. Для продолжения реакции необходима диффузия через растущий слой β при относительно низкой температуре, где скорости диффузии малы. Поэтому обычно можно ожидать, что по достижении комнатной температуры превращение будет неполным.

7.9 Двойные синтектические системы

Аналогично монотектической разновидности эвтектики существует синтектическая реакция, являющаяся разновидностью перитектики. При этой реакции повышение температуры приводит к распаду твердой фазы на две несмешивающиеся жидкости:



Этот случай иллюстрируется рис. 68. Такая диаграмма может быть ограничена полем двух жидкостей с верхней критической точкой, но это лишь одна из нескольких возможностей. Так как среди промышленных сплавов до настоящего времени не наблюдалось синтектических реакций, о характере превращения в таких сплавах известно очень мало. Однако легко видеть из диаграммы равновесия, что каждый жидкий сплав, состав которого попадает в область составов синтектической линии, должен разделиться на две жидкости, существующие в сосуде скорее всего в виде отдельных слоев. Затвердевание должно начаться на изотерме синтектической реакции, причем L_I должна соединяться с L_{II} , образуя β -фазу. Очевидно, β -фаза будет образовываться на межфазовой границе между жидкими слоями и будет препятствовать дальнейшей реакции, в результате чего заметный слой β сможет

образоваться только при очень длительной выдержке. Поэтому отличить синтектический сплав от сплавов, составы которых лежат по обе его стороны, невозможно, за исключением, конечно, случая достижения истинного равновесия.

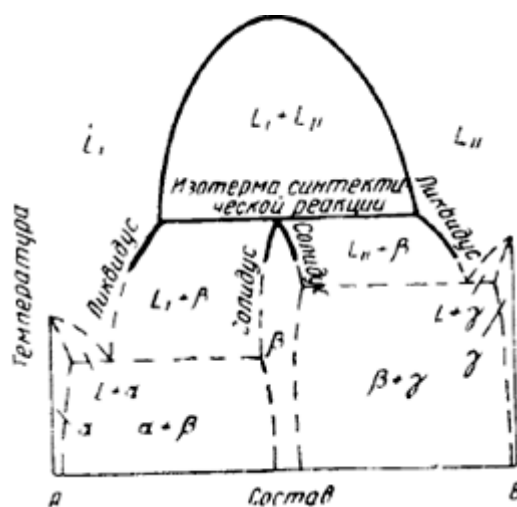


Рисунок 68 – Диаграмма состояния с синтектическим равновесием

7.10 Фазовые диаграммы равновесия систем двух компонентов, неограниченно взаимно растворимых в жидком состоянии и образующих химическое соединение

При сплавлении компонентов, имеющих большое различие в размерах атомов, кристаллическом строении и свойствах, возможно образование химических соединений A_nB_m . Этот тип диаграмм включает несколько видов в зависимости от устойчивости или неустойчивости химического соединения, а также возможности образования не одного, а нескольких химических соединений (рис. 69-70).

Химическое соединение A_nB_m образуется при определенном соотношении компонентов, которому соответствует определенная ордината на диаграмме.

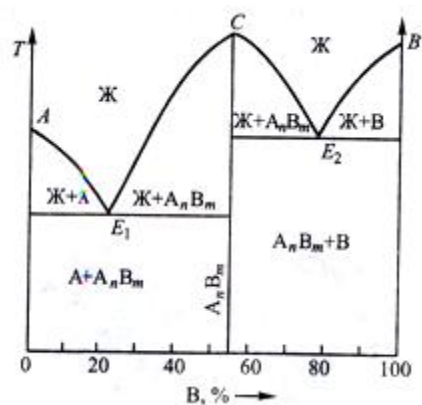


Рисунок 69 – Диаграмма фазового равновесия с образованием устойчивого химического соединения

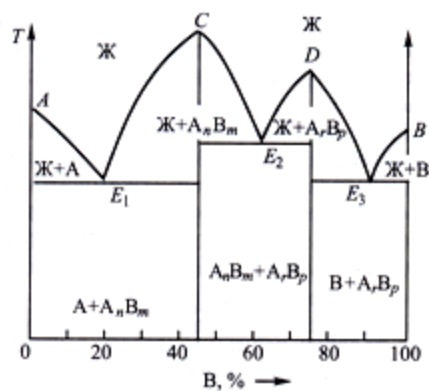


Рисунок 70 – Диаграмма фазового равновесия с образованием двух устойчивых химических соединений

Оно устойчиво, т.е. не разлагается при нагревании до температуры его плавления (точка C на диаграмме). Химическое соединение можно рассматривать как однокомпонентную систему, поскольку изменение концентрации входящих в него компонентов в соответствии с правилом фаз невозможно.

Таким образом, систему сплавов двух компонентов, образующих устойчивое химическое соединение, можно рассматривать как две системы, одним из компонентов которых является химическое соединение, а вторым — компонент А или В. При этом диаграмма может быть сведена к двум простым диаграммам эвтектического типа с отсутствием растворимости в твердом состоянии. Подобным же образом поступают с диаграммами, в которых образуется несколько химических соединений (рис. 70). Если в системе сплавов образуются твердые растворы компонентов и твердые растворы на базе химического соединения A_nB_m (рис. 71), то диаграмму можно рассматривать как две диаграммы эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии, где α , β — соответственно твердые растворы на базе чистых компонентов, а γ — твердый раствор на базе химического соединения A_nB_m .

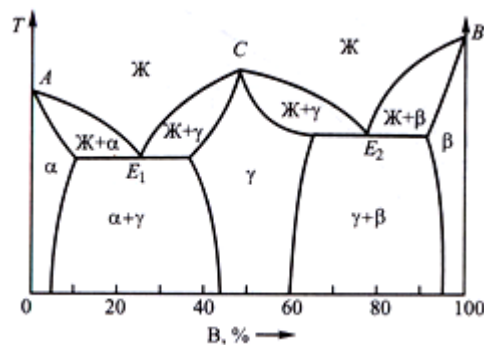


Рисунок 71 – Диаграмма фазового равновесия с образованием твердого раствора на базе устойчивого химического соединения

Если химическое соединение при нагреве до температуры плавления не диссоциирует, оно является устойчивым. Такое химическое соединение в диаграммах состояния играет роль компонента. С элементами, составляющими данную систему, устойчивое химическое соединение может образовывать как механические смеси (рис. 72, а), так и твердые растворы на базе химического соединения (рис. 2, б, в). Диаграмму состояния,

приведенную на рис. 72, а, можно рассматривать как сложную, состоящую из двух: 1) компонент A — химическое соединение A_nB_m и 2) компонент B — химическое соединение A_nB_m . В месте соединения двух диаграмм получается точка перелома или острая вершина. Наличие такой вершины на линии ликвидуса

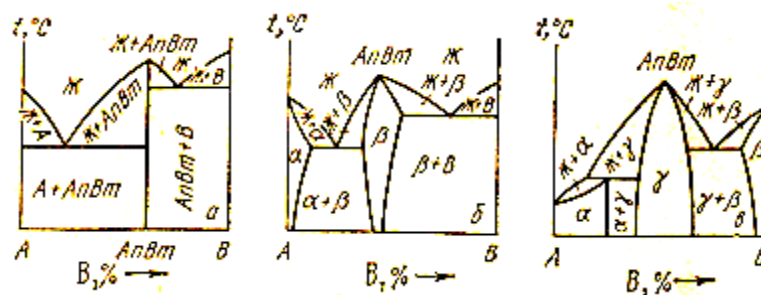


Рисунок 72 – Диаграммы состояния сплавов из компонентов, образующих устойчивые химические соединения

является характерным признаком, указывающим на возникновение устойчивого химического соединения при такой концентрации сплава.

Однофазную область твердых растворов компонентов в этом соединении называют областью гомогенности. Различают соединения с широкой областью гомогенности, исчисляемой процентами, и соединения с узкой областью гомогенности, исчисляемой десятками и меньшими долями процентов и не выявляемой на диаграммах фазового равновесия, построенных в обычном масштабе. Соединения, образующие широкие области гомогенности, весьма распространены в металлических и полупроводниковых системах (металлические соединения типа фаз внедрения, халькогениды и др.). Н. С. Курнаков выделяет среди соединений этого типа две группы: дальтониды и бертоллиды.

Дальтониды — соединения с широкой областью гомогенности, характеризуются тем, что формульный состав соединения находится внутри области гомогенности (рис.

73 а, б, в); общим для диаграмм с дальтонидными фазами является присутствие сингулярной точки на кривых ликвидуса и солидуса, состав которой отвечает дальтониду и простым стехиометрическим соотношениям компонентов.

Бертоллиды характеризуются тем, что формульный состав соединения лежит вне области гомогенности (рис. 73, г, д). Это означает, что соединение бертоллидного типа формульного состава не существует. Сплав, отвечающий формуле соединения, состоит из двух фаз, одна из которых представляет собой твердый раствор на основе соединения.

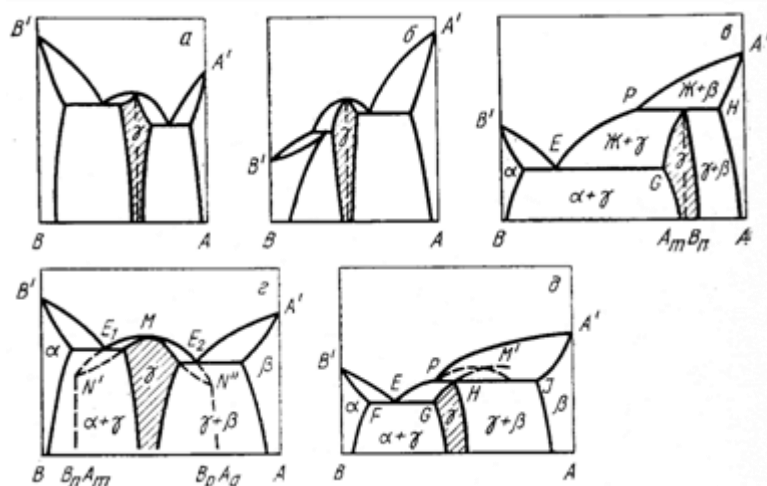


Рисунок 73 – Системы, в которых образуются дальтонидные (а, б, в) и бертоллидные (г, д) фазы; а, б – соединения A_xB_y и A_mB_n являются конгруэнтно плавящимися дальтонидными фазами; в – инконгруэнтно плавящееся соединение A_mB_n – дальтонидная фаза; г – фаза γ с открытым максимумом (кривая ликвидуса) – бертоллидная фаза; д – фаза γ со скрытым максимумом (кривая ликвидуса) – бертоллидная фаза. На рис. а заштрихована область гомогенности соединения A_xB_y , на рис. б – A_mB_n

Контрольные вопросы:

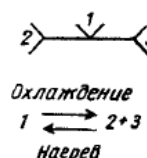
- 1 Дайте определение фазы двухкомпонентной системы
- 2 Какие параметры регулирует правило фаз Гиббса?

- 3 В чем заключается сущность эвтектического превращения?
- 4 Чем отличаются эвтектическое и эвтектоидное превращения?
- 5 Что общего и в чем разница перитектической и перитектоидной реакций?
- 6 Изобразите фазовую диаграмму с монотектическим превращением и запишите уравнение реакции
- 7 Нарисуйте фазовую диаграмму синтетической реакции и запишите уравнение реакции
- 8 Расскажите об особенностях систем с химическими соединениями
- 9 Что такое область гомогенности?

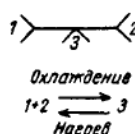
Задания на семинар 7

Различают два класса трехфазных равновесий:

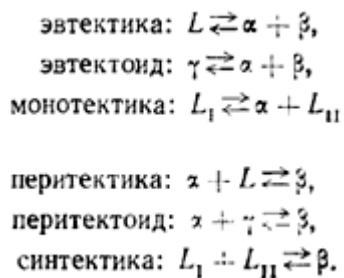
- i. Эвтектического типа, которые представляются как:



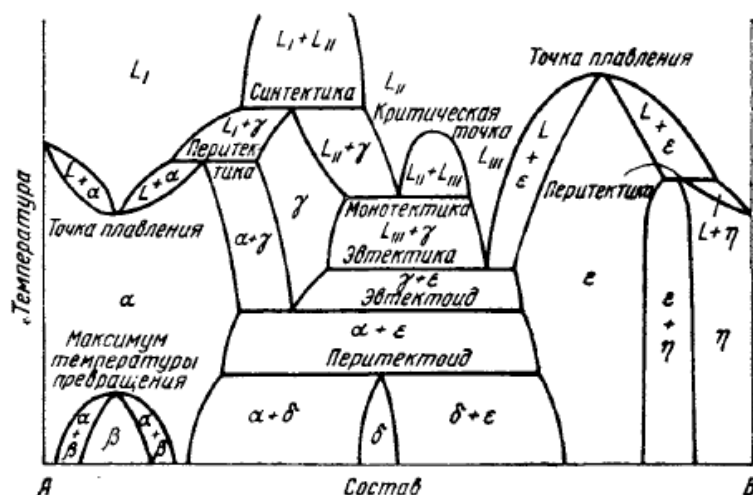
- ii. Перитектического типа:



В каждом из классов можно выделить следующие реакции:



Правила построения иллюстрируются гипотетической ФД:



Задача 7.1

Начертить диаграмму равновесия, состоящую из двух монотектических и одной перитектической реакции

Задача 7.2

Начертить диаграмму равновесия, состоящую из двух перитектических, одной эвтектоидной и одной перитектоидной реакции. Записать уравнения реакций

Задача 7.3

Установить порядок расположения инвариантных температур, если один компонент, имеющий аллотропическое превращение, а другой компонент не имеющий полиморфного превращения, сочетаются в систему, состоящую из перитектической и перитектоидной реакций.

Задача 7.4

Компонент A плавится при 800°C ; B – при 700°C ; β -фаза плавится конгруэнтно при 1000°C ; ее состав 50% B . Имеются следующие изотермические реакции:

Моноэвтектика: L (60% B) $\leftrightarrow$ β (55% B) + L_{II} (80% B), при 950°C .

Перитектика: σ (85% B) + L_{II} (95% B) $\leftrightarrow$ β (52% B), при 800°C .

Эвтектика: L_I (20% B) $\leftrightarrow$ α (5% B) + β (40% B), при 650°C .

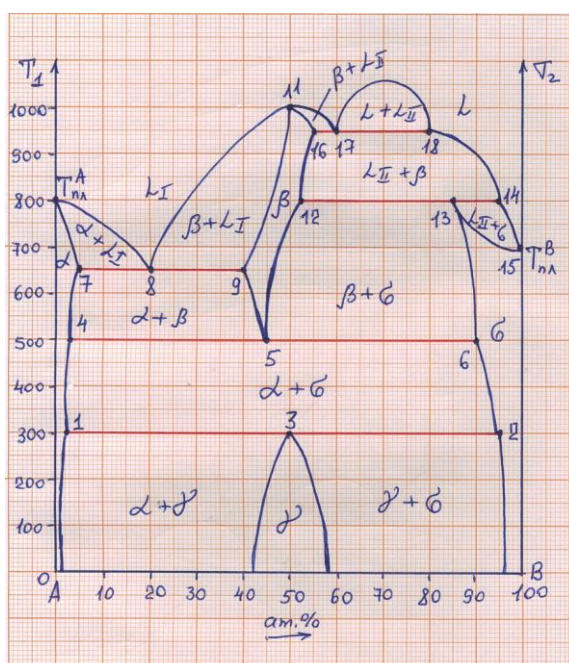
Эвтектоид: β (45% B) $\leftrightarrow$ α (3% B) + σ (90% B), при 500°C .

Перитектоид: α (2% B) + σ (95% B) $\leftrightarrow$ γ (50% B), при 300°C .

Построить диаграмму.

Алгоритм:

- 1) Сделать сетку: отложить по оси абсцисс состав компонентов, по оси ординат – температуру до максимального значения с шагом 100 °C
- 2) Начать построение снизу вверх – отложить три точки:
Перитектоид: α (2% B) (точка 1) + σ (95% B) (точка 2) $\leftrightarrow \gamma$ (50% B) (точка 3) на линии 300°C. Провести линию перитектоидной реакции, соединив точки 1 и 2. Отложить вниз область γ до оси концентраций.
- 3) Построить точки эвтектоидной реакции β (45% B) (точка 5) $\leftrightarrow \alpha$ (3% B) (точка 4) + σ (90% B) (точка 6), соединить точки 4 и 6 эвтектоидной линией при 500°C. Соединить точки 1 и 4, затем 2 и 6.



- 4) Построить эвтектику: L_I (20% B) (точка 8) $\leftrightarrow \alpha$ (5% B) (точка 7) + β (40% B) (точка 9), соединить точки 7 и 9 при 650°C. Соединить линией точки 4 и 7, затем 5 и 9.
- 5) Компонент A плавится при 800°C. Обозначить точкой 10. Соединить с точками 7 и 8.
- 6) β -фаза плавится конгруэнтно при 1000°C; ее состав 50% B. Отложить точку 11 с координатами (50% B, 1000 °C). Конгруэнтно – значит в точке будет максимум. Соединить 11 с 8 и 9.

- 7) Построить перитектику: σ (85% B) (точка 13) + L_{II} (95% B) (точка 14) $\leftrightarrow$ β (52% B) (точка 12), при 800°C.
- 8) Отложить точку плавления второго компонента B на второй температурной оси при 700°C (точка 15). Соединить точки 5 и 12, 6 и 13, 13 и 15, 14 и 15.
- 9) Монотектика завершает построение: L (60% B) (точка 17) $\leftrightarrow$ β (55% B) (точка 16) + L_{II} (80% B) (точка 18), при 950°C

Домашнее задание 7

Задача 7.5

Компонент A плавится при 1000°C, B — при 500°C. Имеется перитектическая реакция P2: α (5% B) (5) + L (75% B) (6) $\leftrightarrow$ β (50% B) (4) при 800°C и другая перитектическая реакция P1: β (55% B) (1) + L (90% B) (3) $\leftrightarrow$ γ (80% B) (2) при 600°C. Построить диаграмму

Задача 7.6

Постройте фазовую диаграмму, содержащую: 1 эвтектид, 1 перитектид, 1 эвтектику, 2 перитектики и 1 синтектику

Задача 7.7

Указать все реакции и фазы на диаграмме $\Rightarrow$

Задача 7.8

Расположить три перитектические реакции на одной фазовой диаграмме различными способами в трех вариантах. Описать, в каком случае использованы широкие и узкие области гомогенности промежуточных фаз.

Записать уравнения реакций

Задача 7.9

Компонент A плавится при 1000°C, B — при 700°C

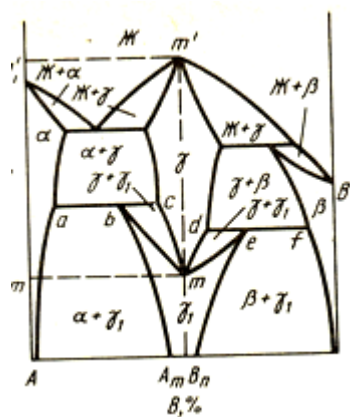
Имеются

1 перитектическая реакция при 800°C: α (5%B) + L (50%B) $\leftrightarrow$ β (30%B)

2 эвтектическая реакция при 600°C: L (80%B) $\leftrightarrow$ β (60%B) + γ (95%B)

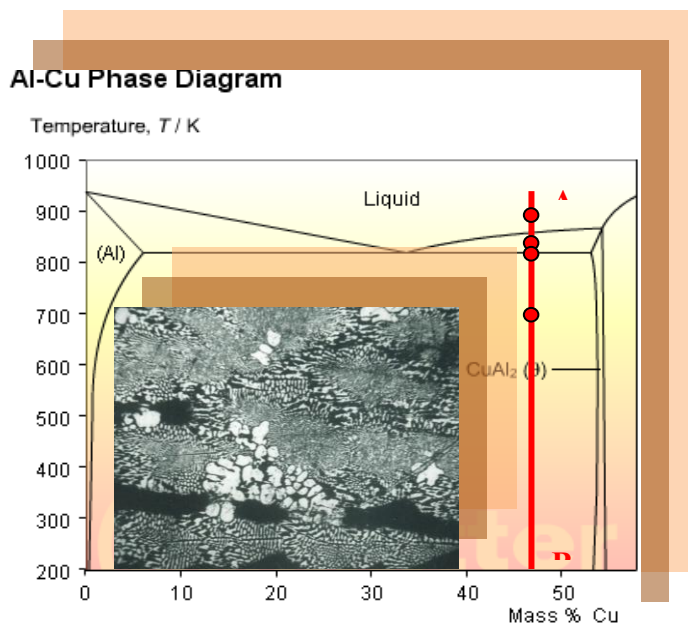
3 эвтектидная реакция при 400°C: β (50%B) $\leftrightarrow$ α (2%B) + γ (97%B)

Начертите фазовую диаграмму



Задача 7.10

Записать правило фаз Гиббса для процессов в точках по линии АВ



ЛЕКЦИЯ 8. КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Конструкционными называют материалы для изготовления деталей машин, элементов сооружений, основным условием эксплуатации которых является силовая нагрузка. Поэтому определяющими параметрами их будут механические свойства. Это отличает конструкционные материалы от других классов материалов – проводящих, изоляционных, оптических, магнитных и др. Классификация конструкционных материалов приведена на рис. 74.

Металлы и их сплавы. Сплавы железа с углеродом и др. элементами – стали и чугуны. Цветные сплавы: традиционная оловянная бронза – сплав меди с оловом и др. сплавы меди с



Рисунок 74 – Классификация конструкционных материалов

алюминием, кремнием, бериллием, свинцом и др. за исключением цинка, потому что в таком случае это будут латуни. Классической маркой бронзы, применяемой издавна и до сих пор для литья колоколов, является колокольная бронза: 80 % меди и 20 % олова с разбросом соотношения 3 %. Недостаток этого сплава - повышенная хрупкость из-за большого содержания олова. Маркировка сплава Бр - бронза, далее следует обозначение добавок, а после их процентное содержание. Например: БрО5 — бронза на основе меди с добавкой 5 % олова. Ц — цинк, С — свинец, Ф — фосфор. Наиболее распространены следующие (литейные) марки: БрО5, БрО19, БрОФ10-1, БрОЦ8-4, БрОЦ10-2 и ковкая БрОС5-25.

Латунь — это двойной или многокомпонентный сплав на основе меди, где основным легирующим элементом является цинк, иногда с добавлением Sn, Ni, Pb, Mn, Fe и других элементов. Легирующие элементы (кроме свинца) увеличивают прочность (твердость), но уменьшают пластичность латуни.

Чугун — сплав железа с углеродом (и др. элементами). Содержание углерода в чугуне не менее 2,14 %, меньше — сталь. Углерод придает сплавам железа твердость, снижая пластичность и вязкость. Большинство чугунов хрупки. Кремний — важнейший после углерода элемент в чугуне, он увеличивает его жидкотекучесть, улучшает литейные свойства

и делает чугун более мягким. Марганец повышает прочность чугуна. Сера в чугуне — вредная примесь, вызывающая красноломкость (образование трещин в горячих отливках). Она ухудшает жидкотекучесть чугуна, делая его густым, вследствие чего он плохо заполняет форму.

Механические свойства определяют способность металлов сопротивляться воздействию внешних сил. Они зависят от химического состава металлов, их структуры, способа технологической обработки и др. факторов. Зная механические свойства, можно судить о поведении металла при обработке и в процессе работы конкретных механизмов.

По характеру действия на металл различают три вида нагрузок:

- статические — действующие постоянно или медленно возрастающие,
- динамические — действующие мгновенно, принимающие характер удара,
- циклические или знакопеременные — изменяющиеся или по величине, или по направлению, или по обоим факторам одновременно. Прочность (упругость) и пластичность материалов являются основными характеристиками.

Упругие деформации происходят за счет изменения межатомных расстояний, они не изменяют структуру металла, его свойства и являются обратимыми. Обратимость означает, что после снятия нагрузки тело принимает прежние форму и размеры, т.е. остаточная деформация отсутствует.

Пластические деформации возникают за счет образования и движения дислокаций, они изменяют структуру и свойства металла. После снятия нагрузки деформации остаются, т.е. пластические деформации носят необратимый характер.

Упругие и пластические деформации определяют для материалов специальной формы при испытаниях на статическое растяжение. Образец закрепляют в захватах разрывной машины (рис. 75) и деформируют при плавно возрастающей (статической) нагрузке. Растяжение-сжатие — вид продольной деформации. При воздействии на материал в нем возникает



Рисунок 75 – Разрывная машина



Рисунок 76 – Внешний вид образцов до растяжения (вверху) и после растяжения (внизу, видна шейка)

сила упругости и противодействует деформации, стремится вернуть состояние материала к исходному.

Чтобы исключить влияние размеров образца, испытание проводят на стандартных образцах с определенным соотношением между исходной длиной L_0 и площадью поперечного сечения S . Обычно это цилиндрические образцы, для сталей 10 мм в диаметре и 100 мм длиной (рис. 76). По результатам испытаний строят диаграммы «нагрузка – деформация» или «напряжение – деформация».

Для тонкого растяжимого стержня закон Гука имеет вид:

$$F = k\Delta L$$

Здесь F — сила, которой растягивают (сжимают) стержень, ΔL — абсолютное удлинение (сжатие) стержня, а k — коэффициент упругости (или жёсткости).

Коэффициент упругости зависит как от свойств материала, так и от размеров стержня. Можно выделить зависимость от размеров стержня (площади поперечного сечения S и длины L) явно, записав коэффициент упругости как

$$k = \frac{ES}{L}$$

Величина E называется модулем продольной нормальной упругости первого рода или модулем Юнга и является механической характеристикой материала.

$$[E] = \text{Па} = \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$$

В твердых телах $E = 10^{10} - 10^{11}$ Па.

Модуль касательной упругости Гука или модуль сдвига второго рода проявляется при сдвигах в твердых телах. При сдвигах возникают силы, стремящиеся вернуть атомы в решетке в первоначальное положение. Для усилия сдвига $\sigma_{\text{сдвига}}$:

$$\sigma_{\text{сдвига}} = \frac{a}{d} \frac{G}{2\pi}$$

где G — модуль сдвига, a — межатомное расстояние в направлении скольжения, d — межплоскостное расстояние.

$E = (2,5 - 3)G$, например $E_{\text{Fe}} = 2 \times 10^5$ МПа, $G_{\text{Fe}} = 0,8 \times 10^5$ МПа

Если ввести относительное удлинение

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} 100\%$$

и нормальное напряжение в поперечном сечении

$$\sigma = \frac{F}{S}, [\sigma] = \text{Па}$$

то закон Гука для относительных величин запишется как

$$\sigma = E\varepsilon$$

В такой форме он справедлив для любых малых объёмов материала.

Также при расчёте прямых стержней применяют запись закона Гука в относительной форме

$$\Delta L = \frac{FL}{ES}$$

Матричный вид закона Гука:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{1111} & c_{1122} & c_{1133} & c_{1123} & c_{1113} & c_{1112} \\ & c_{2222} & c_{2233} & c_{2223} & c_{2213} & c_{2212} \\ & & c_{3333} & c_{3323} & c_{3313} & c_{3312} \\ & & & c_{2323} & c_{2313} & c_{2312} \\ & & & & c_{1313} & c_{1312} \\ & & & & & c_{1212} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{13} \\ 2\varepsilon_{12} \end{pmatrix}$$

Здесь $c_{ijkl} = \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_{kl}}$ – модули упругости. E – свободная энергия в случае изотермической деформации или внутренняя энергия при адиабатической деформации.

8.1 Анализ диаграмм одноосного растяжения

Область напряжений, при которых происходит только упругая деформация, ограничена пределом пропорциональности $\sigma_{np} = F_{np}/S_0$. Здесь F_{np} – нагрузка, соответствующая пределу пропорциональности, S_0 – первоначальная площадь поперечного сечения образца. В этой области в каждом зерне (рис. 77) имеют место только упругие деформации, а для образца в целом выполняется закон Гука –

деформация пропорциональна напряжению (отсюда и название предела).

С повышением напряжения в отдельных зернах возникают микропластические деформации. При таких нагрузках остаточные напряжения незначительные (0.001% - 0.01%).



Рисунок 77 – Микроструктура хромоникелевой нержавеющей стали (травление царской водкой); зерна аустенита. $\times 500$

Напряжение, при котором появляются остаточные деформации в указанных пределах, называется условным пределом упругости $\sigma_{упр} = F_{упр}/S_0$. $F_{упр}$ – нагрузка, соответствующая пределу упругости. В его обозначении индекс указывает на величину остаточной деформации (в процентах), для которой произведено определение предела упругости, например $\sigma_{0.01}$.

Напряжение, при котором пластическая деформация имеет место уже во всех зернах называется условным пределом текучести $\sigma_m = F_{т}/S_0 = F_{0.2}/S_0$. Чаще всего он определяется при величине остаточной деформации 0.2% от начальной длины и обозначается $\sigma_{0.2}$, т. е. для $\epsilon = 0,002$. При этом значении напряжения происходит увеличение деформации при постоянной нагрузке (рис. 78).

Формально, различие между пределами упругости и текучести связано с точностью определения «границы» между упругим и пластическим состоянием, что и отражает слово «условный». Очевидно, что $\sigma_{пл} < \sigma_{0.01} < \sigma_{0.2}$. Отсутствие резкой границы между упругим и пластическим состоянием

означает, что в интервале напряжений между $\sigma_{\text{пл}}$ и $\sigma_{0.2}$ происходят и упругие и пластические деформации.

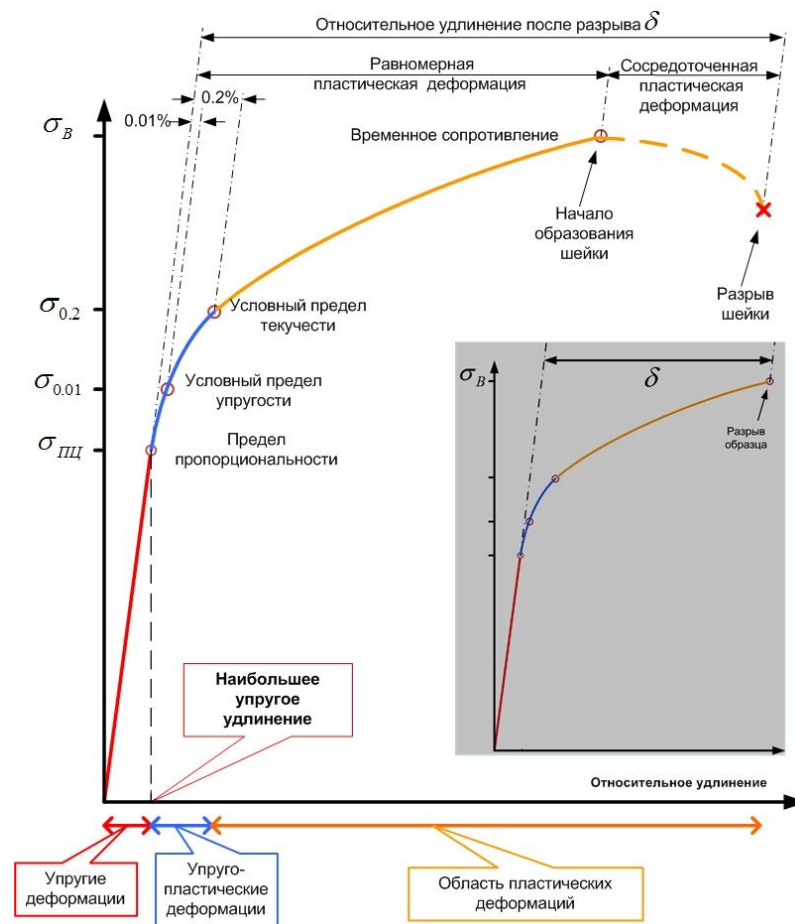


Рисунок 78 – Диаграмма одноосного растяжения. Основной рисунок – растяжение с образованием шейки. На вставке – растяжение без образования шейки

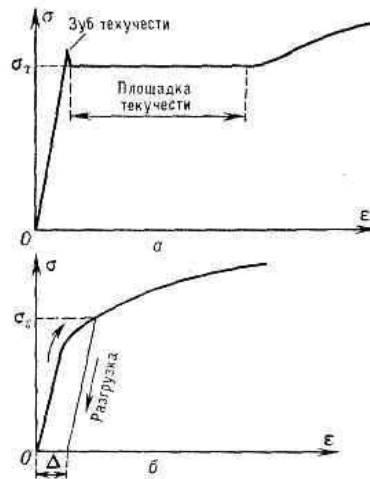
Упругое состояние существует до тех пор, пока во всех зернах металла дислокации неподвижны. Переход к пластическому состоянию наблюдается в таком интервале

нагрузок, при которых движение дислокаций (и, следовательно, пластическая деформация) происходит только в отдельных кристаллических зернах, а в остальных продолжает реализовываться механизм упругой деформации.

Пластическое состояние реализуется, когда движение дислокаций происходит во всех зернах образца. После перестройки дислокационной структуры (завершения пластической деформации) металл возвращается в упругое состояние, но с измененными упругими свойствами. Приведенные обозначения пределов соответствуют одноосному растяжению, диаграмма которого приведена на рисунке 78. Аналогичные по смыслу пределы определяют для сжатия, изгиба и кручения.

Рассмотренная диаграмма характерна для металлов, у которых переход от упругого состояния к пластическому очень плавный. Однако существуют металлы с ярко выраженным переходом в пластическое состояние. Диаграммы растяжения таких металлов имеют горизонтальный участок, и они характеризуются не условным, а физическим пределом текучести. Для малоуглеродистых сталей при нагружении выше предела пропорциональности кривая диаграммы растяжения отходит от прямой, и, плавно поднимаясь, делает скачок (образуя характерный «зуб»), после чего с незначительными колебаниями идет параллельно горизонтальной оси (рис. 79). Образец удлиняется без приращения нагрузки, материал течет. Горизонтальный участок диаграммы, называемый площадкой текучести, для малоуглеродистых сталей находится в пределах относительных удлинений $\varepsilon = 0,2-2,5 \%$. Наличие у материала площадки текучести является положительным фактором в работе стальных конструкций. Если протяженность горизонтального участка достаточно велика, материал называется идеально пластичным (неупрочняющимся). В упрочняющихся материалах площадки текучести нет и точно указать напряжение, при котором впервые возникают пластические деформации, практически невозможно. Для них предел текучести и предел упругости принципиально не отличаются

друг от друга. За предел текучести этих сталей принимается то напряжение, при котором остаточная деформация достигает 0,2 %. При напряжениях, превышающих предел текучести $\sigma_{0,2}$,



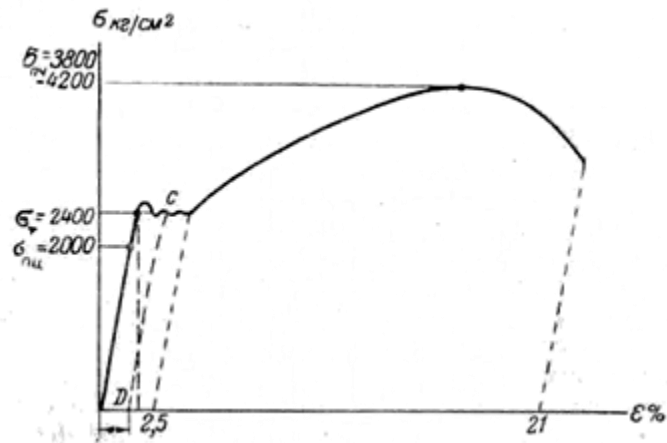
металл переходит в пластическое состояние. Внешне это проявляется в снижении сопротивления

Рисунок 79 – Диаграмма растяжения с зубом и площадкой текучести

действующей нагрузке и видимым изменением формы и размеров. После снятия нагрузки металл возвращается в упругое состояние, но остается деформированным на величину остаточных деформаций, которые могут намного превышать предельные упругие деформации.

Когда относительное удлинение достигает определенной величины ($\epsilon \approx 2,5 \%$ для Ст3, рис. 80), материал прекращает течь и становится опять способным к сопротивлению. Он как бы самоупрочняется. Однако зависимость между напряжениями и деформациями подчиняется уже криволинейному закону, с быстрым нарастанием деформаций, после чего в образце образуется шейка, и наконец, происходит полное его разрушение. Предельная сопротивляемость материала, которая характеризует его прочность, определяется наибольшим напряжением в процессе разрушения. Это напряжение

называют пределом прочности σ_B или временным сопротивлением. В этой точке нагружения в образце



формируется трещина, которая очень быстро развивается и приводит к разрыву образца.

Рисунок 80 - Диаграмма растяжения стали марки Ст3

Легирующие добавки стали. Обычно это никель, марганец. Как правило они повышают предел текучести стали, причем они способствуют стабильности аустенита в низкотемпературной области. Из него делают нержавеющие стали. Отметим, что нержавеющая сталь действительно парамагнитна, как и должно быть у аустенита.

Коэффициент относительного удлинения представляет отношение прироста длины образца после растяжения к первоначальной длине

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} 100\%$$

где L – длина образца после разрушения; L_0 – первоначальная длина образца. Относительное сужение или изменение поперечных размеров представляет отношение уменьшения площади поперечного сечения образца к первоначальной площади поперечного сечения

$$\psi = \frac{S - S_0}{S_0} 100\%$$

где S_0 – первоначальная площадь поперечного сечения образца;
 S – площадь поперечного сечения образца после разрушения.

Коэффициент Пуассона μ — величина отношения относительного поперечного сжатия к относительному продольному растяжению.

$$\mu = \frac{\psi}{\varepsilon}$$

ψ — деформация в поперечном направлении (отрицательна при осевом растяжении, положительна при осевом сжатии); ε — продольная деформация (положительна при осевом растяжении, отрицательна при осевом сжатии).

Этот коэффициент зависит не от размеров тела, а от природы материала, из которого изготовлен образец. Материалы с отрицательным μ неизвестны. Для большинства твердых тел из опыта $\mu \approx 0,25$.

Коэффициент Пуассона и модуль Юнга полностью характеризуют упругие свойства изотропного материала. В таблице 13 приведены упругие свойства некоторых широко используемых металлических материалов.

Таблица 13 – Модули упругости некоторых металлов и сплавов

Материал	Е, ГПа	G, ГПа	μ
Алюминий	71	26	0,34
Германий	81	31	0,29
Дюралюминий	73	27	0,34
Константин	163	62	0,33
Латунь	98	36	0,35
Манганин	124	46	0,33
Медь	123	45,5	0,35
Серебро	79	28	0,37
Серый чугун	108	44	0,22
Сталь	206	80	0,28

8.2 Соотношение Холла-Петча

Это соотношение между пределом текучести и размером зерна d для поликристаллического материала:

$$\sigma_v = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{d}}$$

где σ_0 — некоторое напряжение трения, которое необходимо для скольжения дислокаций в монокристалле, а K — константа, индивидуальная для каждого материала, «коэффициент Холла-Петча». Соотношение Холла-Петча даёт количественное описание роста предела текучести поликристаллического материала с уменьшением размера зерна. В основе этой зависимости лежат дислокационные механизмы пластической деформации: границы зёрен тормозят движение дислокаций. Кроме поликристаллических материалов, данное соотношение применимо также для некоторых слоистых материалов. Важно отметить, что для наноматериалов с размером зерна порядка нескольких десятков нанометров этот закон в той или иной мере нарушается, и проявляется так называемый обратный эффект Холла-Петча, механизмы которого в настоящее время недостаточно изучены.

Соотношение Холла-Петча ограничено размером дислокации. Как только размер зерна составляет 10 нм, границы зерен начинают скользить. Испытания на сжатие, растяжение, сдвиг и кручение относят к разрушающим методам контроля. Описание методики испытания металлов на растяжение (и определение всех терминов) приведены в ГОСТ 1497-73. Испытание на сжатие описано в ГОСТ 25.503-97, а на кручение - в ГОСТ 3565-80.

8.3 Измерения твердости

Твердость — это сопротивление материала проникновению в его поверхность стандартного тела (индентора), не деформирующегося при испытании. Это неразрушающий метод контроля, основной способ оценки качества термической обработки изделия. О твердости судят

либо по глубине проникновения индентора (метод Роквелла), либо по величине отпечатка от вдавливания (методы Бринелля, Виккерса) (рис. 81).

Во всех случаях происходит пластическая деформация материала. Чем больше сопротивление материала пластической деформации, тем выше твердость.

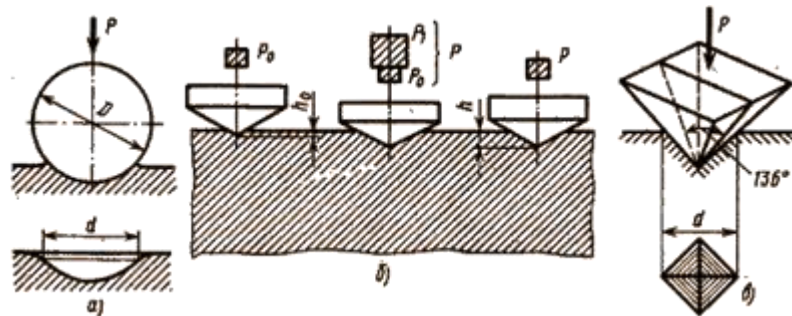


Рисунок 81 – Схемы определения твердости:
а – по Бринеллю; б – по Роквеллу; в – по Виккерсу

В результате вдавливания с достаточно большой нагрузкой поверхностные слои материала, находящиеся под наконечником и вблизи него, пластически деформируются. После снятия нагрузки остается отпечаток. Особенность происходящей при этом деформации заключается в том, что она протекает только в небольшом объеме, окруженном недеформированным материалом.

Твердость по Бринеллю. В материал вдавливаются стальной шарик, и значения твердости определяют по величине поверхности отпечатка, оставляемого шариком. Шарик вдавливают с помощью пресса. Число твердости по Бринеллю HB вычисляют по уравнению:

$$HB = \frac{P}{\frac{\pi D}{2} (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

где P — нагрузка на шарик, кг·с (1 кг·с или килограмм-сила = 0,1 МПа = 9,8 Н); D — диаметр вдавливаемого шарика, мм; d — диаметр отпечатка, мм. Получаемое число твердости при

прочих равных условиях тем выше, чем меньше диаметр отпечатка.

Запись 190HBW10/2000/20 (ISO 6506-1:2005, где 190 — значение твердости по Бринеллю, кгс/мм²; HBW — символьное обозначение твердости по Бринеллю; 10 — диаметр шарика в мм; 2000 — приблизительное значение эквивалентной нагрузки в кгс (2000 кгс = 19600 Н); 20 — время действия нагрузки, с. Твердость мягких сталей 120 кгс/мм², твердость нержавеющей стали 250 кгс/мм².

Метод измерения твердости вдавливанием алмазной пирамиды (твердость по Виккерсу). По этому способу в металл вдавливаются четырехгранная алмазная пирамида с углом в вершине 136° и твердость характеризует площадь получаемого отпечатка. Твердость по Виккерсу HV определяется как усилие, приходящееся на единицу поверхности отпечатка:

$$HV = \frac{2P \times \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,854 \times \frac{P}{d^2} \left(\frac{\text{кгс}}{\text{мм}^2} \right)$$

где P — нагрузка на пирамиду, кгс; α — угол между противоположными гранями пирамиды (136°); d — среднее арифметическое длины обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки, мм.

Таблица 14 – Механические свойства алюминия

Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа:	
в отожженном состоянии	50-80
в деформированном состоянии	120
Предел усталости ($500 \cdot 10^6$ циклов), МПа:	
в отожженном состоянии	40
в деформированном состоянии	50
Относительное удлинение, ϵ :	
в отожженном состоянии	30-40%
в деформированном состоянии	5-10%
Относительное сужение, Ψ :	
в отожженном состоянии	70-90%

в деформированном состоянии	50-60%
Ударная вязкость при температуре 20 °С	140
Твердость по Бринеллю, НВ:	
в отожженном состоянии	25
в литом состоянии	20
в деформированном состоянии	30-35

Контрольные вопросы:

- 1 Изобразите диаграмму одноосного растяжения и укажите напряжения, происходящие при упругих и пластических деформациях материала
- 2 Для чего используют соотношение Холла-Петча?
- 3 Как вычислить твердость по Бринеллю?
- 4 Определите микротвердость материала по методу Виккерса

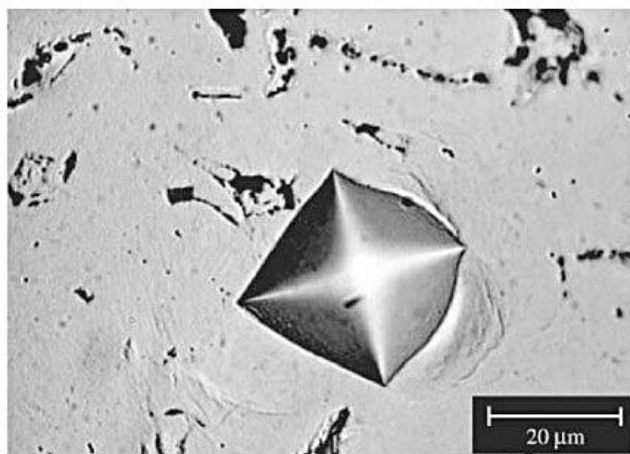
Задания на семинар 8

Задача 8.1

При измерении микротвердости алюминия по методу Виккерса были получены отпечатки с типичным размером диагонали 34,65 мкм.

Рассчитайте микротвердость образца в ГПа, если известно, что нагрузка составляла 255 мН

$$HV = 1,845 \times \frac{P}{d^2} = 1,845 \times \frac{255 \times 10^{-3} \text{ Н}}{(34,65 \times 10^{-6} \text{ м})^2} = 3,8 \times 10^8 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \approx 0,4 \text{ ГПа}$$



Задача 8.2

Цилиндрический стальной образец диаметром 15,2 мм и длиной 250 мм упруго деформирован с использованием нагрузки $F = 48900$ Н. (Механические свойства стали: модуль Юнга $E = 207$ ГПа; модуль сдвига $G = 83$ ГПа; коэффициент Пуассона $\mu = 0.30$). Определить а) относительное удлинение образца в направлении прикладываемой нагрузки; б) относительное изменение диаметра образца

Дано:

$$d = 15,2 \times 10^{-3} \text{ м}$$

$$L = 250 \times 10^{-3} \text{ м}$$

$$F = 48900 \text{ Н}$$

$$E = 207 \text{ ГПа}$$

$$\mu = 0,30$$

$$\Delta L/L - ?$$

$$\Delta d/d - ?$$

$$E = \frac{F \times L}{\Delta L \times S} \Rightarrow$$

$$\Delta L = \frac{F \times L \times 4}{E \times \pi \times d^2} = \frac{4 \times 48900 \text{ Н} \times 250 \times 10^{-3} \text{ м}}{3,14 \times 207 \times 10^9 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \times (15,2 \times 10^{-3} \text{ м})^2} = 3,255 \times 10^{-4} \text{ м} = 0,3 \text{ мм}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} = 1,302 \times 10^{-3} \text{ отн. ед. или } 0,13 \%$$

$$\mu = \frac{\psi}{\varepsilon} = \frac{\frac{\Delta S}{S}}{\frac{\Delta L}{L}} \Rightarrow \Delta S = \frac{\mu \pi d^2}{4} \times \frac{\Delta L}{L} = \frac{\pi (\Delta d)^2}{4}$$

$$\Delta d = \sqrt{\mu d^2 \times \frac{\Delta L}{L}} = \sqrt{0,30 \times (15,2 \times 10^{-3} \text{ м})^2 \times 1,303 \times 10^{-3}} = 3,004 \times 10^{-4} \text{ м}$$

или 0,3 мм

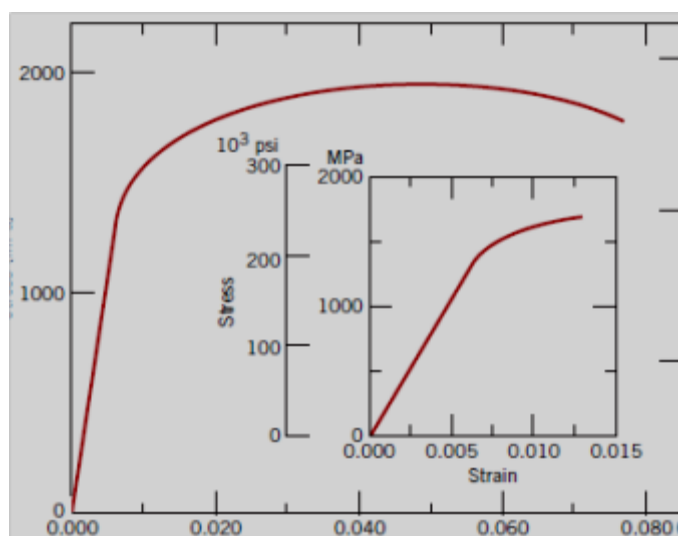
$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{3,005 \times 10^{-4} \text{ м}}{15,2 \times 10^{-3} \text{ м}} = 0,02 \text{ отн. ед. или } 2 \%$$

$$\text{Ответ: } \frac{\Delta L}{L} = 1,303 \times 10^{-3} \text{ отн. ед. или } 0,13 \%, \quad \frac{\Delta d}{d} = 0,02 \text{ отн. ед. или } 2 \%$$

Домашнее задание 8

Задача 8.3

На рисунке представлена диаграмма деформации по результатам испытания стального сплава на растяжение. Определите: а) модуль Юнга; б) предел пропорциональности; в) условный предел текучести; г) предел прочности

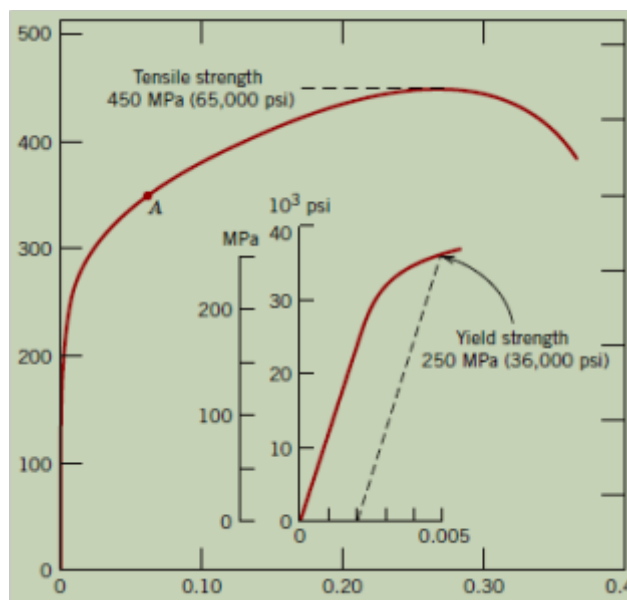


Задача 8.4

Вычислить твердость по Бриннелю для стального образца, если индентор представлен шариком 10 мм диаметром, а диаметр отпечатка составил 2.50 мм. Нагрузка в эксперименте составляла 1000 кг

Задача 8.5

Исходный цилиндрический образец из медного сплава длиной 100 мм в результате испытаний на растяжение удлинился на 5 мм под действием нагрузки, равной 100000 Н. Определите радиус исходного образца. Рассмотрите закономерности поведения этого сплава в соответствии с диаграммой деформации, представленной на рисунке



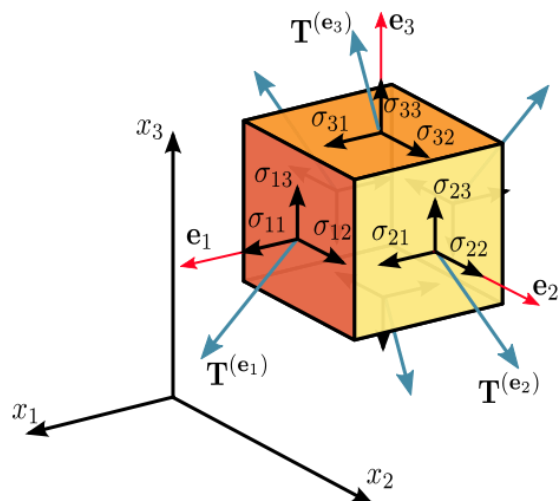
Задача 8.6

Методами нанотехнологий получены частицы алюминия с характерным размером 25 нм. Коэффициент Холла-Петча для алюминия составляет 10^5 Па $\sqrt{м}$. Известно напряжение трения в алюминии, которое необходимо для скольжения дислокаций в монокристалле = 0,5 МПа. К какому пределу стремится предел текучести с увеличением размера кристаллитов до обычных 10 мкм?

Задача 8.7 - Расчет тензора напряжений

Задан следующий тензор напряжений:

$$T_{\sigma} = \begin{pmatrix} 100 & -50 & 20 \\ -50 & 150 & 70 \\ 20 & 70 & -30 \end{pmatrix} \text{ МПа}$$



$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_z \end{bmatrix}$$

Определение инвариантов напряженного состояния

Инвариантом называется величина, не зависящая от системы координат. В частности, напряженное состояние в любой точке является инвариантом, несмотря на то, что составляющие тензора в разных системах координат, т.е. напряжения, действующие по координатным площадкам, различны. Однако, имеются выражения, составленные из напряжений по координатным площадкам, которые остаются постоянными в любой системе координат. Эти выражения и называются инвариантами напряженного состояния в точке или инвариантами тензора напряжений.

$$\begin{aligned} I_1 &= \sigma_x + \sigma_y + \sigma_z = \dots \text{ МПа} \\ I_2 &= \sigma_{xx} \sigma_{yy} + \sigma_{yy} \sigma_{zz} + \sigma_{zz} \sigma_{xx} - \tau_{xy}^2 - \tau_{yz}^2 - \tau_{zx}^2 = \dots \text{ МПа}^2 \\ I_3 &= \det (T_\sigma) \text{ МПа}^3 \end{aligned} \quad (1)$$

Определение главных напряжений

Главными напряжениями называются нормальные напряжения, действующие по площадкам, где отсутствуют касательные напряжения. Координатные оси, являющиеся нормальными к таким площадкам, называются главными осями тензора напряжений, а сами площадки – главными площадками.

Главные напряжения определяются из кубического уравнения:

$$s^3 - I_1 \cdot s^2 + I_2 \cdot s - I_3 = 0 \quad (2)$$

Кубические уравнения общего вида могут иметь комплексные корни, уравнения для определения главных напряжений и главных деформаций всегда имеют три действительных корня.

Пусть задано кубическое уравнение:

$$x^3 + b \cdot x^2 + c \cdot x + d = 0 \quad (3)$$

После подстановки

$$x = y - b/3 \quad (4)$$

получаем приведенное кубическое уравнение:

$$y^3 + p \cdot y + q = 0 \quad (5)$$

Здесь p и q вычисляются по формулам:

$$\begin{aligned} p &= (3c - b^2)/3 \\ q &= 2b^3/27 - bc/3 + d \end{aligned} \quad (6)$$

Формулы Кардано для случая уравнения с тремя действительными корнями имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} \rho &= \sqrt{-p^3/27} \\ \cos \varphi &= -q/2\rho \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

$$\left. \begin{aligned} y_1 &= 2 \cdot \sqrt[3]{\rho} \cdot \cos(\varphi/3) \\ y_2 &= 2 \cdot \sqrt[3]{\rho} \cdot \cos(\varphi/3 + 2 \cdot \pi) \\ y_3 &= 2 \cdot \sqrt[3]{\rho} \cdot \cos(\varphi/3 + 4\pi) \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Далее с помощью подстановки (4) в (3) находим корни исходного уравнения. Решаем наше уравнение (2):

$$s^3 - I_1 \cdot s^2 + I_2 \cdot s - I_3 = 0 \quad (9)$$

Подстановка (4) с новыми обозначениями имеет вид:

$$s = \sigma + I_1 / 3 \quad (10)$$

Здесь изменен знак второго слагаемого подстановки потому, что $b = -I_1$.

Подставляя (10) в (9) получим уравнение аналогичное (5):

$$\sigma^3 + p \cdot \sigma + q = 0 \quad (11)$$

Здесь коэффициенты p и q вычисляются по формулам (6):

$$p = \frac{3 \cdot I_2 - I_1^2}{3} = \dots \text{МПа}^2$$

$$q = \frac{-2I_1^3}{27} + \frac{I_1 \cdot I_2}{3} - I_3 = \dots \text{МПа}^3$$

Заметьте, везде записаны единицы измерения со своими степенями, которые также участвуют в математических операциях вместе со значениями величин!

Далее по формулам (7) находим:

$$\rho = \sqrt{-p^3 / 27} = \dots \text{МПа}^3$$

$$\cos \varphi = -q / 2\rho = \dots \Rightarrow \varphi = \dots \text{рад}$$

По формулам (8) находим корни уравнения (5):

$$\sigma' = 2 \cdot \sqrt[3]{\rho} \cdot \cos(\varphi / 3) = \dots \text{МПа}$$

$$\sigma'' = 2 \cdot \sqrt[3]{\rho} \cdot \cos(\varphi / 3 + 2\pi / 3) = \dots \text{МПа}$$

$$\sigma''' = 2 \cdot \sqrt[3]{\rho} \cdot \cos(\varphi / 3 + 4\pi / 3) = \dots \text{МПа}$$

Учитывая (10), находим корни исходного уравнения (9), являющимися главными напряжениями:

$$\begin{aligned}
\sigma_1 &= \sigma' + \frac{I_1}{3} = \dots \text{МПа} \\
\sigma_2 &= \sigma'' + \frac{I_1}{3} = \dots \text{МПа} \\
\sigma_3 &= \sigma''' + \frac{I_1}{3} = \dots \text{МПа}
\end{aligned}
\tag{12}$$

В соответствии с правилом индексации главных напряжений введены обозначения: σ_1 - алгебраически максимальное напряжение; σ_2 - алгебраически среднее напряжение; σ_3 - алгебраически минимальное напряжение.

Тензор напряжений в главных осях имеет вид:

$$T_\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{pmatrix} = \dots \text{МПа}$$

ЛЕКЦИЯ 9. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

Атомы в твердых телах совершают тепловые колебания около положений равновесия. Вследствие их взаимодействия между собой характер этих колебаний оказывается весьма сложным и точное его описание существенно затруднено. Для упрощенного описания поведения такой системы вместо индивидуального колебания рассматривают нормальное колебание – коллективное движение упругой волны (фонона), охватывающее всю цепочку атомов вдоль направления распространения колебаний. Такое допущение вводится по причине того, что возникшее у одного атома колебательное движение сразу передается его соседям. Число нормальных колебаний, которое может возникнуть в решетке, равно числу степеней свободы частиц кристалла, т. е. $3N$ (N – число частиц, образующих кристалл).

На рис. 82 показана одномерная модель твердого тела – линейная цепочка атомов, отстоящих на расстоянии a (Å) друг

от друга и способных колебаться в направлении, перпендикулярном длине цепочки. Такую цепочку можно рассматривать как струну длиной L , закрепленную на концах, в узлах крайних атомов. При этом возникает стоячая волна, точнее, полволны, средняя часть которой называется пучностью (равна амплитуде колебаний). Такое колебание, или первая гармоника, имеет самую низкую частоту ω_{min} и наз. основным. Следующая гармоника образуется, если струна закреплена в крайних точках и посередине.

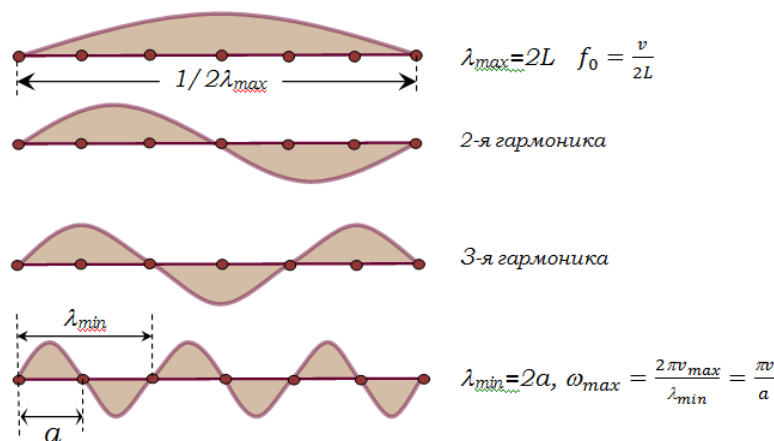


Рисунок 82 – Мгновенные профили поперечных волн, возникающие в одномерной цепочке

Третья гармоника – когда струна закреплена в пяти точках и т. д. Самая короткая длина волны, которая может образоваться в такой цепочке, равна удвоенному расстоянию между атомами цепочки (рис. 82). Ей отвечает максимальная частота ω_{max} . Эта частота является константой материала и определяется межатомным расстоянием и скоростью распространения нормальных колебаний.

Пример: Cu, $a = 3,6 \text{ \AA}$, $v = 3550 \text{ м/с}$, $\omega_{max} = 3 \times 10^{13} \text{ рад/с}$.

Каждое нормальное колебание имеет энергию и импульс

$$p = \frac{\hbar \omega}{v} = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$$

Здесь k – волновое число.

Для характеристики волновых процессов удобно пользоваться волновым вектором $\vec{k}$, по направлению совпадающим с направлением распространения колебаний, а по модулю равным:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{v}$$

Зависимости частоты нормальных колебаний, возникающих в кристаллической решетке, от волнового вектора (длины волны) называются дисперсионными кривыми (рис. 83).

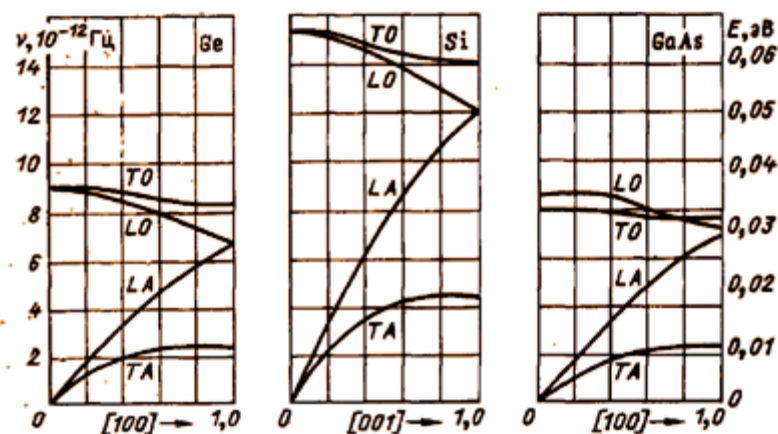


Рисунок 83 – Дисперсионные кривые германия, кремния и арсенида галлия: TA и LA – поперечная и продольная ветви акустических колебаний, TO и LO – поперечная и продольная ветви оптических колебаний (transversal – поперечный, longitudinal – продольный)

Упругие волны в кристалле всегда обладают дисперсией. В частности их фазовая скорость, как правило, отличается от групповой скорости, с которой по кристаллу переносится энергия колебаний. Частоты нормальных колебаний могут занимать не весь интервал от $\omega=0$ до $\omega_{\max}$. В спектре могут быть пустые участки – запрещенные зоны. Т. е. волны с такими частотами в кристалле распространяться не могут.

В зависимости от направления колебаний частиц по отношению к направлению распространения волны различают: продольные, поперечные, поверхностные и нормальные волны (волны в пластинах).

В продольной волне частицы колеблются вдоль направления распространения волны. Колебания могут распространяться в твердой, жидкой и газообразных средах.

Если направление колебаний частиц среды перпендикулярно направлению распространения, то такие колебания называются поперечными (или сдвиговыми). Они могут распространяться только в среде, которая обладает упругостью формы.

Продольные и поперечные волны могут распространяться в чистом виде только в неограниченной среде или в теле, размеры которого в направлениях, не совпадающих с направлением распространения волны, значительно превышают длину последней.

9.1 Понятие «фонон». Фононный спектр. Характеристическая температура Дебая

Фонон – минимальная порция энергии, которую может испустить или поглотить кристаллическая решетка при тепловых колебаниях, соответствующая переходу между соседними уровнями. Это может быть квант не только тепловых, но и звуковых и оптических колебаний. Которые могут распространяться в твердом теле. Оптические колебания возникают при облучении материала светом после поглощения фотонов, передающих энергию и импульс решетке. Фононы являются бозонами, т.е. подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна. Распределение по энергиям выглядит так:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E_{\phi}}{kT}} - 1}$$

Энергия квантового осциллятора (рис. 84):

$$E = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

ω – частота колебаний осциллятора, $n = 0, 1, 2, \dots$ – квантовое число.

Средняя энергия $\langle E_{n.k.} \rangle$ возбужденного колебания, имеющего частоту ω

$$\langle E_{n.k.} \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{kT} - 1}$$

График функции распределения $f(E)$ фононов по энергиям показан на рис. 85. Из графика видно, что при данной температуре T в решетке возбуждаются все нормальные колебания вплоть до колебаний с энергией $\hbar\omega \approx kT$. Колебания с более высокими частотами, которым отвечают кванты энергий $\hbar\omega > kT$, практически не возбуждаются.

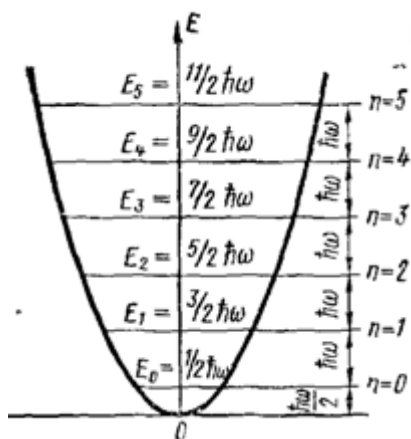
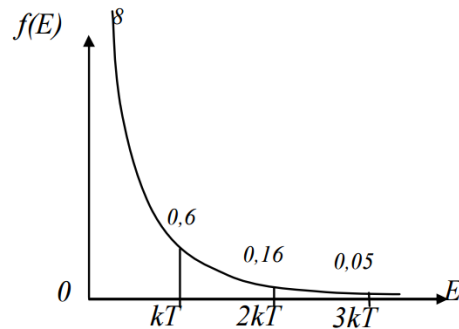


Рисунок 84 – Энергетический спектр нормальных колебаний в ω -пространстве

Дебай предположил, что колебания атомов в кристаллической решетке не являются независимыми. Смещение одного из атомов из положения равновесия влечет за собой смещение соседних с ним атомов. Таким образом, кристалл представляет собой систему N упруго связанных между собой атомов, обладающих $3N$ степенями свободы.

Каждая степень свободы (нормальное колебание) может быть представлена как гармонический осциллятор. Взаимодействие



атомов приводит к тому, что колебание, возникшее в каком-то месте кристалла, передается от одного атома к

Рисунок 85 – Энергетическое распределение фононов

другому, в результате чего возникает упругая волна. Эта волна, дойдя до границы кристалла, отражается. При наложении прямой и отраженной волн образуется стоячая волна, которой соответствует нормальное колебание кристаллической решетки.

Длины волн нормальных колебаний, которые могут возникать в одномерной цепочке равны

$$\lambda_n = \frac{2L}{n} \quad n = 1, 2, 3 \dots N$$

где L – длина цепочки, N – число атомов в ней. Число нормальных колебаний Z , длина волны которых равна или больше λ_n , равно, очевидно, n :

$$Z = n = \frac{2L}{\lambda_n}$$

Аналогичным образом можно рассчитать число стоячих волн в трехмерном кристалле объемом V обладающих длиной волны, равной или большей λ . Расчеты показывают, что

$$Z = \frac{4\pi V}{\lambda^3}$$

Так как $\lambda = 2\pi v / \omega$, то

$$Z = \frac{V}{2\pi^2 v^3} \omega^3$$

Дифференцируя это выражение, получим:

$$dZ = g(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2 v^3} \omega^3 d\omega$$

Эта формула определяет число нормальных колебаний, заключенное в интервале частот от ω до $\omega + d\omega$. Функция

$$g(\omega) = \frac{dZ}{d\omega} = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \omega^2$$

определяет плотность заполнения спектрального участка $d\omega$ нормальными колебаниями (частотный спектр этих колебаний). Функция $g(\omega)$ называется функцией распределения нормальных колебаний по частотам.

Т. к. общее число нормальных колебаний, которое может возникнуть в решетке, равно $3N$, то $g(\omega)$ должна удовлетворять условию нормировки:

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N$$

где ω_D – максимальная частота, ограничивающая спектр нормальных колебаний. Если подставить $g(\omega)$ под интеграл и проинтегрировать его, то получится выражение:

$$\frac{V \omega_D^3}{2\pi^2 v^3} = 3N$$

Из него находим характеристическую дебаевскую частоту

$$\omega_D = v \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{V}}$$

соответствующую характеристической температуре Дебая:

$$\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k}$$

Для большинства твердых тел температура Дебая находится в пределах 100-300 К (таблица 15). При θ_D в твердом теле возбуждается весь спектр нормальных колебаний, включая и колебания с максимальной частотой ω_D . Поэтому дальнейшее повышение температуры (выше θ_D) не может уже вызвать

появление новых нормальных колебаний. Функция распределения нормальных колебаний

$$g(\omega) = 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3}$$

Таблица 15 – Температуры Дебая некоторых веществ

Материал	θ_D , К	Материал	θ_D , К	Материал	θ_D , К
Be	1160	Fe	467	Al	418
Mg	406	Co	445	In	109
Ca	219	Ni	456	Tl	89
La	132	Pd	275	C (алмаз)	1910
Ti	278	NaCl	320	Si	658
Pt	229	KCl	227	Ge	366
V	273	Cu	339	Sn (серое)	212
Nb	252	Ag	225	Sn (белое)	189
Ta	231	Au	165	Pb	94,5
Cr	402	Zn	308	Bi	117
Mo	425	Cd	300	KBr	174
W	(379)	Hg	(60-90)	CaF ₂	474

9.2 Теплємкость кристаллической решетки

$$C_V = \frac{dE_{\text{решетки}}}{dT}$$

Теплємкость – это изменение энергии кристаллической решетки при изменении температуры.

Существует не менее 10 формул для расчета теплємкости.

В различных процессах:

1) Изохорный $C_V = \left. \frac{dU}{dT} \right|_{V=\text{const}}$

2) Изобарный $C_p = \left. \frac{dH}{dT} \right|_{p=\text{const}}$

Здесь H – энтальпия. Это термодинамический потенциал или энергия системы, которая может быть преобразована в теплоту при постоянном давлении. Практическое применение этой функции основано на том, что множество химических

процессов в реальных или лабораторных условиях реализуются именно при постоянном (атмосферном) давлении. В частности, энтальпия образования – количество энергии, которое выделяется или поглощается при образовании сложного вещества из простых веществ. Все химические реакции сопровождаются выделением (экзотермические) или поглощением (эндотермические) тепла. Мерой теплоты реакции служит изменение энтальпии ΔH , которая соответствует теплообмену при постоянном давлении. В случае экзотермических реакций система теряет тепло и ΔH – величина отрицательная. В случае эндотермических реакций ΔH положительная.

Для твердых тел $C_V \approx C_p$ (таблица 16).

Таблица 16 - Значения молярных теплоемкостей (Дж/(К×моль)) при T=298 К

Вещество	C_p	C_V	Вещество	C_p	C_V
Al	24,4	23,4	Cu	24,5	23,8
Bi	25,6	25,3	Na	28,2	25,6
W	24,4	24,4	Sn	26,4	25,4
Ge	23,4	23,3	Pt	25,9	25,4
Au	25,4	24,5	Pb	26,8	27,8
Cd	26,0	24,6	Ag	25,5	24,4
Si	19,8	19,8	C (алмаз)	6,1	6,1

Эренфест ввел понятие о фазовых переходах разного рода. Род фазового перехода определяется порядком производных, испытывающих скачкообразное изменение при изменении параметров состояния вещества. Так, если скачком изменяется свойство, определяемое 1-ой производной, это определяет фазовый переход I рода. Например, свойства вещества – объем, энтальпия и энтропия - при переходе его из жидкого в твердое (и обратно) состояния изменяются скачком. Плавление и кристаллизация идут при постоянной температуре и это соответствует изменению $\Delta H(T_{пл})$. Изменение энтальпии вещества при увеличении температуры от T_1 до T_2 (при отсутствии в этом интервале температур фазовых переходов может быть рассчитано по соотношению:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT$$

Во всей температурной области существования данной фазы энтальпия вещества является монотонно возрастающей функцией. Если в рассматриваемом интервале температур происходят изменения фазовых состояний системы, то необходимо учесть энтальпии соответствующих фазовых переходов.

Температурная зависимость теплоемкости обычно задается в виде степенного ряда:

для неорганических веществ

$$3) \quad c_p = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

Для органических веществ:

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$

Коэффициенты a, b, c, d табулированы (справочник Мищенко) в интервале температур 298– T_2 , К.

В некоторых случаях удобно использовать среднюю теплоемкость c_{cp} в интервале температур T_1 – T_2 , которая связана с истинной теплоемкостью соотношением:

$$4) \quad c_{cp}(T_1, T_2) = \left(\frac{1}{T_2 - T_1} \right) \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT$$

Теплоемкость является экстенсивной величиной (так же как внутренняя энергия и энтальпия), т.е. величиной, пропорциональной количеству вещества. Поэтому в практических приложениях используют как удельную теплоемкость, отнесенную к единице массы вещества, так и молярную теплоемкость, отнесенную к молю вещества:

$$5) \quad \text{Удельная теплоемкость: } c = \frac{Q}{m\Delta T}, \quad \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \times \text{К}}$$

$$6) \quad \text{Молярная теплоемкость: } C_M = c \times M,$$

где M – молярная масса вещества

Теплоемкость рассчитывается различным образом для области высоких и низких температур. Отправной точкой является температура Дебая.

Внутренняя энергия твердого тела U складывается из энергии нормальных колебаний решетки. Число нормальных

колебаний, приходящихся на спектральный участок $d\omega$ равно $g(\omega)d\omega$. Умножая это число на среднюю энергию нормального колебания получим суммарную энергию нормальных колебаний, заключенных в интервале $d\omega$

$$dU = \langle E_{н.к.} \rangle g(\omega) d\omega$$

Проинтегрировав это выражение по всему спектру нормальных колебаний, т.е. в пределах от 0 до ω_D , получим полную энергию тепловых колебаний решетки твердого тела:

$$U = \int_0^{\omega_D} \langle E_{н.к.} \rangle g(\omega) d\omega$$

Подставив в это выражение $g(\omega)$ и $\langle E_{н.к.} \rangle$ получим:

$$U = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} d\omega$$

Перейдем к безразмерной величине $x = \hbar \omega / kT$ и к числу атомов в 1 моль. Тогда

$$U = U_0 + 9R\theta_D \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

где $U_0 = 9R\theta/8$ – нулевая энергия одного моля кристалла.

Область высоких температур $T \gg \theta_D$: Французские физики Дюлонг и Пти в 1819 г опытным путем установили, что теплоемкость всех твердых тел не зависит от температуры и примерно равна 25 Дж/(моль×К). Это утверждение носит название закона Дюлонга-Пти. Дальнейшие исследования показали, что теплоемкость твердых тел не зависит от температуры только в области высоких температур и уменьшается с понижением температуры T . С позиции классической теории нельзя объяснить зависимость теплоемкости от температуры. Величина x мала, вследствие чего в разложении экспоненты $e^x = 1 + x + \dots$ можно ограничиться первыми двумя членами. Тогда

$$U = U_0 + 9R\theta_D \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^4 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} x^2 dx = 3RT \sim T$$

Теплоемкость кристалла

$$7) \quad C_V = \frac{dU}{dT} = 3R = 25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \times \text{К}} \quad - \text{закон Дюлонга-Пти.}$$



Pierre Louis Dulong 1785-1838
(53 года) – профессор химии в
Ветеринарной школе в Париже,
профессор физики в Политех-
нической школе. Член Парижской
академии, а затем ее секретарь



Alexis-Thérèse Petit
1791-1820 (29 лет) –
Французский физик, с
1815 г – профессор
Политехнической
школы

Область низких температур $T \ll \theta_D$: Теория теплоемкости тел была разработана Эйнштейном (1907) и Дебаем (1912). Основные положения теории базировались на модели твердого тела, по которой решетка из N атомов отождествлялась с системой N независимых квантовых осцилляторов, колеблющихся с одинаковой частотой – по Эйнштейну и зависимых квантовых осцилляторов, колеблющихся с разными частотами – по Дебаю. При определенной температуре в кристалле устанавливается система $3N$ колебаний. Эти колебания, достигнув поверхности кристалла, отражаются от нее и образуют стоячие волны, связанные с размером кристалла и его упругими свойствами. Число независимых стоячих волн в твердом теле равно $3N$.

Для области низких температур ($T \ll \theta_D$) верхний предел интегрирования можно заменить бесконечностью. Тогда интеграл

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

Может быть взят методами теории функций комплексной переменной или с использованием ζ -функции Римана. Дифференцируя по T найдем закон Дебая, согласно которому в области низких температур теплоемкость решетки изменяется пропорционально кубу температуры:

$$8) \quad C_V = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

Между областями низких и высоких температур лежит достаточно широкая область средних температур (рис. 86), в которой происходит постепенный переход от закона Дебая к закону Дюлонга-Пти. Это наиболее сложная для анализа область температур, в которой теплоемкость рассчитывается по приведенной ранее общей формуле

$$U = U_0 + 9R\theta_D \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

Теплоемкость Эйнштейна:

$$9) \quad C_V = \frac{dU}{dT} = 3R \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{\frac{\hbar\omega}{e^{kT}}}{\left(\frac{\hbar\omega}{e^{kT}-1} \right)^2} = \pi^2 Nk \frac{kT}{F}$$

где F – энергия Ферми.

Ниже температуры Дебая теплоемкость металлов представляет собой сумму электронного и фононного вкладов:

$$C_V = C_V^{эл} + C_V^{фон} = \gamma T + \beta T^3$$

Закон Джоуля-Коппа описывает теплоемкость сложных (т. е. состоящих из нескольких химических элементов) кристаллических тел. Основан на законе Дюлонга-Пти. Каждый атом в молекуле имеет три колебательных степени свободы, и

он обладает энергией $E=3kT$. Соответственно, молекула из n атомов обладает в n раз большей энергией:

$$10) \quad E = 3nkT$$

Молярная теплоемкость сложного вещества равна:

$$C_V = 3nR$$

сумме теплоемкостей составляющих его химических элементов. Закон впервые был высказан Джоулем в 1844 г, а экспериментально подтвержден Коппом в 1864.

9.3 Теплопроводность материалов

Теплопроводность представляет собой процесс переноса энергии от более нагретых частей тела к менее нагретым благодаря хаотическому движению составляющих частиц. Однако механизм теплопроводности зависит от строения вещества.

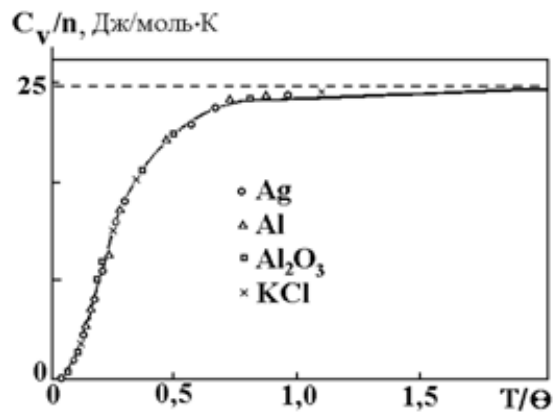


Рисунок 86 – Температурная зависимость теплоемкости некоторых веществ (отмечены значками) и теоретическая кривая (изображена сплошной линией) в области низких, средних и высоких температур

Закон Фурье: в установившемся режиме плотность потока энергии, передающейся посредством теплопередачи, пропорциональна градиенту температуры:

$$q = -\chi \text{grad} T$$

Здесь χ - коэффициент теплопроводности (таблица 17), q – вектор плотности теплового потока, Вт/м².

Таблица 17 – Коэффициент теплопроводности некоторых материалов

Материал	$\chi, \frac{\text{Вт}}{\text{м} \times \text{К}}$	Материал	$\chi, \frac{\text{Вт}}{\text{м} \times \text{К}}$	Материал	$\chi, \frac{\text{Вт}}{\text{м} \times \text{К}}$
Графен	до 5300	Латунь	97-111	Термопаста КПТ-8	0,7
алмаз	1000-2600	Сг	107	Вода	0,6
графит	278-2435	Fe	92	Кирпич	0,2-0,7
SiC	490	Pt	70	Силиконовое масло	0,16
Ag	430	Sn	67	Пенобетон	0,05-0,3
Cu	400	ZnO	54	Древесина	0,15
BeO	370	Сталь	47	Нефтяные масла	0,12
Au	320	Pb	35	Снег	0,11
Al	202-236	Кварц	8	Пенополистирол	0,052
AlN	200	Гранит	2,4	Стекловата	0,041
BN	180	Базальт	1,3	Воздух	0,022
Si	150	Стекло	1-1,15	Вакуум	0

Связь коэффициента теплопроводности χ с удельной электрической проводимостью σ в металлах устанавливает закон Видемана-Франца:

$$\frac{\chi}{\sigma} = LT$$

где $L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e}\right)^2 = 2,45 \times 10^{-8} \frac{\text{Вт} \times \text{Ом}}{\text{К}^2}$ – число Лоренца. Здесь k – постоянная Больцмана, e – элементарный заряд.

Контрольные вопросы:

- 1 Введите понятие фононов посредством рассмотрения квантования энергии гармонического осциллятора
- 2 Изобразите дисперсионные кривые фононного спектра
- 3 Назовите известные вам способы расчета теплоемкости материалов в разных задачах
- 4 Что такое температура Дебая?
- 5 В чем заключается явление теплопроводности?

Задания на семинар 9

Задача 9.1 (в тетради)

Рассчитайте среднюю теплоемкость (Дж/(моль×К)) кристалла кремния в интервале температур (273-493) К

$$C_p(T) = 24,02 + 2,58 \times 10^{-3}T - \frac{4,23 \times 10^5}{T^2}$$

Задача 9.2 (в Excel)

Соединение C₂H₂. Постройте по экспериментальным точкам зависимость $c(T)$ и запишите уравнение для этой зависимости

T, K	c, Дж/(К×моль)
300	41,42
400	46,27
500	50,70
600	54,50
700	57,76
800	60,65
900	63,11
1000	65,33

Домашнее задание 9

Задача 9.3

Щелочь нагревают в интервале температур ($T_{\text{комн}} - 700$)К.

Для твердого NaOH зависимость теплоемкости от температуры дается выражением:

$$c(T) = 7,34 + 125,0 \times 10^{-3}T + \frac{13,38 \times 10^5}{T^2}$$

для жидкой фазы соединения:

$$c(T) = 89,58 - 5,86 \times 10^{-3} T$$

$$\Delta H_{595}^{пл} = 6,36 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Определить суммарную энтальпию реакции. Построить диаграмму фазового перехода в координатах $\Delta H(T)$

Задача 9.4

Определите квазиимпульс p фонона, соответствующего частоте $\omega = 0,1\omega_{\text{max}}$. Усредненная скорость v звука в кристалле равна 1380 м/с, характеристическая температура Дебая равна 100 К

Задача 9.5

При нагревании серебра ($M \approx 108$ г/моль) массой $m = 45$ г от $T_1 = 10$ К до $T_2 = 20$ К было подведено $\Delta Q = 0,71$ Дж теплоты. Используя квантовую теорию теплоемкости Дебая, определите характеристическую температуру θ_D серебра

ЛЕКЦИЯ 10. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

10.1 Температурная зависимость электропроводности металлов и полупроводников

По характеру воздействия электрического поля вещества разделяются на проводники, полупроводники и диэлектрики. На рис. 87 приведена классификация по удельному сопротивлению:

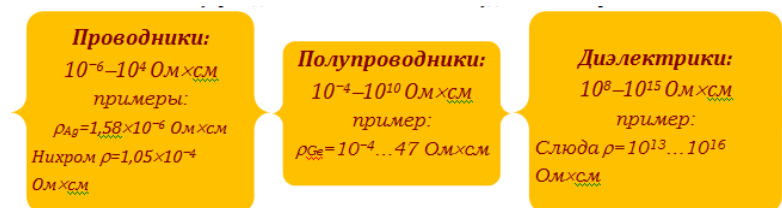


Рисунок 87 – Классификация материалов по удельному сопротивлению

Металлы и полупроводники помимо величины удельного сопротивления отличаются также температурной зависимостью

проводимости. В металлах удельное сопротивление падает почти по линейному закону:

$$\rho(T) = \rho_0(T)[1 + \alpha(T - T_0)]$$

где T_0 и T – начальная и последующая температуры, α (K^{-1}) – температурный коэффициент сопротивления (ТКС).

В полупроводниках с увеличением температуры проводимость увеличивается по экспоненциальному закону:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) + \sigma_1 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

Здесь первое слагаемое представляет собой собственную проводимость, второе – примесную, σ_0 и σ_1 – некоторые слабо изменяющиеся составляющие проводимости, не зависящие от температуры, E_g (эВ) – ширина запрещенной зоны, E_a (эВ) – энергия температурной активации примесной проводимости, $k=8,61 \times 10^{-5}$ эВ/К – постоянная Больцмана. На рис. 88 представлены температурные зависимости концентрации носителей заряда N и электропроводности в донорном полупроводнике. Если прологарифмировать предыдущую формулу, получим:

$$\ln[\sigma(T)] = \ln(\sigma_0) - \frac{E_g}{2k} \frac{1}{T} + \ln(\sigma_1) - \frac{E_a}{k} \frac{1}{T}$$

Концентрация НЗ, а в рассматриваемом случае донорного полупроводника это электроны, зависит от температуры следующим образом:

$$n = \sqrt{\frac{N_c N_D}{2}} \times \exp\left(-\frac{E_C - E_D}{kT}\right)$$

Здесь N_c – эффективная плотность состояний в зоне проводимости:

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

Эффективная плотность состояний в валентной зоне N_v определяется аналогично:

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

m_n^* и m_p^* – эффективные массы электронов и дырок.

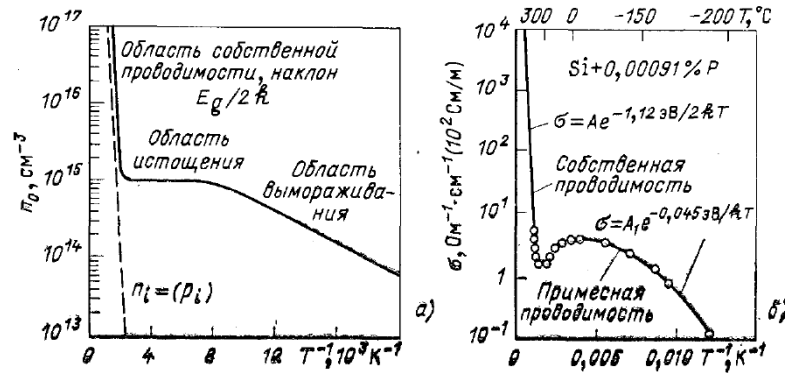


Рисунок 88 – Температурные зависимости концентрации носителей заряда и электропроводности в донорном полупроводнике

$$p = \sqrt{\frac{N_c N_a}{2}} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

где N_a – концентрация, а E_a – энергия активации акцепторных уровней.

Для уровня Ферми в донорном полупроводнике можно записать:

$$F = \frac{E_c + E_D}{2} + \frac{1}{2} kT \times \ln\left(\frac{N_D}{2N_c}\right)$$

В случае $m_p^* = m_n^*$ положение уровня Ферми не зависит от температуры и F лежит в середине запрещенной зоны. При $m_p^* > m_n^*$ уровень Ферми с повышением температуры линейно смещается к дну зоны проводимости, а при $m_p^* < m_n^*$ – к потолку валентной зоны (на рис. 89 кривые 1 и 2 соответственно).

Если полупроводник имеет несколько примесей, то на графике температурной зависимости концентрации и проводимости должно появиться несколько ступенек. Рабочая область полупроводниковых приборов ограничена температурами T_i и T_s .

Энергия активации для собственного полупроводника $E_a = E_g/2$. Температура, при которой в n -типа полупроводнике $F=E_d$, носит название температуры насыщения примеси T_s .

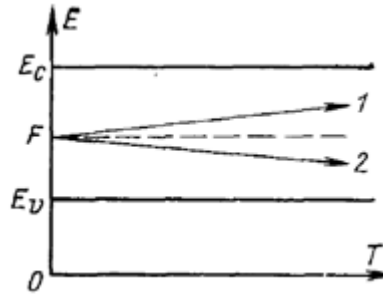


Рисунок 89 – Изменение уровня Ферми с температурой в полупроводнике

Ее можно определить из условия:

$$T_s = \frac{E_c - E_d}{k \ln \left(\frac{N_c}{N_d} \right)} = \frac{\Delta E_a}{k \ln \left(\frac{N_c(T)}{8N_d} \right)}$$

T_s тем ниже, чем меньше энергия ионизации ($E_c - E_d$) и концентрация донорной примеси N_d и чем больше эффективная масса электронов, определяющая величину N_c . При малых значениях ($E_c - E_d$) насыщение примеси наступает при очень низких температурах. Например, в электронном германии, легированном сурьмой в количестве $N_d=10^{16} \text{ см}^{-3}$, для которой энергия ионизации равна 0,0096 эВ, насыщение наступает уже при $T_s = 32\text{K}$.

Температура T_i , при которой наступает собственная проводимость у донорного полупроводника, тем ниже, чем меньше ширина запрещенной зоны и концентрация примеси и чем больше значение эффективных масс НЗ:

$$T_i = \frac{E_g}{2k \times \ln \left(\frac{N_c N_v}{N_d^2} \right)}$$

$$\sigma_n = -\frac{e\hbar\tau_n}{m_n^*} E \quad \sigma_p = -\frac{e\hbar\tau_p}{m_p^*} E$$

Здесь E – электрическое поле, τ_n и τ_p – средние времена релаксации электронов и дырок, соответственно. Подвижность электронов, проводимость и время релаксации связаны между собой соотношениями:

$$\mu_n = \frac{e\langle\tau_n\rangle}{m_n^*} \quad \sigma_n = en\mu_n$$

Температурная зависимость подвижности в общем виде задается соотношением:

$$\mu = \frac{1}{\frac{T^{-3/2}}{a} + \frac{T^{3/2}}{b}}$$

Первое слагаемое в знаменателе отвечает за собственную проводимость, второе относится к примесной проводимости.

10.2 Аморфные материалы. Особенности энергетического спектра. Прыжковая проводимость. Температурная зависимость электропроводности

Например, аморфный кремний $a\text{-Si}$. Его особенность в сохранении ближнего порядка расположения атомов в решетке: расстояния между атомами и углы связей близки к значениям в монокристаллическом $c\text{-Si}$ (тетраэдрическая координация). Основные дефекты в $a\text{-Si}$ – оборванные связи. Их концентрация около 10^{19} см^{-3} . Оборванные связи создают состояния-ловушки в щели подвижности и не участвуют в электропроводности. Аморфный кремний имеет ничтожную проводимость. Атомы водорода уменьшают концентрацию дефектов в $a\text{-Si}$ (рис. 90)

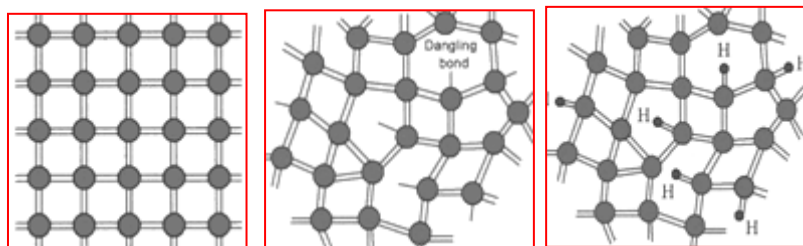


Рисунок 90 – Строение кристаллического кремния $c\text{-Si}$ (а), аморфного кремния $a\text{-Si}$ (б) и аморфного гидрогенизированного кремния $a\text{-Si:H}$ (в)

(пассивируют оборванные связи до 10^{15} см^{-3}). Концентрация Н в пленках $\alpha\text{-Si:H}$ до 15 ат.%. Особенности аморфных и стеклообразных полупроводников связаны с особенностями энергетического спектра электронов. Можно условно говорить о зонной структуре некристаллических веществ. Разупорядоченность структуры приводит к появлению дополнительных разрешенных электронных состояний, плотность которых $g(\varepsilon)$ спадает в глубь запрещенной зоны, образуя "хвосты" плотности состояний. В аморфных полупроводниках термин «запрещенная зона» заменяется понятием «щель подвижности». Для $\alpha\text{-Si:H}$ она равна 1,6-1,8 эВ и увеличивается с увеличением степени гидрогенизации. Электронные состояния в "хвостах" делятся на локализованные и делокализованные (токопроводящие). Резкие границы между этими состояниями называются краями подвижности E_C и E_V . Максимумы $g(E)$, обусловленные дефектами структуры, могут возникать внутри щели и перекрываться друг с другом, как и сами "хвосты" (рис. 91).

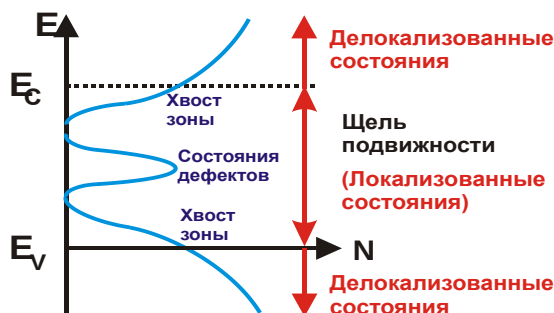


Рисунок 91 – Зонная диаграмма аморфных материалов

В соответствии с этим выделяют три механизма проводимости (рис. 92), которые преобладают в различных температурных интервалах:

а) перенос носителей заряда, возбужденных за край подвижности, по делокализованным состояниям;

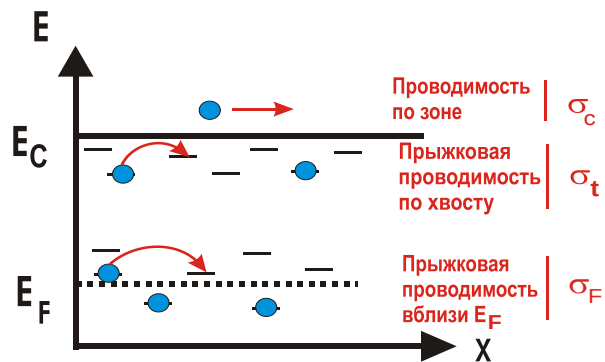


Рисунок 92 – Схематическое изображение трех механизмов проводимости

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}},$$

где E_F – Ферми-уровень, $\sigma_0 = 10^3 - 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

б) Прыжковый перенос носителей заряда, возбужденных в локализованные состояния вблизи краев подвижности

$$\sigma = \sigma_0' e^{-\frac{E_A - E_F + W}{kT}},$$

где W – энергия активации прыжка, E_A – энергетическое

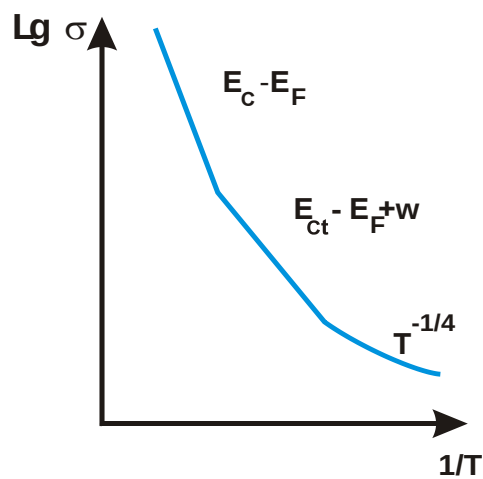


Рисунок 93 – Температурная зависимость электропроводности

положение «эффективного» уровня протекания по состояниям хвоста, $\sigma'_0 \leq 10 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

в) Прыжковый перенос носителей по локализованным состояниям вблизи E_F

$$\sigma = \sigma_{0F} e^{-\frac{1}{\sqrt[4]{kT}}}$$

10.3 Эффект Холла

При наложении на образец скрещенных электрического и магнитного полей наблюдается возникновение поперечной разности потенциалов, называемой ЭДС Холла. Другими словами, если вдоль материала протекает электрический ток, а магнитное поле направлено перпендикулярно к нему, то на гранях кристалла возникает холловский заряд.

Из холловских измерений можно установить транспортные характеристики материала:

- Концентрацию и
- Подвижность носителей заряда
- Удельное сопротивление

Рассмотрим для примера акцепторный полупроводник. Удельное сопротивление ρ ($\text{Ом}\times\text{см}$) полупроводника с примесной проводимостью определяется формулой:

$$\rho = \frac{1}{e p \mu}$$

где e – элементарный заряд; p – концентрация основных носителей тока; μ – подвижность носителей тока.

На дырку, движущуюся в магнитном поле, действует сила Лоренца

$$\vec{F} = e \times [\vec{v} \times \vec{B}]$$

где $\vec{v}$ – средняя скорость упорядоченного движения дырок.

В установившемся состоянии сила Лоренца равна силе электрического поля (рис. 94):

$$e v B = e E$$

Тогда

$$E = v B$$

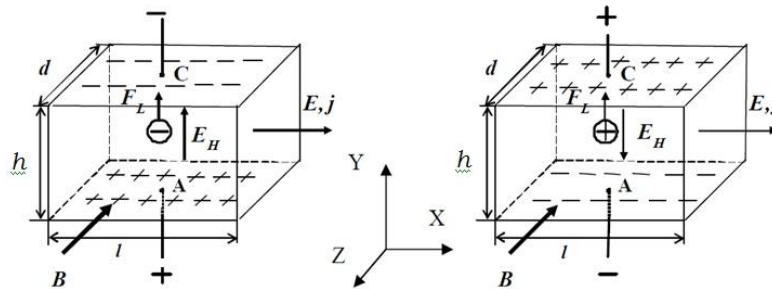


Рисунок 94 - Отклонение носителей заряда под действием магнитного поля в образцах с донорным (а) и акцепторным (б) типом проводимости

Скорость можно найти из выражения для плотности тока

$$j = \frac{I}{S} = e p v = \frac{I}{h d}$$

Здесь h – толщина (высота) образца, d – его ширина.

С учетом этого выражение для электрического поля примет вид

$$E = \frac{B I}{e p h d}$$

Холловская разность потенциалов U_h связана с напряженностью поперечного электрического поля

$$U_h = E h$$

Тогда получим

$$U_h = \frac{B I}{p e d} = \frac{R_H B}{d} I$$

где $R_H = \frac{1}{e p}$ – постоянная Холла.

Таким образом, для определения постоянной Холла следует задать индукцию магнитного поля B , ток через образец I и толщину образца d . Зная постоянную Холла, можно определить концентрацию носителей заряда в пластине:

$$p = \frac{1}{R_H e}$$

Электроны отклоняются в противоположную сторону (рис. 94, а).

Ван дер Пау решил задачу об измерении электрического удельного сопротивления и постоянной Холла для полупроводниковых пластин любой геометрической формы. Предложенный им метод оказался прост в реализации и потому получил широкое распространение. Суть его заключается в следующем. На периферии плоскопараллельной пластины толщиной d (к ее торцам) закрепляются четыре контакта (рис. 95). Через контакты 1 и 2 к образцу подводится ток I_{12} , а между контактами 3 и 4 будет падение напряжения U_{34} . Отношение этих величин будет иметь размерность электрического сопротивления:

$$R_{12,34} = U_{34}/I_{12}$$

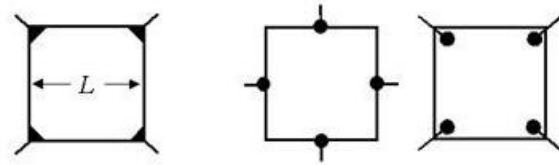


Рисунок 95 - Размещение зондов на образце произвольной формы при измерениях методом Ван дер Пау

Теперь изменим схему измерений: пропустим ток между контактами 2 и 3, а напряжение измерим между контактами 1 и 4. В этой ситуации аналогичная величина с размерностью сопротивления равна:

$$R_{23,14} = U_{14}/I_{23}$$

Ван-дер-Пау показал, что удельное сопротивление образца определяется соотношением:

$$e^{-\frac{\pi R_{12,34}}{\rho}} + e^{-\frac{\pi R_{23,14}}{\rho}} = 1$$

Поскольку это уравнение является трансцендентным, то Ван дер Пау предложил ввести коэффициент f , зависящий от отношения $R_{12,34}/R_{23,14}$ (табл. 18). Это позволило ему выразить ρ в явном виде:

$$\rho = \frac{\pi d}{2 \ln 2} (R_{12,34} + R_{23,14}) f$$

Из таблицы 18 видно, что f изменяется незначительно, в то время как отношение $R_{12,34}/R_{23,14}$ меняется на несколько порядков.

Для измерения постоянной Холла выбираются другие пары контактов (конфигурация контактов близка к скрещенной): через 1 и 3 пропускается ток I_{13} , а между 2 и 4 измеряется напряжение U_{24} .

Таблица 18 - Значения коэффициента f и отношения $R_{12,34}/R_{23,14}$

$R_{12,34}/R_{23,14}$	1	2	5	10	50	100	200	500	1000
f	1,0	0,95	0,81	0,69	0,46	0,40	0,34	0,29	0,25

Сопротивление, определяемое по отношению этих величин $R_{13,24} = U_{24}/I_{13}$, изменится на величину $\Delta R_{13,24}$, если перпендикулярно плоскости пластины включить однородное магнитное поле B . Можно показать, что постоянная Холла в этом случае будет равна: $R_H = \Delta R_{13,24} d/B$.

Контакты должны быть омическими. Известно, что для полупроводника n -типа нужно выбирать металл с меньшей работой выхода, чем у полупроводника, а для p -типа контактный металл должен обладать большей работой выхода. Кроме того контактный металл должен создавать донорную примесь в n -типа полупроводниках и акцепторную в полупроводниках p -типа. Поверхность в месте контакта желательно подвергнуть дополнительному воздействию, например, пайке, которая улучшает адгезию металла к поверхности полупроводника. Этим условиям удовлетворяет сплав 95%In + 5%Sn. Метод измерения электрических параметров основан на измерении поперечного электрического поля, возникающего в образце, по которому протекает ток, помещенном в магнитное поле.

Контрольные вопросы:

- 1 Сравните температурную зависимость электропроводности металлов и полупроводников

- 2 От чего зависит температура насыщения примеси и температура перехода к собственной проводимости в полупроводниках?
- 3 Объясните эффект Холла
- 4 Почему метод Холла и метод Ван дер Пау используются совместно?

Задания на семинар 10

Задача 10.1

Пленка GaAs, выращенная на подложке InAs. Толщина слоя $d = 10$ мкм, $N = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $I = 1 \text{ мА}$, $B = 0,56 \text{ Тл}$, $E_g = 1,42 \text{ эВ}$. Рассчитать холловскую разность потенциалов, коэффициент Холла, среднюю скорость дрейфа и подвижность электронов, удельное сопротивление

$$R_H = \frac{1}{eN} = 6,25 \frac{\text{см}^3}{\text{Кл}}$$

$$U_H = R_H \times \frac{I \times B}{d} = \{\text{действия над единицами измерений} =$$

$$= \frac{\text{см}^3}{\text{Кл}} \times \frac{A \times \text{Тл}}{\text{см}} = \left[T_{\text{л}} = \frac{B \times c}{\text{М}^2} \right] = \frac{\text{см}^2}{\text{Кл}} \times \frac{B \times c \times A}{10^4 \text{ см}} = [K_{\text{л}} = A \times c] =$$

$$= \frac{B}{10^4} \} = 6,25 \times \frac{10^{-3} \times 0,56}{10^{-3}} \times \frac{1}{10^4} = 3,5 \times 10^{-4} B = 0,350 \text{ мВ}$$

$$\rho_S = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{12,34} + R_{14,23}}{2} \times f \left(\frac{R_{12,34}}{R_{14,23}} \right), R_{12,34} = \frac{U_{34}}{I_{12}}, R_{14,23} = \frac{U_{23}}{I_{14}},$$

расчет по методу Ван-дер-Пау, индексы соответствуют номерам контактов.

Допустим, $R_{12,34} = R_{14,23}$.

$$\text{Тогда: } \rho_S = \frac{2\pi d}{\ln 2} \frac{R_{12,34}}{2} = \frac{\pi d U_H}{I \ln 2} = \frac{3,14 \times 10^{-3} \text{ см} \times 3,5 \times 10^{-4} B}{10^{-3} A \times \ln 2} =$$

$$= 1,586 \times 10^{-3} \text{ Ом} \times \text{см} \approx 0,0016 \text{ Ом} \times \text{см}$$

$$\mu = \frac{1}{e \rho_S N} = 3940 \frac{\text{см}^2}{B \times c}$$

$$\text{Холловское поле: } E = \frac{U_H}{d} = \frac{3,5 \times 10^{-4} B}{10^{-3} \text{ см}} = 0,35 \frac{B}{\text{см}}$$

$$\text{Дрейфовая скорость: } v = \mu \times E = 1379 \text{ см/с}$$

$$\text{Плотность тока } j = eN\mu \approx 630 \text{ А/см}$$

Домашнее задание 10

Измерение концентрации носителей заряда и их подвижности по методу Холла.

Для положительного магнитного поля $B+$ проводят сначала измерения для прямого тока ($+I$). Например, I_{CA} для получения холловской разности потенциалов U_{BD+} . Не меняя полярности магнита ($B+$) проводят измерения для противоположного направления тока между теми же контактами $-I_{AC}$ для определения положительного U_{DB+} . То же повторяется для токов I_{DB} (устанавливается U_{AC+}) и $-I_{BD}$ (измеряется U_{CA+}).

Затем меняют полярность магнитного поля (вытаскивают постоянный магнит из установки и вводят его с другой стороны). Аналогично устанавливают значения разностей потенциалов U_{BD-} , U_{DB-} , U_{AC-} и U_{CA-} . На рис. 96 значения напряжений, полученные методом Холла с магнитным полем, показаны в окнах “MAC” и “MBD” с разными знаками в правом квадрате:

$$\begin{aligned} U_1 &= U_{BD-} - U_{BD+} & U_2 &= U_{DB+} - U_{DB-} \\ U_3 &= U_{AC+} - U_{AC-} & U_4 &= U_{CA-} - U_{CA+} \end{aligned}$$

MEASUREMENT DATA					
AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]	
-0.247	-0.230	0.010	-0.126	0.013	
0.148	0.127	-0.108	0.040	-0.103	
CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]	
-0.250	-0.244	-0.133	0.014	-0.128	
0.148	0.140	0.034	-0.102	0.038	

Рисунок 96 – Окно программы Hall effect measurement system (Ecopia, США) с измеренными напряжениями Ван дер Пау и Холла

Если сумма ЭДС $U_1 + U_2 + U_3 + U_4$ положительна, то измеряемый образец p -типа, если отрицательна – n -типа. При расчетах не следует забывать производить действие над единицами и помнить, что концентрация носителей заряда выражается в см^{-3} :

$$N = \frac{8IB}{ed(U_1 + U_2 + U_3 + U_4)}$$

При этом напряжение Холла будет:

$$U_H = \frac{U_1 + U_2 + U_3 + U_4}{8}$$

Определение удельного сопротивления по методу Ван дер Пау выполняют по 8 значениям напряжения на контактах в обход по периметру попарно между двумя контактами пропуская ток, а между двумя другими измеряя напряжение. При этом получают значения напряжений между контактами U_{AB} , U_{-AB} , U_{BC} , U_{-BC} , U_{CD} , U_{-CD} , U_{DA} , U_{-DA} . На рис. 96 они показаны в окнах программы в левом синем квадрате. Значение удельного сопротивления рассчитывают последовательно применяя формулы:

$$R_a = \frac{\pi d f (U_{AB} - U_{-AB} + U_{BC} - U_{-BC})}{4I \times \ln(2)}$$

$$R_b = \frac{\pi d f (U_{CD} - U_{-CD} + U_{DA} - U_{-DA})}{4I \times \ln(2)}$$

$$\rho = \frac{R_a + R_b}{2}$$

В этих уравнениях f – это та же поправочная функция, зависящая от соотношения сопротивлений.

Теперь вы можете рассчитать ρ , N и μ заданного образца.

Задание

1. По рисунку 97 определите входные параметры холловских измерений своего материала. Возьмите оттуда значения тока I , магнитной индукции B , толщины образца D (в зеленом прямоугольнике). И главное! – правильно подставьте значения напряжений в соответствующих окнах программы в формулы теоретической части описания к этой работе.

2. В результате расчетов вы должны получить значения концентрации носителей (bulk concentration), их подвижности (mobility) и удельного сопротивления образца (resistivity) как в окне вашей программы (эти параметры на рис. 98 обведены оранжевым прямоугольником). Точность совпадения – до третьего знака после запятой. Правильно также должен быть определен тип проводимости образца.

INPUT VALUE

DATE: 10-09-2014 USER NAME: EcopiaEcopia1

SAMPLE NAME: GaAs COM PORT: COM3 TEMP: 300 [K]

I = 1.00 mA DELAY = 0.100 [S]

D = 7.100 [um] B = 0.560 [T]

Measurement Number = 1000 [Times]

Рисунок 97 – Входные параметры: ток, магнитная индукция и толщина образца, которые задаются оператором

RESULT

Bulk concentration = -6.986E+18 [/ cm³]

Mobility = 1.448E+3 [cm² / Vs]

Resistivity = 6.169E-4 [Ω cm]

A-C Cross Hall Coefficient = -8.932E-1 [cm³ / C]

Magneto-Resistance = 7.331E-2 [Ω]

Рисунок 98 – Ответ этой задачи - выходные данные: концентрация носителей, тип проводимости, подвижность и удельное сопротивление

ЛЕКЦИЯ 11. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ-1. ПОГЛОЩЕНИЕ

11.1 Определение характеристик материалов по спектрам отражения

Взаимодействие излучения с веществом сводится к совокупности процессов рассеяния (упругого и неупругого), поглощения и генерации электромагнитного излучения. При падении излучения на тело часть света отражается, а другая проходит внутрь среды. В среде часть излучения может

поглотиться или рассеяться (при наличии в ней неоднородностей), а остальная часть пройти через неё. Поглощённое излучение превращается в тепло или излучается с другой длиной волны (фотолюминесценция).

В общем случае световой поток, падающий на образец, делят на три компоненты:

$$\Phi_0 = \Phi_R (\text{отражение}) + \Phi_A (\text{поглощение}) + \Phi_T (\text{пропускание}) \\ = R\Phi_0 + A\Phi_0 + T\Phi_0$$

коэффициент пропускания: $T = \frac{\Phi_T}{\Phi_0}$, коэффициент отражения:

$$R = \frac{\Phi_R}{\Phi_0}, \text{ коэффициент поглощения: } A = \frac{\Phi_A}{\Phi_0}$$

Эти коэффициенты связаны между собой: $A + R + T = 1$

Металлы отличаются высокими значениями коэффициента отражения (рис. 99). Свет проникает в металлы на толщину скин-слоя:

$$\delta = c \times \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \rho}{\mu \omega}} = \frac{m}{c} \sqrt{\frac{\Phi \times Om \times m \times c}{m}} = \left| \Phi = \frac{Kл}{B}, Kл = A \times c \right| \\ = \frac{m}{c} \sqrt{\frac{Kл B}{B A}} c = \frac{m}{c} \sqrt{\frac{A \times c}{A}} c = m$$

Здесь ρ – удельное сопротивление металла, μ – относительная магнитная проницаемость, ω – частота электромагнитных колебаний, c – скорость света, ε_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость. Поверхностный или скин-эффект заключается в уменьшении амплитуды электромагнитных колебаний по мере их проникновения вглубь проводящей среды. В результате этого явления, например, переменный ток высокой частоты при протекании по проводнику распределяется не равномерно по сечению, а преимущественно в поверхностном слое.

В зависимости от проводящей способности, материалы по-разному взаимодействуют со световыми волнами, что доказывает их электромагнитную природу. Металлы хорошо отражают почти во всем спектральном диапазоне.

Полупроводники имеют фундаментальный край поглощения, за пределами которого они становятся прозрачными. Диэлектрические материалы демонстрируют

полосы поглощения, т. е. хорошо отражают или пропускают на отдельных участках спектра (рис. 100).

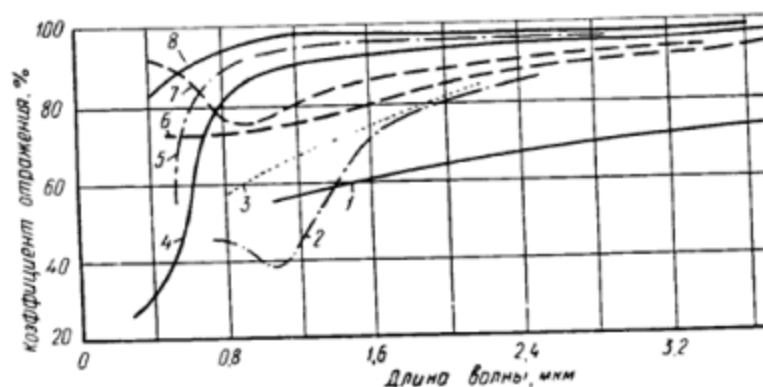


Рисунок 99 – Отражательная способность некоторых металлов в зависимости от длины волны: 1 – железо, 2 – цинк, 3 – вольфрам, 4 – медь, 5 – золото, 6 – алюминий (механически полированный), 7 – алюминий (электролитически полированный), 8 – серебро

По спектральным зависимостям коэффициента отражения можно рассчитать остальные оптические функции: α – коэффициент поглощения, θ – фаза отраженной волны ($-\pi \leq \theta \leq \pi$), n – показатель преломления, k – показатель поглощения, ε_1 – действительная и ε_2 – мнимая части относительной диэлектрической проницаемости ε , для которых комплексная функция описывает линейный отклик системы на внешнее воздействие:

а) диэлектрическая проницаемость $\hat{\varepsilon}(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E)$

б) показатель преломления $\hat{n}(E) = n(E) + ik(E)$

в) коэффициент отражения $\ln(\hat{r}(E)) = \ln(\sqrt{R}) + i\theta$

В области фундаментального поглощения света кристаллом из всех перечисленных функций измерению поддается лишь квадрат амплитуды коэффициента отражения $|r|^2 = R$. Задача заключается в том, чтобы по данным из спектров отражения материала определить остальные оптические функции. Коэффициент отражения полупроводника связан с показателями преломления и поглощения

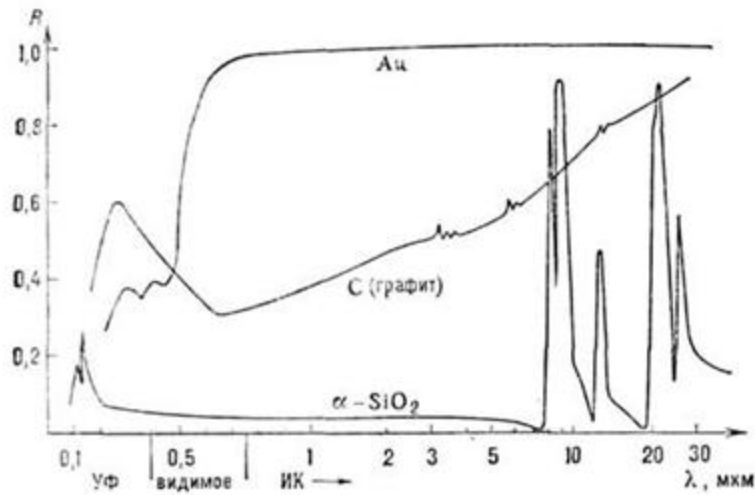


Рисунок 100 – Спектры коэффициентов отражения диэлектрика (α-кварц), металла (Au) и монокристаллического графита

соотношением:

$$|r| \times e^{i\theta} = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1}$$

Из него следует:

$$R = |r|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}; \quad \text{tg } \theta = \frac{2k}{n^2 + k^2 - 1}.$$

Решая систему уравнений относительно n и k , можно выразить их через R и θ :

$$k = \frac{2\sqrt{R} \sin \theta}{(1 - \sqrt{R})^2 + 4\sqrt{R} \sin^2 \frac{\theta}{2}}; \quad n = \frac{1 - R}{(1 - \sqrt{R})^2 + 4\sqrt{R} \sin^2 \frac{\theta}{2}}.$$

Значения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \varepsilon_2 = 2nk = \frac{4\pi\sigma}{\omega}$$

где σ – проводимость.

Коэффициент поглощения α определяется по формуле:

$$\alpha = 4\pi \frac{k}{\lambda}$$

где λ – длина волны в см.

Энергия носителей заряда связана в материалах с их волновым числом k и эффективной массой m^* :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

Если границы энергетических зон располагаются так, что минимум зоны проводимости располагается над максимумом валентной зоны (рис. 101), то при взаимодействии фотона с электроном должны выполняться законы сохранения энергии и импульса:

$$P_V \pm P_{phot} = P_C$$

$$E_V \pm \hbar\nu = E_C$$

где P_V , P_C , E_V , E_C – импульсы энергии зон валентной и зоны проводимости, знак плюс соответствует поглощению, минус – испусканию фотона. Так как в оптическом диапазоне импульс фотона много меньше импульса электрона (импульс фотона с длиной волны $\lambda = 1$ мкм соответствует изменению энергии электрона при параболическом законе дисперсии всего на 10^{-7} эВ), можно считать, что после поглощения фотона электрон из валентной зоны переходит в зону проводимости без изменения импульса или волнового числа k . Переход носит название прямого, а соответствующий полупроводник называется прямозонным. Это соединения типа $A^{III}B^V$: GaAs, InSb, GaN, GaSb, InAs, InP; типа $A^{II}B^{VI}$: CdS, CdSe, ZnO, ZnS, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe; типа $A^{IV}B^{VI}$, PbS, PbSe, PbTe, SnTe, тройные сплавы $Al_xGa_{1-x}As$, $PbSn_{1-x}Te$, $Pb_xSn_{1-x}Se$, $Cd_xHg_{1-x}Te$, $Cd_xHg_{1-x}Se$, $CdTe_xSe_{1-x}$, и др., а также элементарные Te и α -Sn.

Если минимум зоны проводимости находится при другом значении P (смещен), то после поглощения фотона электрон из валентной зоны в зону проводимости переходит с изменением импульса, который передается фонону или у него отбирается:

$$P_V + P_{phon} = P_C$$

где P_{phot} – импульс фотона. Такие переходы носят название непрямых межзонных переходов (рис. 101, б), а полупроводник называется непрямозонным. К непрямозонным относятся Si, Ge, GaP, AlP, SiC, BP, AlAs, AlSb и др.

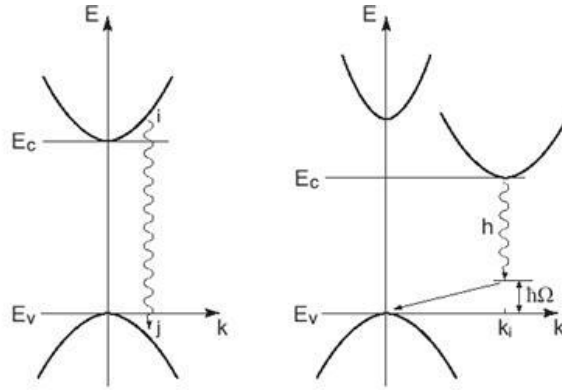


Рисунок 101 – Прямой (а) и непрямой (б) межзонные переходы

Анализ процесса электропроводности в переменном поле высокой частоты приводит к следующим выражениям для проводимости σ и диэлектрической проницаемости вещества ε_1

$$\sigma = \frac{Ne^2}{m^* \left\langle \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right\rangle}$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 - 4\pi\alpha_c$$

Здесь N и m^* – концентрация и эффективная масса носителей заряда. При этом поляризуемость, усредненная по всем временам релаксации τ и энергиям свободных носителей, определяется выражением

$$\alpha_c = - \frac{Ne^2}{m^* \left\langle \frac{\tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right\rangle}$$

С увеличением длины волны растет поляризуемость α_c и уменьшается диэлектрическая проницаемость. При достаточно большом значении α_c диэлектрическая постоянная может стремиться к нулю. Частота ω_p , при которой это происходит, получила название собственной частоты плазменных колебаний:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{m^*}} \quad \text{в СГС}, \quad \omega_p = \sqrt{\frac{N e^2}{\varepsilon_0 m^*}} \quad \text{в СИ}$$

Если ε - действительная отрицательная величина ($\omega < \omega_p$), то излучение не может распространяться. Если же ε - положительная величина ($\omega > \omega_p$), то излучение может распространяться и металл должен быть прозрачным для такого излучения. Щелочные металлы действительно становятся прозрачными в УФ-диапазоне:

$$\nu_p = \frac{\omega_p}{2\pi} = 11,4 \left(\frac{r_s}{r_a} \right)^{-3/2} 10^{15} \text{ Гц}, \quad \lambda_p = \frac{c}{\nu_p} = 0,26 \left(\frac{r_s}{r_a} \right)^{3/2} 10^3 \text{ Å}$$

Значения плазменной частоты ω_p и длин волн

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p}$$

Электромагнитное излучение будет распространяться в среде только в том случае, если в свободном пространстве длин волн того излучения будут меньше λ_p . В противном случае будет иметь место отражение.

Таблица 19 – Прозрачность щелочных металлов в УФ-области спектра

Металл	Li	Na	K	Rb	Cs
λ_p вычисл	1550	2090	2870	3220	3620
λ_p эксперим	1550	2100	3150	3400	—

Плазменные колебания в металле есть коллективные продольные возбуждения газа электронов проводимости, частота которых равна плазменной частоте, определенной ранее как граница пропускания поперечных электромагнитных волн. Электронный газ смещается как целое по отношению к положительному ионному фону. Плазмонами называют квантованные плазменные колебания. Получить плазмон можно пропуская электрон через тонкую металлическую фольгу (неупругое рассеяние) или в результате отражения электрона (или фотона) от металлической пленки. Типичные энергии падающих электронов 1-10 кэВ. Энергия образующегося плазмона 10 эВ.

В диэлектриках плазменные колебания физически точно такие же, что и в металлах: электронная жидкость из валентных электронов смещается по отношению к ионным остовам то в одну, то в другую сторону. В таблице 20 приведены

экспериментально измеренные энергии плазмонов в некоторых материалах.

Таблица 20 – Энергии плазмонов

Материал	Экспериментальное значение $\hbar\omega_p$, эВ
Li	7,12
Na	5,71-5,85
K	3,72-3,87
Mg	10,6
Al	15,3
Si	16,4-16,9
Ge	16,0-16,4

11.2 Внутренний фотоэффект. Фотовольтаика. Солнечные элементы

Уменьшение сопротивления полупроводника под действием излучения называют фоторезистивным эффектом. Добавочная проводимость, обусловленная носителями заряда, созданными оптической генерацией, носит название фотопроводимости. При внутреннем фотоэффекте первичным актом является поглощение фотона. В полупроводниках возможно несколько видов поглощения (рис. 102). Поэтому образование свободных носителей заряда будет происходить по-разному в зависимости от особенностей процесса поглощения света полупроводником. При межзонных переходах имеет место собственная фотопроводимость (переход 1). При наличии в запрещенной зоне полупроводника локальных уровней оптическое поглощение может вызвать переходы электронов между уровнями примеси и энергетическими зонами (переходы 2 и 3, рис. 103). В этом случае проводимость наз. примесной фотопроводимостью. Поскольку энергия ионизации примеси E_{np} меньше ширины запрещенной зоны E_g , то спектр примесного фототока расположен в длинноволновой области по отношению к спектру собственной фотопроводимости. При экситонном поглощении света имеет место создание связанной пары электрон-дырка, которая является электрически нейтральным образованием.

Экситон обладает нулевым спином, так как электрон и дырка имеют противоположно направленные спины. Экситон Френкеля представляет собой пару «электрон-дырка», расположенную в одном узле кристаллической решетки

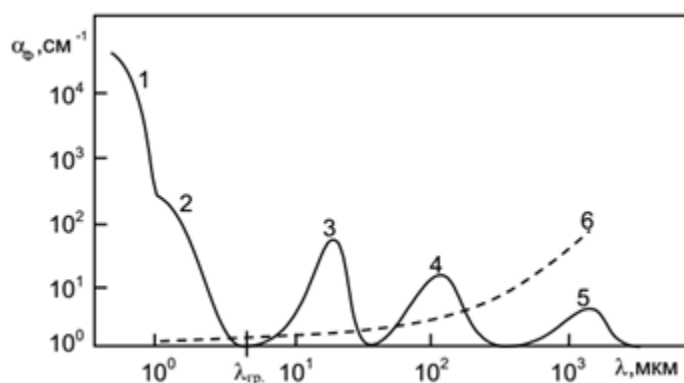


Рисунок 102 – Типичный спектр поглощения полупроводника: 1 – собственное поглощение в результате прямых межзонных переходов, 2 – собственное поглощение при не прямых переходах, 3, 4 – примесное поглощение, 5 – решеточное поглощение, 6 – поглощение свободными носителями заряда

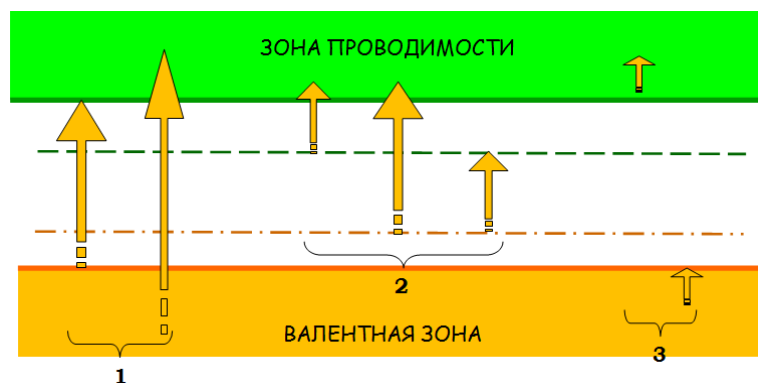


Рисунок 103 – Схема возможных оптических переходов, обуславливающих фотопроводимость: 1 – фундаментальное поглощение, 2 – примесное поглощение, 3 – поглощение свободными носителями заряда

($a_{\text{экс}} < a$), где a – постоянная решетки (рис. 104). Такие экситоны существуют в материалах с малой величиной диэлектрической

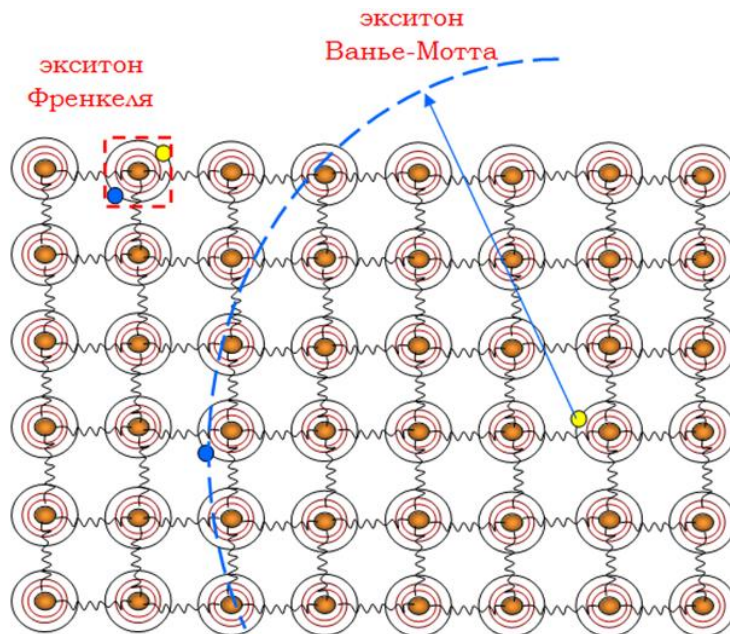


Рисунок 104 – Свободный экситон большого радиуса (Ванье-Мотта) и радиуса одного межатомного расстояния (экситон Френкеля)

проницаемости, например, в щелочных металлах. Энергия связи электрона и дырки в этом случае составляет 0,1–1 эВ. Экситон Ванье-Мотта – когда расстояние между электроном и соответствующей дыркой намного превышает межатомное: $a_{\text{экс}} > a$. Энергия их связи порядка 0,01 эВ. Экситоны этого типа существуют в материалах с высокой диэлектрической проницаемостью – в полупроводниках (например, GaAs) и диэлектриках. Экситоны могут объединяться в комплексы. Энергетически экситоны находятся в запрещенной зоне. В прямозонных полупроводниках экситону соответствует очень узкий пик на краю поглощения, который уширяется и увеличивается с понижением температуры.

Разные длины волн λ поглощаются в материале по-разному по закону Бугера-Ламберта:

$$I(\lambda) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)x}$$

Здесь $I(\lambda)$ – интенсивность света, прошедшего в материал на глубину x , I_0 – интенсивность падающего света, $\alpha(\lambda)$ – коэффициент поглощения в данном материале.

Явление фотопоглощения используется в работе солнечных элементов (СЭ) и фотоприемников, основой конструкции которых является p - n переход под светоприемной поверхностью. В состоянии равновесия уровень Ферми во всем материале должен быть одинаковым. Это условие обеспечивается двойным заряженным слоем в области p - n перехода, т. наз. слоя объемного заряда. Высота потенциального барьера равна разности положений дна зон проводимости p - и n -материалов. Оптическое излучение, падающее на поверхность полупроводниковой структуры с p - n переходом, создает (в основном вблизи поверхности) пары электрон-дырка, причем концентрация пар постепенно спадает от поверхности вглубь полупроводника по направлению к переходу. Если переход находится на расстоянии, меньшем диффузионной длины HN , то они будут вовлечены полем перехода в ОПЗ и разделены. Рассмотрим СЭ на основе пластины КДБ-10. Это значит, что его база p -типа. Она была подложкой при проведении диффузии для создания n -типа эмиттера с концентрацией носителей на 3-4 порядка больше, чем в базе СЭ. Со стороны эмиттера в ОПЗ перехода находится слой положительно заряженных ионов (рис. 105). В базе у перехода расположен слой отрицательных ионов, которые будут притягивать дырки, созданные светом в эмиттере. Дырки под действием электрического поля слоя отрицательных ионов перейдут в p -область. Эти дырки являлись неосновными носителями заряда в эмиттере. В базе до поступления фотогенерированных дырок уже была концентрация собственных дырок, количество которых соответствует уровню легирования КДБ-10. Это были т. наз. тепловые дырки. Пришедшие фотогенерированные дырки являются избыточными по отношению к равновесным. Они создают

положительный потенциал в объеме базы, который может быть снят с базового контакта.

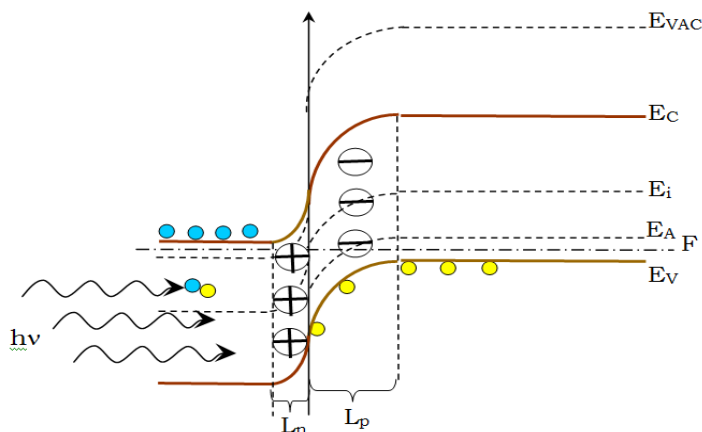


Рисунок 105 – Образование электронно-дырочных пар в фотоприемном эмиттерном слое СЭ

В эмиттере остались фотогенерированные электроны, которые не могут преодолеть барьер и перейти в p -область, но являются избыточными над тепловыми и создают на эмиттерном контакте отрицательный заряд. Так возникает разность потенциалов на обоих контактах солнечного элемента, наз. фотоЭДС холостого хода U_{xx} (когда элемент не отдает выработанный заряд в нагрузку). Таким образом, СЭ под световым излучением становится прямо смещенным переходом. Контактная разность потенциалов (или высота барьера) на переходе понижается на величину U_{xx} .

Вольт-амперная характеристика СЭ отличается от ВАХ полупроводникового диода появлением члена I_ϕ – фототока, генерируемого элементом под действием освещения или тока короткозамкнутого элемента $I_{кз}$, часть которого I_d течет через диод, а другая часть I – через внешнюю нагрузку (рис. 106):

$$I_\phi = I_d + I \quad \text{где} \quad I_d = I_0 \left(\exp \left(\frac{eU}{kT} \right) - 1 \right)$$

Обычная темновая характеристика, в которой I_0 – обратный ток насыщения p - n перехода. При разомкнутой

внешней цепи, когда ее сопротивление бесконечно велико и $I = 0$ можно определить U_{xx} :

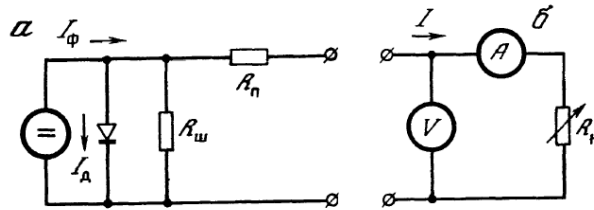


Рисунок 106 – Эквивалентная (а) и измерительная (б) электрические схемы СЭ

$$U_{xx} = \ln \left(\frac{I_\phi}{I_0} + 1 \right) \frac{kT}{e}$$

Для реального СЭ характерно наличие последовательного сопротивление R_{Π} , которое складывается из последовательно включенных сопротивлений контактных слоев, сопротивлений каждой из p - и n -областей элемента, переходных сопротивлений металл-полупроводник, а также шунтирующего сопротивления $R_{ш}$, отражающего возможные поверхностные и объемные утечки тока по сопротивлению, параллельному p - n переходу. Учет этих сопротивлений и рекомбинации в p - n переходе приводит к развернутому выражению для ВАХ СЭ, в которое введен коэффициент A , который отражает степень приближения параметров реального прибора к характеристикам идеального:

$$I = I_\phi - I_0 \left(\exp \frac{e(U + IR_{\Pi})}{AkT} - 1 \right) - \frac{U + IR_{\Pi}}{R_{ш}}$$

Последовательное сопротивление определяется около значения U_{xx} :

$$R_{\Pi} = \frac{\Delta U_{xx}}{\Delta I_{xx}}$$

Шунтирующее сопротивление определяется около значения $I_{кз}$:

$$R_{ш} = \frac{\Delta U_{кз}}{\Delta I_{кз}}$$

В точке U_{xx} сопротивление $R=\infty$, в точке $I_{кз}$ сопротивление $R=0$. Точка P_{max} является точкой максимальной вырабатываемой мощности при данном уровне засветки СЭ. Она выбирается на изгибе световой ВАХ в средней части.

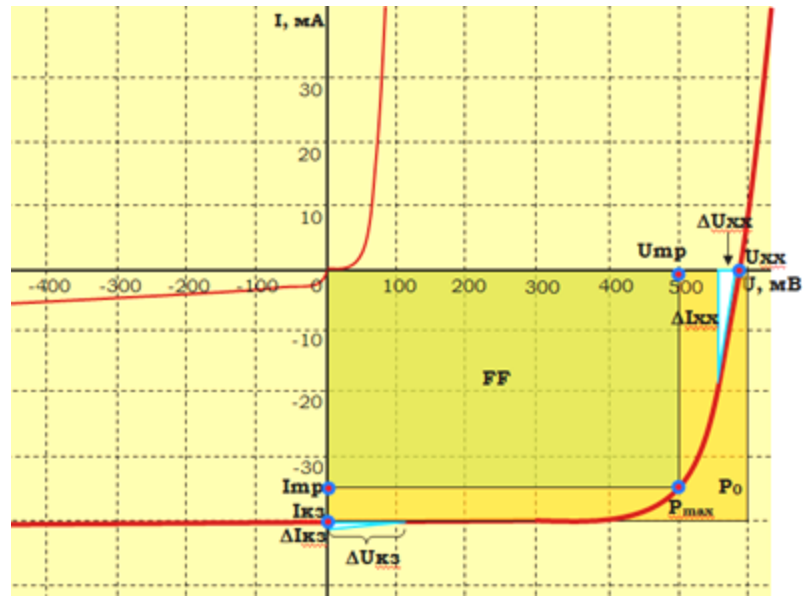


Рисунок 107 – Темновая и световая ВАХ СЭ

Вписанный прямоугольник со сторонами U_{mp} (максимальное напряжение) и I_{mp} (максимальный отдаваемый в нагрузку ток) характеризует так называемый коэффициент заполнения (fill-factor):

$$FF = \frac{U_{mp} I_{mp}}{U_{xx} I_{кз}} = \left(1 - \frac{1}{\ln\left(\frac{I_{кз}}{I_0}\right)} \right) \left(1 - \frac{\ln\left(\ln\left(\frac{I_{кз}}{I_0}\right)\right)}{\ln\left(\frac{I_{кз}}{I_0}\right)} \right)$$

Здесь I_0 – темновой ток СЭ. Описанный вокруг световой ВАХ прямоугольник площадью $U_{xx} I_{кз}$ характеризует мощность падающего излучения P_0 . Ее определяют при помощи эталонного образца, у которого ток короткого замыкания

численно равен P_0 в мВт/см². В международных сертифицированных лабораториях хранятся так называемые первичные эталоны мощности в виде эталонных СЭ. Вторичные эталоны градуируют по первичным и используют в качестве стандартов в фотовольтаических лабораториях, на производстве, где изготавливают СЭ и солнечные батареи. Фототок

$$I_{\phi} = I_0 \left(\exp \frac{eU_{xx}}{kT} - 1 \right) + \frac{U_{xx}}{R_{III}}$$

КПД фотопреобразователя:

$$\eta = \frac{P_{max}}{S \times P_0} = \frac{FF \times U_{xx} I_{K3}}{S \times P_0}$$

R_{II} и R_{III} оказывают непосредственное влияние на эффективность фотопреобразования. Обычно шунтирующее сопротивление на несколько порядков больше последовательного (в современных высокоэффективных СЭ $R_{III} > 10^4$ Ом) и его влиянием можно пренебречь. Увеличение последовательного сопротивления приводит к «треугольному» виду ВАХ СЭ и существенно снижает его КПД.

С практической точки зрения важно знать, каков теоретический предел для КПД фотоэлектрического преобразователя. Выбор материала полупроводника во многом определяет эффективность преобразования. Наибольший КПД следует ожидать от CdTe, GaAs, InP (рис. 108). Свободные избыточные электроны и дырки, сгенерированные в результате фотостимулированного межзонного перехода (или перехода между разрешенной зоной и примесным уровнем) часто тут же рекомбинируют друг с другом. Помешать их аннигиляции можно только вытянув носители одного знака через переход. Эффективность этого процесса определяется с одной стороны, скоростью поверхностной рекомбинации s , с другой – коэффициентом сбора. На границе SiO₂/Si достигнуты $s < 1$ см/с и применяются в приборах с зарядовой связью (ПЗС-матрицах), в GaAs типичные значения 10^5 см/с. Для уменьшения s используют различные приемы пассивации поверхности пленками, в том числе оксидными.

Коэффициент сбора – отношение числа избыточных НЗ, разделенных переходом, к числу созданных светом электронно-дырочных пар. Он связан с технологическими

характеристиками СЭ и может быть определен через скорость поверхностной рекомбинации фотогенерированных носителей заряда s , которую можно уменьшить за счет пассивации

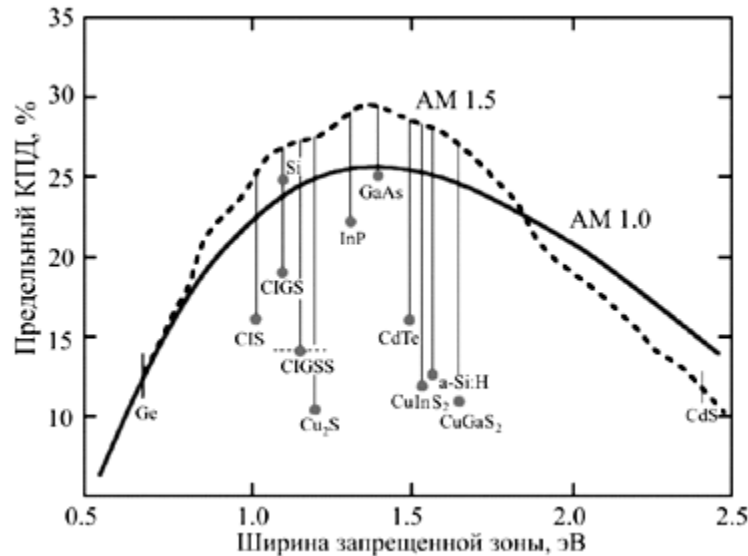


Рисунок 108 – Зависимость максимального КПД СЭ от ширины запрещенной зоны современных материалов ($T=25^{\circ}\text{C}$): CIS – CuInSe_2 , CIGS – Cu(In,Ga)Se_2 , CIGSS – Cu(In,Ga)(S,Se)_2

поверхности фотопреобразователя специальными покрытиями, диффузионную длину носителей заряда l , коэффициент их диффузии D , коэффициент поглощения α , глубину залегания p - n перехода x_j :

$$Q = \frac{1 + \frac{s}{\alpha D}}{s \frac{l \sinh\left(\frac{x_j}{l}\right)}{D} + \cosh\left(\frac{x_j}{l}\right)}$$

Контрольные вопросы:

- 1 Каковы особенности взаимодействия света с металлами?
- 2 Какие виды поглощения в полупроводниках вы знаете?
- 3 Объясните понятия плазменной частоты и плазмона

- 4 В чем заключается внутренний фотоэффект?
- 5 Расскажите о работе солнечных элементов
- 6 Какие характеристики солнечных элементов можно измерить по световой ВАХ?

Задания на семинар 11

Задача 11.1

Рассчитать коэффициент поглощения α , см^{-1} на 700 нм для c-Si, если коэффициент отражения $R = 33,2\%$ и фаза отраженной волны $\theta = 1,87 \times 10^{-3}$

Домашнее задание 11

Задача 11.2

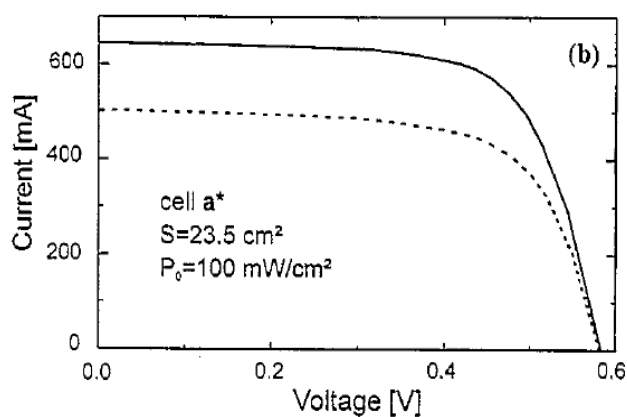
Для c-Si СЭ известны темновой ток 10^{-11} А и ток короткого замыкания 10 мА. Определить КПД СЭ в условиях $P_{\text{пад}} = 32,5 \text{ мВт/см}^2$ при площади $S = 0,97 \text{ см}^2$

Задача 11.3

c-Si СЭ. *n*-Эмиттер толщиной 0,5 мкм легирован до $N = 15 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что соответствует удельному сопротивлению $10^{-3} \text{ Ом} \times \text{см}$ и времени жизни неосновных носителей (дырок) $5,5 \times 10^{-4}$ мкс. Найти коэффициент собирания НЗ для длины волны 568 нм, которой соответствует комплексная $\epsilon = 16 + i0,40$, если скорость поверхностной рекомбинации составляет $s = 10^5 \text{ см/с}$

Задача 11.4

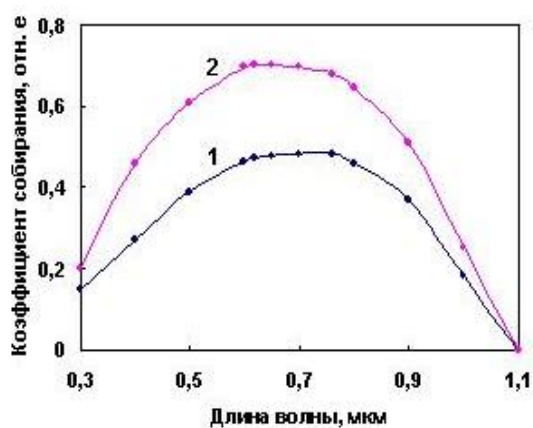
Найти КПД солнечных элементов: исходного (ИСХ, штриховая линия) и после электрохимической обработки фотоприемного слоя (ЭХ, сплошная линия). Заполнить таблицу



СЭ	U_{xx} , мВ	$I_{кз}$, мА	U_{mp} , мВ	I_{mp} , мА	FF	P_{max} , мВт	η , %
ИСХ							
ЭХ							

Задача 11.5

По спектральной характеристике (1) для кремниевого элемента без антиотражающего покрытия определить диффузионную длину НЗ в базе, если, на длине волны 700 нм коэффициент поглощения $\alpha = 215 \text{ см}^{-1}$



ЛЕКЦИЯ 12. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ-2. ИЗЛУЧЕНИЕ. ЛАЗЕРЫ

12.1 Люминесценция

Возможно поглощение кванта света центром люминесценции (рис. 109, переход 1) или решеткой основного вещества (переход 2). При этом полупроводник запасает «светосумму» - некоторое количество разделенных зарядов, которые при рекомбинации могут дать соответствующее количество переизлученных фотонов. Центры рекомбинации – атомы примеси, пустые узлы решетки. В люминесцентных кристаллах центры рекомбинации делят на центры излучения (3,

4) и центры гашения (5, высвобождающаяся энергия переходит в теплоту – усиливаются колебания атомов решетки). Рекомбинация является общим вторичным этапом. Межзонные переходы возможны только в прямозонных полупроводниках. Переходы с участием примесей происходят и в прямозонных, и в непрямозонных полупроводниках.

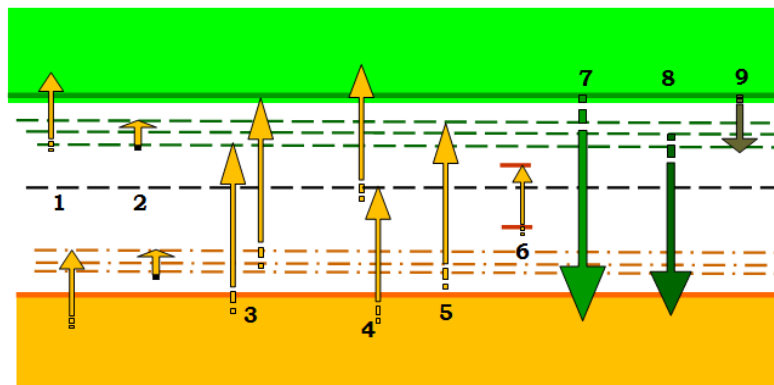


Рисунок 109 – 1 – фотоионизация, 2 – фотовозбуждение, 3 – фотонейтрализация мелких примесей, 4 – фотоионизация и фотонейтрализация глубокого центра, 5 – фотогенерация экситона, 6 – внутрицентровые переходы, 7 – межзонная излучательная рекомбинация, 8 – излучательный переход с примесного уровня в основной, 9 – безызлучательный переход из разрешенной зоны на уровень примеси

12.2 Светодиоды

Светоизлучающим диодом (СИД) называют полупроводниковый диод на базе p - n перехода, излучающий кванты света при протекании через него прямого тока. Спектральная характеристика (СХ) излучения СИД при межзонных переходах представляет собой монохроматическую линию полушириной kT и центрированную при значении $h\nu = E_g$. При этом интенсивность излучения описывается соотношением:

$$I(h\nu) = V^2 (h\nu - E_g)^{3/2} \exp \left(-\frac{(h\nu - E_g)^2}{kT^2} \right)$$

На рис. 110 представлена СХ трехкристального RGB-СИД SMP6, излучающий на длинах волн 477 нм (материал – InGaN, интенсивность=350 миликандел), 532 нм (InGaN, 800 мкд) и 632 нм (AlGaInP, 600 мкд).

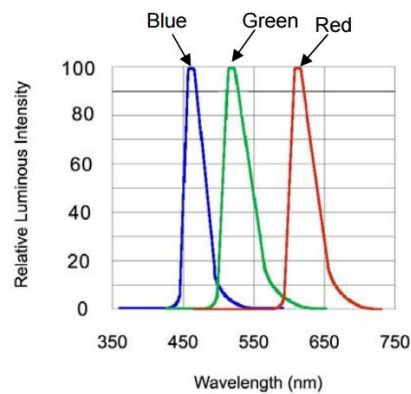


Рисунок 110 – Относительная спектральная излучательная способность и ВАХ RGB-СИД SMP6

Свет, излучаемый СИД на $p-n$ переходе, направлен во все стороны, в том числе и назад (рис. 111). Уменьшение количества излучаемых СИД фотонов обусловлено поглощением в материале светодиода, потерями за счет отражения и потерями за счет полного внутреннего отражения.

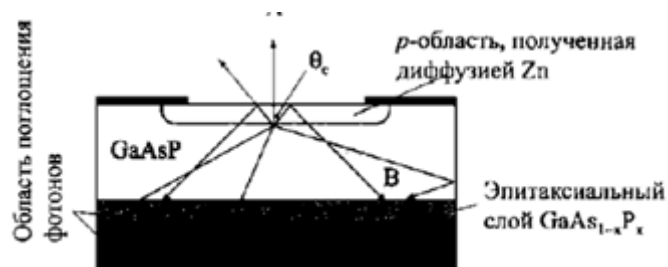


Рисунок 111 – Конструкция одного типа СИД и индикатриса рассеяния красного светодиода АЛ112

Потери, связанные с поглощением, весьма существенны в СИД на подложках GaAs, т.к. в этом случае подложка поглощает примерно 85 % фотонов, излучаемых переходом. В СИД на основе GaP поглощение составляет ~25 % и эффективность излучения может быть существенно увеличена.

Полная эффективность преобразования электрического сигнала в оптический дается упрощенным выражением:

$$\eta \approx \frac{4n_1n_2}{(n_1 + n_2)^2} (1 - \cos \theta_c)$$

Здесь $(1 - \cos \theta_c)$ – телесный угол, $n_1=1$, если граничащим с полупроводниковым кристаллом является воздух, n_2 – показатель преломления полупроводника. На рис. 112 представлена диаграмма направленности излучения красного светодиода АЛ112.

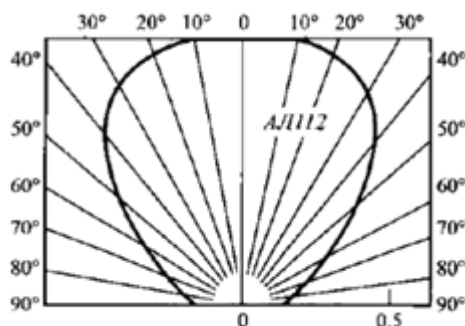


Рисунок 112 – Индикатриса рассеяния СИД АЛ112

12.3 Спонтанное и вынужденное излучение

Если процессы излучения светодиодов связаны с появлением спонтанного излучения при инжекции носителей через p - n переход, т.е. актами испускания квантов света отдельными атомами, в разных направлениях и не связанными друг с другом, то в лазерах реализуется вынужденное излучение, при котором атомы действуют согласованно. С точки зрения квантовой механики различают три процесса (рис. 113):

Поглощение

Фотон $h\nu_{12}$ поглощается электроном, поднимая его с уровня E_1 на уровень E_2 , а сам при этом исчезает.

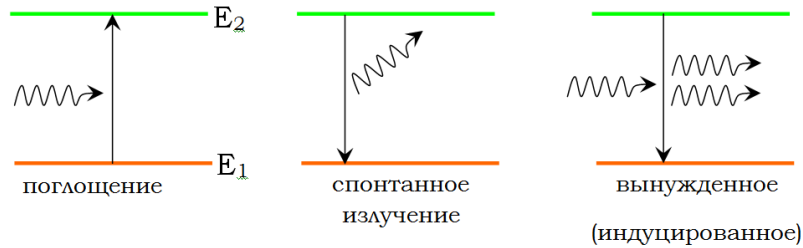


Рисунок 113 – Схематическое изображение межзонных переходов электронов при поглощении (а), спонтанном (б) и вынужденном (в) излучениях

$$\left. \frac{dN_1}{dt} \right|_{\alpha} = -\sigma_{12} N_1 \Phi$$

Здесь нижний индекс « α » означает, что переход осуществляется в результате поглощения, знак « $-$ » указывает на снижение плотности атомов N_1 . Коэффициент пропорциональности σ_{12} есть эффективное для поглощения поперечное сечение, показывающее эффективную поверхность, с которой атом поглощает фотоны. dN/dt – число переходов в единицу времени равно изменению плотности фотонов $\left(\frac{\text{фотоны/объем}}{dt} \right)$. $\alpha = \sigma_{12} N_1$ – коэффициент усиления лазерного излучения:

$$I = I_0 \exp^{\alpha x}$$

Эта формула очень похожа на закон поглощения Бугера, только показатель экспоненты положительный.

$$\sigma_{12} = \frac{B_{12} h \nu_{12}}{c}$$

B_{12} – коэффициент Эйнштейна для поглощения.

Спонтанное испускание

Электрон с вышележащего состояния переходит на нижний уровень, испуская фотон:

$$\left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{sp} = -\frac{N_2}{\tau} = -AN_2$$

A – коэффициент Эйнштейна для спонтанного излучения. Фотоны при самопроизвольном излучении имеют разные фазы и направления.

Вынужденное (индуцированное) излучение

Фотон попадает на возбужденный электрон, который в результате этого переходит на нижележащий энергетический уровень, при этом испуская еще один фотон с энергией падающего фотона. За счет этого происходит усиление.

$$\left. \frac{dN_2}{dt} \right|_i = \sigma_{21} N_2 \Phi$$

Здесь σ_{21} – эффективное поперечное сечение для индуцированного излучения.

12.4 Характеристики лазеров

Важнейшей проблемой при создании лазера считается выполнение условия $N_2 > N_1$ – обеспечение инверсии населенностей, т. е. обеспечение более высокой населенности возбужденного уровня 2 по сравнению с нижележащим уровнем 1. Величины населенностей выражены через распределение Больцмана:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp \left(-\frac{E_2 - E_1}{kT} \right)$$

g_2 и g_1 – число подуровней состояний E_1 и E_2 .

Пороговое условие усиления лазера:

$$N_2 - N_1 = \frac{1 - RT}{\sigma L}$$

Здесь $R = \sqrt{R_1 R_2}$ и $T = \sqrt{T_1 T_2}$.

Время жизни фотона в резонаторе:

$$\tau = \frac{L}{c(1 - RT)}$$

У твердотельных лазеров (например, Nd:YAG) пороговое значение для населенности верхнего уровня составляет $N_2 = 10^{17}$

см^{-3} , у стеклянных лазеров возможны более низкие, у полупроводниковых лазеров и лазеров на красителях – более высокие значения.

Характеристики лазерного излучения: диапазон длин волн $\lambda = 10 \text{ нм} \dots 1 \text{ мм}$, наименьшая длительность импульса 10^{-15} с , мощность лазеров непрерывного действия 10^6 Вт , импульсных лазеров 10^{13} Вт , максимальная интенсивность импульсных лазеров 10^{20} Вт/см^2 .

Основные свойства лазерного излучения:

Монохроматичность. Практически вся мощность лазерного излучения сосредоточена на одной длине волны, в отличие от широкополосного светодиода (рис. 114). На практике многие технические причины мешают реализовать столь узкую спектральную линию. Путем тщательной стабилизации всех параметров лазерной установки удастся достичь относительной ширины спектральной линии $\Delta\nu/\nu$ порядка $10^{-14} - 10^{-15}$, что примерно на 3-4 порядка хуже теоретического предела. Но и реально достигнутая монохроматичность лазеров делает их незаменимыми во многих научных и технологических областях, в частности в спектроскопии.

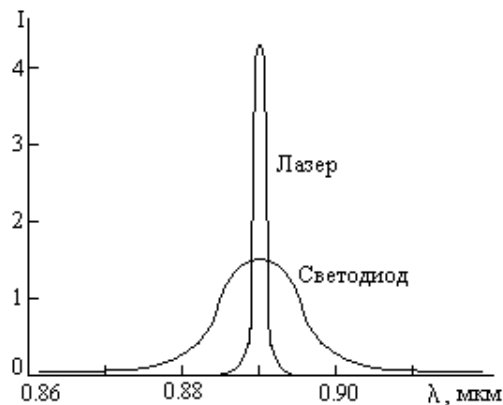


Рисунок 114 – Относительные интенсивности излучения лазера и СИД

Когерентность. Это значит, что все фотоны $E(x, t) = E_m \left(2\pi \nu t - \frac{2\pi n \nu x}{c} + \varphi_0 \right)$, распространяющиеся в пространстве x с частотой ν в каждый момент времени t имеют постоянную разность фаз $\Delta\varphi$. Теоретически время когерентности лазерного излучения $\tau \approx 1/\Delta\nu \approx 2 \times 10^3$ с, а длина когерентности $st \approx 6 \times 10^{11}$ м, что больше диаметра земной орбиты!

Поляризованность. Вектор электрического поля колеблется в одной плоскости (рис. 115).

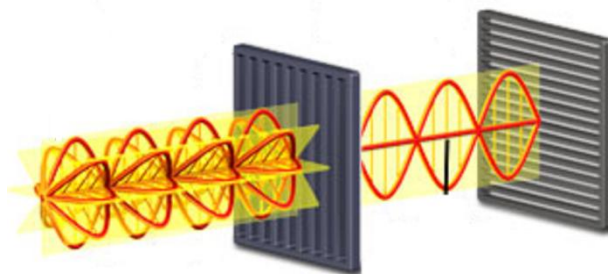


Рисунок 115 – Получение поляризованного луча света, прошедшего через кристалл-поляризатор

Малая расходимость пучка Ω . Величина угла расходимости определяется направленность излучения лазера (рис. 116). За угол расходимости принимается телесный угол, в

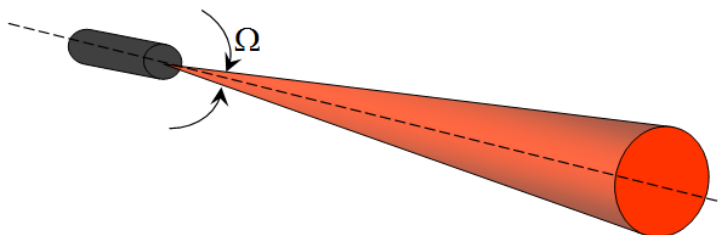


Рисунок 116 – Иллюстрация к понятию расходимости лазерного луча

котором распространяется наибольшая доля излучения. Если пучок имеет форму конуса, то телесный угол Ω можно выразить через соответствующий плоский угол θ с помощью формулы:

$$\Omega = 2\pi \left(1 - \cos \frac{\theta}{2}\right)$$

Если $\theta < 60^\circ$, связь между телесным и плоским углами с достаточной степенью точности выражается формулой:

$$\Omega = \frac{\pi}{4} \theta^2$$

где θ выражен в радианах. Угол расходимости лазерного излучения определяется дифракцией его излучения на выходном отверстии резонатора. Предельно достижимый минимальный угол расходимости θ_{np} (угловая ширина дифракционного максимума на уровне половинной интенсивности излучения) для резонатора с плоскими зеркалами определяется выражением:

$$2\theta_{np} = \frac{\lambda}{D}$$

где D – диаметр выходного отверстия, λ – длина волны излучения. Этот теоретический предел на практике по ряду причин не достигнут.

Основные компоненты лазеров:

- Активная среда
- Резонатор
- Система накачки

Зеркала лазера не только обеспечивают существование положительной обратной связи, но и работают как резонатор, поддерживая одни генерируемые лазером моды, соответствующие стоячим волнам данного резонатора и подавляя другие. Если на оптической длине L резонатора укладывается целое число полувольт

$$L = n \frac{\lambda}{2}$$

то такие волны, проходя по резонатору, не меняют своей фазы и вследствие интерференции усиливают друг друга. Все остальные волны с близко расположенными частотами гасят

друг друга. Спектр собственных частот оптического резонатора определяется отношением (рис. 117):

$$\nu_n = \frac{c}{2L}n$$

Здесь c – скорость света в вакууме.

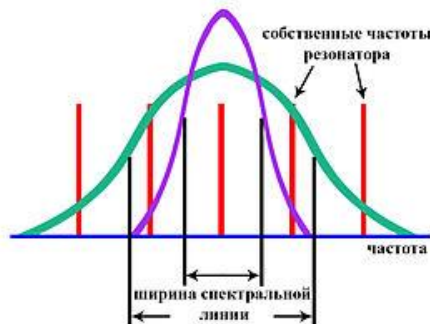


Рисунок 117 – В ширину спектральной линии, изображенной на рисунке зеленым цветом, укладывается три собственных частоты резонатора. В этом случае генерируемое лазером излучение будет трехмодовым. Для фиолетовой линии излучение будет чисто монохроматическим

Несколько характерных параметров лазеров

Энергия импульса W (Дж), длительность импульса τ , временной межимпульсный интервал T .

Максимальная пиковая мощность P_{max} :

$$P_{max} = \frac{W}{\tau} = IS$$

где S – площадь сечения лазерного пучка.

Для средней мощности $P = \frac{W}{T} = Wf_p$, где f_p – частота повторения импульсов.

Интенсивность лазерного излучения I (Вт/м²) связана с напряженностью электрического поля E (В/м) в пучке соотношением:

$$I = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0}{\mu\mu_0}} E^2$$

Яркость излучения B (Вт/м²):

$$B = \frac{P_{max}}{\lambda^2}$$

где λ – длина волны лазерного излучения, м.

Для перевода энергетических величин в световые используется следующий прием.

Определить некую световую величину Q (поток, сила света, яркость, и т.д.) по спектральной плотности соответствующей ей энергетической величины $Q_{эл}$ можно по общей формуле:

$$Q_{световая} = 683 \frac{\text{лм}}{\text{Вт}} \int_{0.38}^{0.77} Q_{эл}(\lambda) V(\lambda) d\lambda, \quad 1 \text{ кандела} = \frac{\text{люмен}}{\text{стерадиан}}$$

где $V(\lambda)$ – относительная спектральная световая эффективность монохроматического излучения (ее физический смысл в том, что она представляет собой относительную спектральную чувствительность среднего человеческого глаза или устаревшее название – кривая видности, рис. 118), 683 лм/Вт – экспериментально установленный коэффициент (поток излучения мощностью 1 Вт с длиной волны $\lambda=555$ нм соответствует 683 лм светового потока).

Например, сила света:

$$I_{световая} = 683 \int_{0.38}^{0.77} I_{эл}(\lambda) V(\lambda) d\lambda$$

12.5 Рубиновый лазер – трехуровневая система

Является первой реализацией лазерной системы. В качестве активной среды используется кристаллический стержень из синтетического рубина, основу которого составляет кристалл $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, легированный трехвалентными ионами хрома. При вытягивании кристалла к расплаву Al_2O_3 добавляют 0,05 вес. % Cr_2O_3 , в результате чего примерно 10^{19} ионов Al^{3+} замещаются ионами Cr^{3+} , что придает кристаллу характерную красноватую окраску. Лазерные переходы происходят в электронных оболочках ионов хрома.

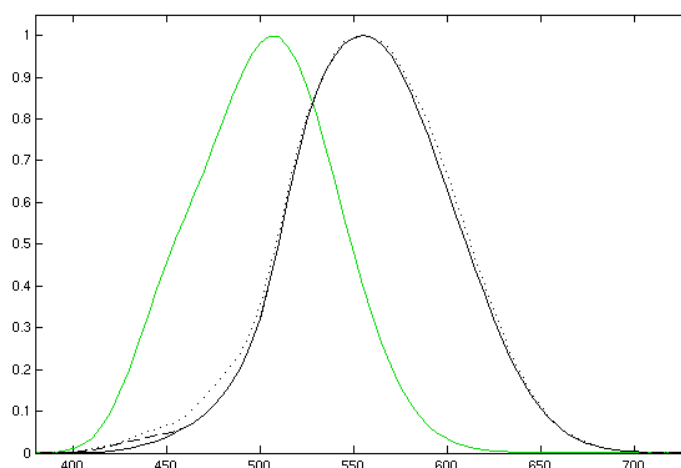


Рисунок 118 – Относительная спектральная световая эффективность для дневного (черная линия) и ночного (зеленая линия) зрения

Из-за влияния электрического поля кристаллической решетки корунда внешний энергетический уровень хрома E_2 расщеплен (эффект Штарка).

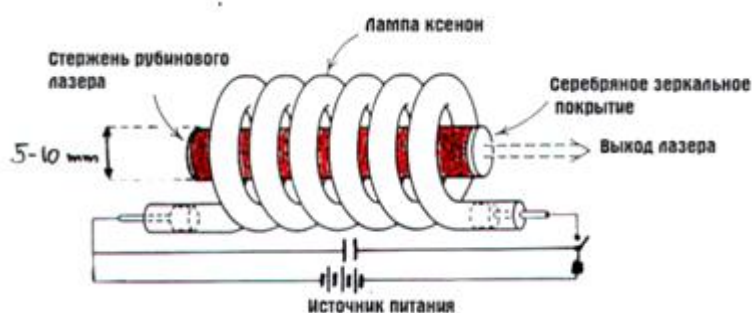


Рисунок 119 – Конструктивное исполнение рубинового лазера

Ионы хрома поглощают свет с длиной волны примерно 545 нм. В результате поглощения электроны переходят из основного состояния с энергией E_1 на возбужденный уровень E_3 . Время жизни носителей на этом уровне весьма краткое 10^{-8} с. Затем электроны спускаются на нижележащий

метастабильный уровень E_2 путем безызлучательного перехода, отдавая избыточную энергию атомам решетки кристалла рубина. Время жизни на уровне E_2 гораздо больше – порядка 10^{-3} с и позволяет достигнуть инверсии населенностей относительно основного состояния. Именно отсюда происходит лазерный переход $E_2 \rightarrow E_1$ с излучением на длине волны 694 нм.

Максимальная энергия в импульсе рубинового кристалла определяется на основе концентрации Cr (примерно $N=1,6 \times 10^{19}$ см $^{-3}$) и энергии фотонов ($hf=1,8$ эВ = $2,86 \times 10^{-19}$ Вт×с). При сверхсильной накачке основное состояние полностью опустошается тогда имеем плотность запасенной энергии на уровне $E_2 = Nhf = 4,6$ Дж/см 3 .

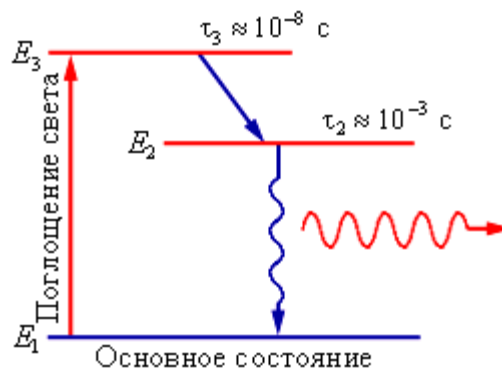


Рисунок 120 – Энергетическая диаграмма рубинового лазера

Недостатком трехуровневой системы является то, что 50% атомов должно быть возбуждено, прежде чем будет достигнута перенаселенность и произойдет усиление света. Это требует высокой энергии накачки для достижения порога лазерного излучения. Благоприятно сказывается долгое время жизни 3 мс на верхнем лазерном уровне, позволяющее сохранить умеренную мощность накачки. Необходимая высокая скорость накачки в практических условиях может быть получена только в импульсном режиме.

12.6 Полупроводниковые лазеры на гетеропереходах

Основным методом создания неравновесных носителей заряда (ННЗ) в оптоэлектронных устройствах является инжекция ННЗ через прямосмещенный p - n переход. При прямом смещении присутствуют обе токовые компоненты – электронная и дырочная. Для большинства оптоэлектронных устройств необходимо, чтобы в инжекционном токе присутствовала только одна компонента – электронная или дырочная. Доминирующей будет та, концентрация основных носителей в котором выше, т.е. в несимметричных переходах p^+-n или n^+-p инжекция будет преимущественно дырок или электронов, соответственно. Т. обр., для реализации односторонней проводимости в переходе необходимо иметь эмиттер этого перехода легированным, как правило, до вырождения, а базу – слаболегированной, по крайней мере на 3-4 порядка меньше, чем эмиттер.

В гетеропереходах ширина запрещенной зоны компонент отличается в 1,5-2 раза. Вследствие этого значение собственной концентрации n_i будет отличаться на много порядков. Например, для $n\text{Ge-}p\text{GaAs}$ E_g соответственно 0,77 и 1,43 эВ, а значения n_i $1,6 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и $2 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$. Для гетеропереходов доля инжекционного тока в полном токе гетероперехода будет:

$$\frac{j_p}{j_{p-n}} = 1 - \frac{n_{iЭ}^2 N_{ДБ}}{n_{iБ}^2 N_{АЭ}}$$

При прямом смещении в p^+ и n^+ областях происходит инжекция неравновесных носителей и в этих областях на расстояниях порядка диффузионной длины l_p и l_n будет происходить рекомбинация ННЗ. При малых плотностях тока (низкий уровень инжекции) высока вероятность спонтанного излучения и спектральная линия достаточно широкая. При высоких уровнях тока (высокий уровень инжекции) вероятность стимулированного излучения возрастает по отношению к вероятности как спонтанного излучения, так и поглощения и на спектральной характеристике появляется узкая линия когерентного излучения. Значение тока, при котором появляется линия когерентного излучения, наз. пороговым

током. На рис. 121 показана базовая структура лазера с p - n переходом. Две боковые грани кристалла скалываются и полируются перпендикулярно плоскости перехода и строго параллельно друг другу – это оптический резонатор и одновременно активная среда. Две другие грани делают шероховатыми для того, чтобы исключить излучение в направлениях, не совпадающих с главным. Такая структура называется резонатором Фабри-Перо.

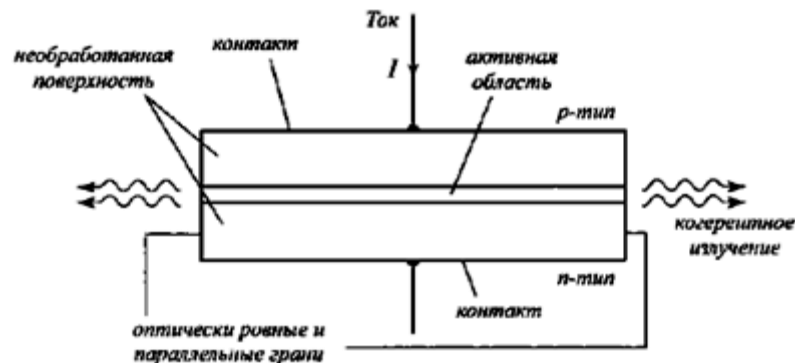


Рисунок 121 – Структура полупроводникового лазера

Смещение лазерного диода в прямом направлении вызывает протекание тока. Вначале, при низких значениях тока, возникает спонтанное излучение, распространяющееся во всех направлениях. При увеличении смещения ток достигает порогового значения, при котором создаются условия для стимулированного излучения и p - n переход испускает монохроматический луч света, направленный в плоскости перехода.

С целью уменьшения пороговой плотности тока были реализованы лазеры на гетероструктурах (с одним гетеропереходом – $n\text{GaAs-}p\text{Ge}$, $p\text{GaAs-}n\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и с двумя гетеропереходами: $n\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-}p\text{GaAs-}p^+\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$).

Использование гетеропереходов (контактов двух полупроводников с разной шириной запрещенной зоны, электрическими и оптическими свойствами) позволяет

реализовать одностороннюю инжекцию при слабелегированном эмиттере лазерного диода и существенно уменьшить пороговый ток.

Схематично одна из типичных конструкций такого лазера с двойным гетеропереходом изображена на рис. 122. В структуре с двумя гетеропереходами носители сосредоточены внутри активной области d , ограниченной с обеих сторон потенциальными барьерами. Излучение также ограничено этой областью вследствие скачкообразного уменьшения показателя преломления за ее пределы. Эти ограничения способствуют усилению стимулированного излучения и соответственно уменьшению пороговой плотности тока. В области гетероперехода возникает волноводный эффект и излучение лазера происходит в плоскости, параллельной гетеропереходу. Активная область представляет собой слой n -GaAs толщиной всего 0,1-0,3 мкм. В такой структуре удалось снизить пороговую плотность тока почти на два порядка ($\sim 10^3$ А/см²) по сравнению с устройством на гомопереходе. Такой лазер получил возможность работать в непрерывном режиме при комнатной температуре. Уменьшение пороговой плотности тока происходит из-за того, что оптические и энергетические характеристики слоев, участвующих в переходах, таковы, что все инжектированные электроны и оставшиеся дырки эффективно удерживаются только в активной области. Лазерный пучок сосредоточен также только в активной области, где и происходит его основное усиление и распространение. При этом лазерное излучение не испытывает поглощения в областях, соседних с активной. На рис. 122, а показано чередование слоев в лазерной двойной n - p - p^+ -гетероструктуре. На зонной диаграмме 122, б показаны энергетические уровни такой структуры в отсутствие смещения. На рис. 122, в, лазерный диод находится в активном режиме генерации излучения. Рис. 122, г – приборная реализация лазерного диода $p\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ - $p\text{GaAs}$ и $n\text{GaAs}$ - $n\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$, активная область – слой из n -GaAs.

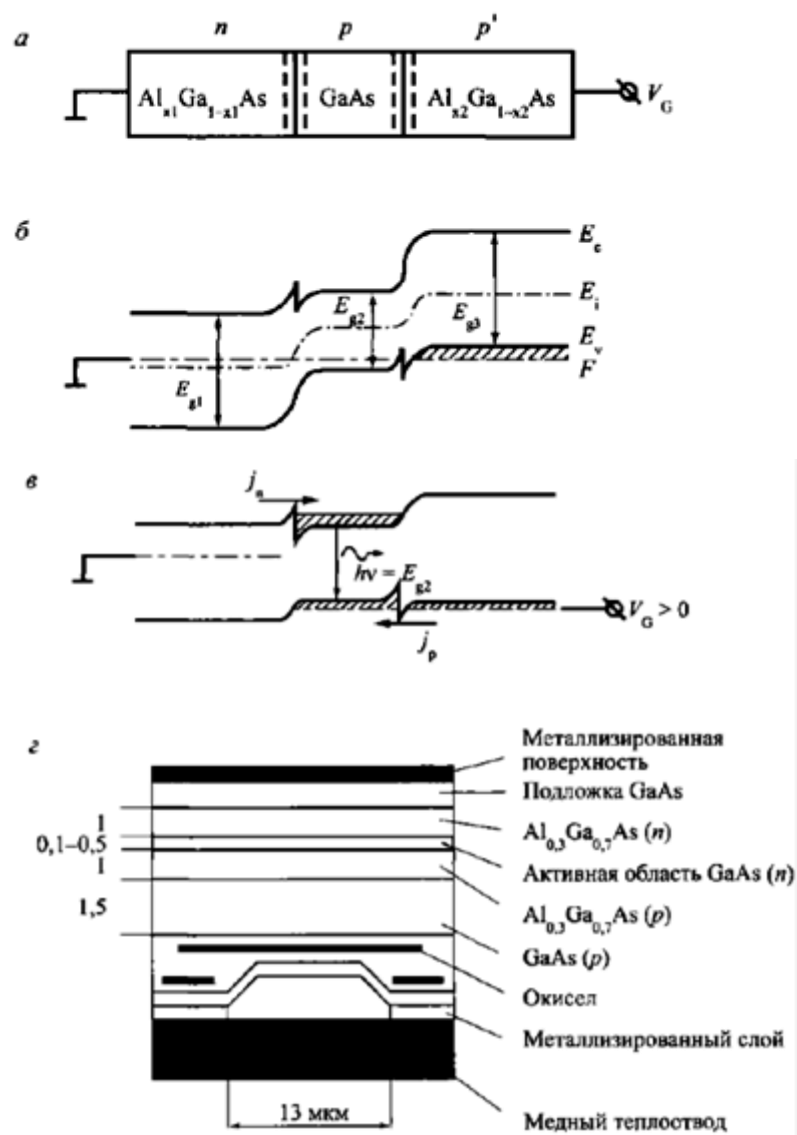


Рисунок 122 – Зонная диаграмма (а,б,в) и структура (г) полупроводникового лазера на двойном гетеропереходе

Контрольные вопросы:

- 1 Какие процессы взаимодействия света с материалом реализуются в светодиодах и какие – в лазерах
- 2 Объясните принцип работы светодиодов
- 3 Назовите основные характеристики лазеров
- 4 Объясните принцип работы рубинового лазера
- 5 Объясните принцип работы полупроводникового лазера

Домашнее задание 12

Задача 12.1

Импульсный титан-сапфировый (Ti:Sa) лазер с $\lambda = 800$ нм и длительностью импульсов 20 фс при фокусировке диаметром 5 мкм имеет напряженность поля 10^{10} В/см в воздухе наблюдались филаменты длиной до 100 м, что многократно превышает их рэлеевскую длину. Определить пиковую мощность, энергию и яркость (выразить в кД/м², видность $V(\lambda) = 7 \times 10^{-6}$) излучения

Задача 12.2

Стержни коммерческих рубиновых лазеров изготавливаются обычно длиной 30 см и диаметром 2,5 см. Оптимальное легирование составляет 0,05 весовых % Cr₂O₃ (массовое число Cr = 52, O = 16), что соответствует концентрации $\text{Cr}^{3+} n = 1,6 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Вычислить максимальную энергию и плотность энергии. Плотность рубина $\rho = 4 \text{ г/см}^3$. Рассчитать величины пиковой мощности импульсов и интенсивности при длительности импульсов 10 нс

Задача 12.3

Лазер на алюмо-иттриевом гранате, легированном неодимом, Nd:YAG (1,06 мкм). Эффективное поперечное сечение для индуцированного излучения $\sigma = 3,5 \times 10^{-19} \text{ см}^2$, время жизни на верхнем лазерном уровне составляет 230 мкс. Вычислить мощность насыщения лазерного генератора, поглощаемую в усилителе диаметром 8 мм

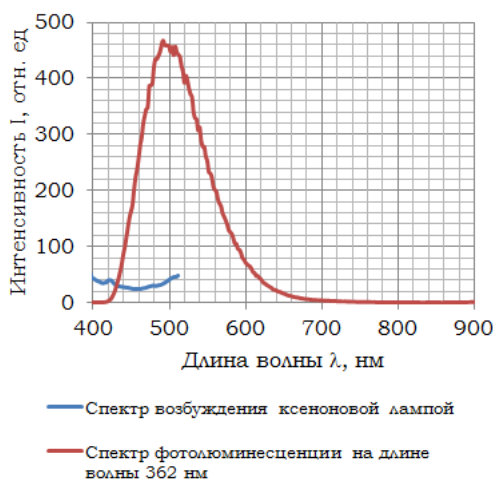
Задача 12.4

Лазер на родамине 6Ж имеет выходную мощность 1,2 Вт, излучает на длине волны 590 нм, в импульсном режиме 10^{-12} с, диаметр пучка 5 мм. Рассчитать напряженность поля лазерного излучения, световую и энергетическую яркость (выразить в кД/м², видность $V(\lambda) = 0,757$), энергию пучка.

Задача 12.5 (не в Excel!)

На основе CdS изготавливают люминесцентные экраны для визуализации рентгеновского излучения при юстировке дифрактометров и сцинтилляционных детекторов для регистрации гамма-излучения. По спектру

фотолюминесценции определите ширину запрещенной зоны экрана из сульфида кадмия



ЛЕКЦИЯ 13. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Сверхпроводимость – это эффект внезапного скачкообразного исчезновения электрического сопротивления постоянному электрическому току проводящего материала при охлаждении его до критической температуры сверхпроводимости T_k . Удельное электросопротивление сверхпроводников достигает рекордно малых величин – до 5×10^{-24} Ом·м. Сопротивление чистых металлов при комнатной температуре составляет примерно 5×10^{-8} Ом·м. Т. обр., удельное сопротивление сверхпроводника ниже, чем у чистого металла примерно в 10^{16} раз.

При протекании электрического тока по нормальному металлу электроны рассеиваются на тепловых колебаниях кристаллической решетки. При неупругих соударениях электроны передают часть своей кинетической энергии,

увеличивая амплитуду колебаний атомов возле своих равновесных положений, что приводит к разогреву металла.

В 1911 году голландский физик Х. Камерлинг-Оннес открыл явление сверхпроводимости. Он измерял электрическое сопротивление ртути при низких температурах. Оннес хотел выяснить, сколь малым может стать сопротивление вещества электрическому току, если максимально очистить вещество от примесей и максимально снизить «тепловой шум», т.е. уменьшить температуру. Результат этого исследования оказался неожиданным: при температуре ниже 4,15 К сопротивление почти мгновенно исчезло.



Heike Kamerlingh Onnes 1853-1926 (72 года) профессор Лейденского университета, основатель и директор криогенной лаборатории. Лауреат Нобелевской премии по физике 1913

Резкий скачок сопротивления (рис. 123) наблюдается только в самых чистых образцах. Его ширина в очищенных от посторонних примесей образцах $< 0,01^{\circ}\text{C}$. В этом случае говорят о “хороших” сверхпроводящих образцах. В “грязных” материалах ширина перехода может достигать десятков градусов. Исследование сверхпроводимости стало возможно благодаря работам Оннеса в области криотемператур и получении им нескольких газов в жидком состоянии: гелий (4,2 К), водород (20,3 К), неон (27,2 К) и кислород (90,2 К). Он также достиг рекордной на тот момент температуры 0,9 К, за что получил у коллег почетное прозвище «Господин Абсолютного Нуля».

Критическая температура своя для каждого вещества. У ниобия самая высокая (9,2 К) критическая температура из всех элементов Периодической таблицы Д. И. Менделеева, хотя и она не превышает 10 К: Pb (7,26 К), ванадий V (5,30 К), тантал Ta (4,38 К), Sn (3,69 К), Al (1,18 К).

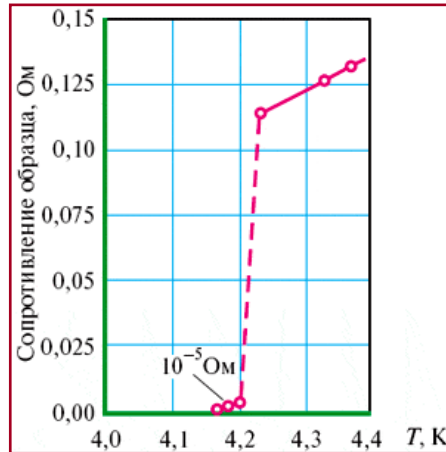


Рисунок 123 – Критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние ртути

Эффект сверхпроводимости удалось наблюдать почти у половины элементов таблицы Менделеева, в том числе у 27 чистых металлов. Однако, не все материалы способны переходить в сверхпроводящее состояние.

В сверхпроводящее состояние не переходят:

1) Полупроводники. Хотя сравнительно недавно ученые обнаружили, что высоколегированный бором кремний (до 9%) становится сверхпроводником при 0,35 K.

2) Медь ни при каких температурах не становится сверхпроводником из-за наличия остаточного сопротивления. Если приближать температуру медного образца к абсолютному нулю, сопротивление стремится к ρ_{res} (residual resistance). Остаточное сопротивление зависит от совершенства и состава образца. В любом веществе встречаются посторонние атомы-примеси, а также всевозможные другие дефекты. Чем меньше в образце дефектов, тем меньше остаточное сопротивление (рис. 124). Выше $T_{кр}$ температурная зависимость удельного сопротивления сверхпроводника:

$$\rho(T) = \rho_{res} + BT^5$$

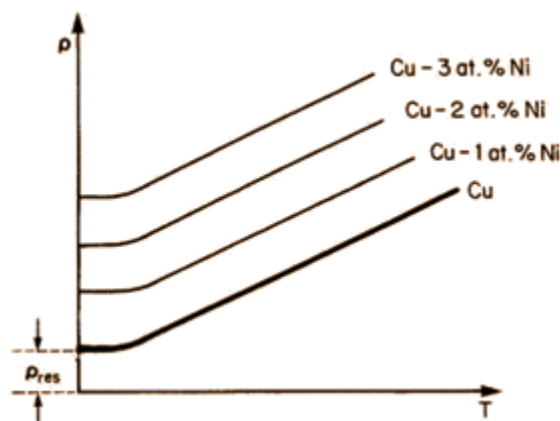


Рисунок 124 – Остаточное сопротивление меди, а также образцов, содержащих различное количество никеля

Здесь сомножитель T^b обязан рассеянию на фононах. Ниже $T_{кр}$ механизмы рассеяния на фононах, дефектах и примесях не способны уменьшить электрический ток, поэтому сопротивление скачком падает до нуля.

- 3) Благородные металлы (Au, Ag, Pt), а также Rh (кроме Al и Pd).
- 4) Ферромагнетики Cr, Mn, Fe, Co, Ni.

У остальных металлов сверхпроводимость наблюдается или при охлаждении под очень высоким давлением – до $10^8 \dots 10^9$ Па, или в тонких пленках этих материалов.

Широкий класс сверхпроводников представляют сплавы, интерметаллические соединения и химические соединения металлов. Таких сверхпроводников известно более 1000. Наиболее известными из них являются соединения V_3Ga ($T_{сн}=14,8$ K), станнид ниобия Nb_3Sn ($T_{сн}=18,0$ K), германид ниобия Nb_3Ge ($T_{сн}=23,3$ K).

13.1 Теория Бардина-Шриффера-Купера (БКШ), объясняющая эффект сверхпроводимости

В 1957 Джон Бардин, Леон Купер и Джон Шриффер предложили первую микроскопическую теорию объяснения эффекта сверхпроводимости (рис. 125). В 1972 они получили Нобелевскую премию по физике за объяснение эффекта сверхпроводимости.



Рисунок 125 - The Nobel Prize in Physics 1972 was awarded jointly to Leon Neil Cooper, John Bardeen and John Robert Schrieffer "for their jointly developed theory of superconductivity, usually called the BCS-theory"
(http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1972/)

В проводнике при температуре выше критического фазового перехода электроны ускоряются электрическим полем и рассеиваются на атомных остовах, нагревая решетку. С увеличением температуры амплитуда колебаний атомов возле равновесных положений в узлах кристаллической решетки увеличивается. При этом сокращается длина свободного пробега электрона, а его траектория становится более ломаной.

При понижении температуры частота колебаний атомов уменьшается и при $T_{кр}$ атомная решетка «замерзает». Однако, никто не отменял кулоновское взаимодействие. Электрон, двигаясь в потенциальном поле ядер и проходя между соседними ядрами, временно притягивает их. Ядра смещаются навстречу друг другу и создают локальный положительный заряд. Такая кратковременная и незначительная деформация решетки «привлекает» второй электрон. Этот второй начинает двигаться за своим «первопроходцем», образуя с ним куперовскую пару. Таким образом, куперовская пара (рис. 126) – это квазичастица из двух электронов, которая существует при температуре ниже критической и распадается вместе с превышением этой температуры на обычные, не связанные электроны проводимости.

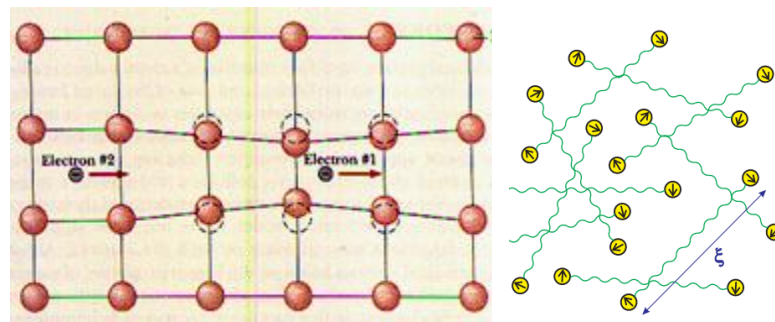


Рисунок 126 – Движение куперовской пары под действием электрического поля (слева); схематическое изображение куперовских пар в сверхпроводнике

Расстояние, на котором два электрона в куперовской паре чувствуют друг друга, называется длиной когерентности:

$$\xi = \frac{2\hbar v_F}{\pi E_g}$$

где v_F – фермиевская скорость электронов, $\hbar$ – постоянная Планка, E_g – ширина запрещенной зоны сверхпроводника. Например, у Nb $\xi = 3,8 \times 10^{-6}$ см.

Сила притяжения между электронами в куперовской паре относительно мала. Поэтому спаренные электроны не "слипаются" друг с другом и находятся на расстоянии около 1×10^{-7} м. Следовательно, эффективный диаметр куперовской пары охватывает тысячи ячеек кристаллической решетки. В 1 см^3 сверхпроводника содержится до 10^{20} куперовских пар.

Куперовская пара будет состоять из двух электронов с равными и противоположно направленными импульсами и противоположными спинами. Обменные виртуальные фононы существуют только при переходе от одного электрона к другому и в отличие от реальных фононов не могут распространяться в решетке независимо от этих электронов. В отличие от электронов, подчиняющихся статистике Ферми-Дирака и имеющих спин $1/2$, куперовские пары имеют нулевой суммарный спин, энергию E и подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна.

Все пары движутся строго согласованно, то есть центры масс всех пар в металле движутся во внешнем электрическом поле с одинаковым импульсом. С учетом волновых свойств электрона можно сказать, что сверхпроводящее состояние описывается единой волновой функцией. Это обстоятельство объясняет эффект сверхпроводимости, для которого влияние рассеяния на примесях, дефектах и небольших тепловых колебаниях кристаллической решетки пренебрежимо мало.

Причины устойчивости куперовских пар в сверхпроводнике можно понять, рассматривая зонную диаграмму сверхпроводящего металла, представленную на рис. 127, б. При температуре $T \rightarrow 0 \text{ К}$ максимальная энергия электронов в обычном проводнике соответствует уровню Ферми (рис. 127, а). В сверхпроводнике энергетически выгодным является образование электронного конденсата, так как при этом выделяется энергия связи $W_{св}$. Вследствие этого куперовские пары приобретают энергию, уровень которой расположен ниже первоначального уровня Ферми на величину

$$\Delta_0 = \frac{W_{св}}{2} = 1,76kT_{кр}$$

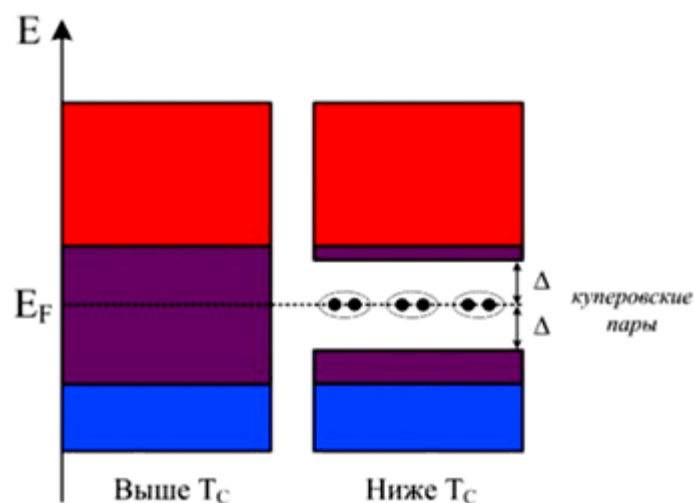


Рисунок 127 – Энергетические зонные диаграммы металла в нормальном состоянии (слева) и в сверхпроводящем состоянии (справа)

Для разрушения куперовской пары и перехода электрона из сверхпроводящего в нормальное состояние следует затратить энергию связи куперовской пары $W_{cv}=2\Delta_0$. Этот интервал энергий выполняет роль запрещенной зоны и называется энергетической щелью. Энергетическая щель является областью запрещенных энергетических состояний электрона. При температуре, превышающей температуру сверхпроводимости, ширина энергетической щели становится равной нулю.

Температурная зависимость энергетической щели определяется выражением:

$$\Delta \approx 3,25kT_{кр} \left(1 - \frac{T}{T_{кр}}\right)^{1/2} \approx \frac{\Delta_0}{2} \left(1 - \frac{T}{T_{кр}}\right)^{1/2}$$

где Δ_0 – величина щели при нулевой температуре.

Энергия связи куперовских пар незначительна: 0,01-0,001 эВ (таблица 21) и является функцией температуры.

Таблица 21 – характеристические параметры некоторых СП I и II рода

Материал	Длина когерентности ξ , нм	Лондоновская глубина λ , нм	Энергетическая щель 2Δ , эВ (Kittel)	Критическая температура $T_{кр}$, К	Критическая плотность тока $J_{кр}$, А/м ²	Критическое магнитное поле $H_{кр}$, Гс
Сверхпроводники I рода						
Al	1600	16-50	0,00035	1.196	–	99
Hg	–	40	0,00164	4.15	–	411
Cd	760	110	0,00015	0.56	–	30
In	230	51	0,00105	3.40	–	293
Pb	83-87	37	0,00266	7.19	$4,4 \times 10^4$	803
Sn	230	30-34	0,00112	3.72	–	305
Сверхпроводники II рода						
Nb	200	39	0,00303	9.26	8×10^8	1980
Nb ₃ Sn	18	65	0,00340	18	$10^9 - 10^{12}$	220000
YBaCuO	0.2-0.6	180	–	–	–	1000000

13.2 Эффект Мейснера- Оксенфельда (магнитная левитация или идеальный диамагнетизм)

Явление открыто в 1933 Вальтером Мейсснером совместно с Робертом Оксенфельдом (W. Meissner, R. Ochsenfeld Naturwissenschaften. – 1933. – V. 21. – P. 787) и заключается в выпеснении магнитного поля из сверхпроводника при температурах меньше критической (рис. 128).

На самом деле магнитное поле все же проникает вглубь сверхпроводника по закону:

$$B(x) = B_0 e^{-\frac{x}{\lambda}}$$

где x – расстояние от поверхности вглубь сверхпроводника, λ – лондоновская глубина проникновения магнитного поля:

$$\lambda = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}}$$

Здесь m – масса электрона, e – элементарный заряд, n_s – концентрация сверхпроводящих электронов.

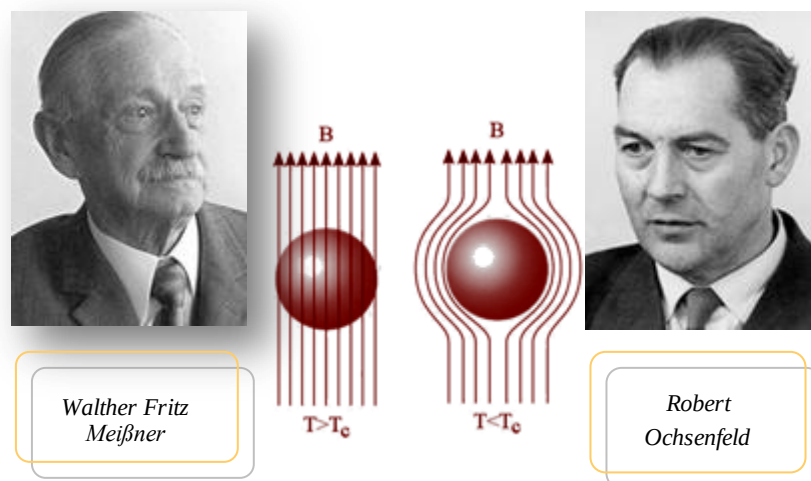


Рисунок 128 – Сверхпроводящий шарик в магнитном поле при T выше и ниже критического значения

Ток в сверхпроводящем образце течет вблизи его поверхности. Братьями Хайнцем и Фрицем Лондонами была предложена гипотеза распределения плотности тока:

$$J(x) = J_{\text{нов}} e^{-\frac{x}{\lambda}}$$

где $J(x)$ – плотность тока на глубине x от поверхности проводника; $J_{\text{нов}}$ – плотность тока на поверхности проводника; λ – глубина проникновения тока в сверхпроводник.

Глубина проникновения тока в сверхпроводник λ , это расстояние от поверхности проводника, на которое плотность тока уменьшается в e раз по сравнению с плотностью на поверхности проводника. Эта величина зависит от температуры следующим образом:

$$\lambda(T) = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - T^4}}$$

где λ_0 – глубина проникновения при $T = 0\text{K}$. Эффект Мейснера лежит в основе левитации (магнит парит в воздухе над сверхпроводником, находящимся при температуре ниже температуры фазового перехода, рис. 129). В 1996 г в Токио в Международном центре сверхпроводимости была впервые

продемонстрирована магнитная левитация человека (рис. 130). На диске с постоянными самарий-кобальтовыми магнитами стоял 142-кг борец сумо. Диск парил над таблетками ВТСП-керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, охлаждаемыми жидким азотом. Вес самого диска 60 кг. Общий вес диска и сумоиста Тосаноуми равнялся 202 кг. Зазор составлял 1 см. Слева вверху – сотрудник лаборатории неорганических материалов Химфака МГУ Гудилин Е. А., ныне член-корреспондент РАН.



Рисунок 129 – Левитация магнита над ВТСП-керамикой

Зависимость величины критического поля от температуры с хорошей точностью описывается выражением:

$$H(T) = H_{кр}(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_{кр}} \right)^2 \right]$$

$H_{кр}(0)$ – критическая величина магнитного поля при нулевой температуре. Если в отсутствие какого-либо внешнего поля пропускать ток через провод из сверхпроводника круглого сечения, то этот ток генерирует магнитное поле на поверхности проводника. Такой ток наз. током Силсби:

$$I_{кр} = 2\pi H_{кр} r$$

где r – радиус провода, м; $I_{кр}$ – критический ток, А; $H_{кр}$ – критическое поле, А/м.

В нулевом или слабом приложенном магнитном поле критические токи могут быть весьма значительными.



Рисунок 130 – 1996 г, Токио, Международный центр сверхпроводимости, магнитная левитация борца сумо

Например, в свинцовой проволоке диаметром 1 мм, охлажденной в жидком гелии до 4,2 К при $I_{кр} \approx 4.4 \times 10^4 \text{ А/м}^2$ в отсутствие внешнего поля по проволоке может протекать без

сопротивления ток до 140 А. Через сверхпроводник можно было бы пропускать очень большие токи, если бы не эффект экранирования, при котором ток выталкивается в тонкий приповерхностный слой.

Состояние сверхпроводимости разрушается тремя путями (рис. 131):

- Превышением критической температуры (индивидуальна для каждого материала)

- Превышением критического магнитного поля

- Превышением критической плотности тока через образец.

$J_{кр}$ для различных сверхпроводников II рода достигает $3 \times 10^3 \dots 3 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$.

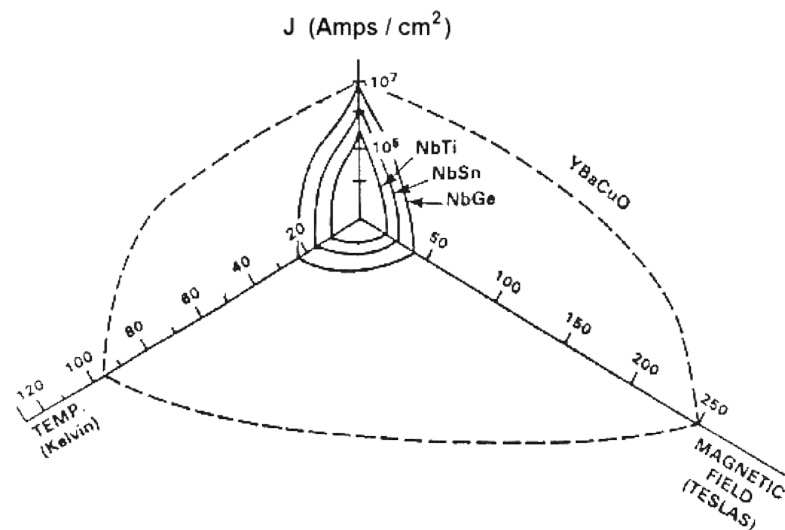


Рисунок 131 – Критические параметры для четырех СП II рода

В молибден-ренийевых сплавах (Mo_3Re), используемых для изготовления проволоки диаметром меньше 0,01 мм, $I_{кр} = 10^8 \text{ A/m}^2$ в поле с $B = 1,5 \text{ Тл}$; в ниобий-титановых сплавах для проволоки с 20% Nb при 4,2 К $I_{кр} = 10^9 \text{ A/m}^2$ в поле с $B = 3 \text{ Тл}$; в ленте из Nb_3Sn на подложке из стали с медным покрытием при

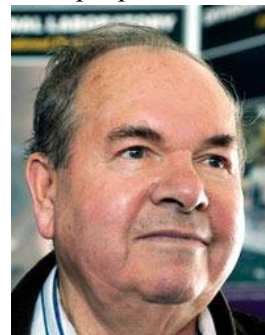
4,2 К $I_{кр} = (2 - 2,7) \times 10^8$ А/м² в поле с $B = 10$ Тл; в сплаве V₃Ga на лентах из ванадия при 4,2 К $I_{кр} = 4,3 \cdot 10^9$ А/м² в поле с $B = 14$ Тл.

13.3 Сверхпроводники II рода

В сверхпроводниках II рода разрушение сверхпроводимости идет более сложным путем и происходит в два этапа (рис. 132). Пока индукция магнитного поля не превосходит некоторого предела, обозначаемого как B_{c1} и именуемого «нижнее критическое поле», сверхпроводник — идеальный диамагнетик, то есть находится в мейснеровском состоянии. После того как магнитное поле «перешагнуло» B_{c1} , сверхпроводнику становится энергетически выгодно впускать его в себя в виде своеобразных микроскопических «нитей» (характерный размер порядка 100 нм), вытянутых вдоль силовых линий внешнего поля. Чем больше индукция поля, тем больше этих нитей будет в сверхпроводнике. При большом увеличении эти образования представляют собой вихри, ядра которых являются несверхпроводящими, нормальными, а вокруг них протекают циркулирующие сверхпроводящие токи, которые экранируют нормальную область вихря (рис. 133). Существование вихрей предсказал в 1957 году советский физик Алексей Алексеевич Абрикосов. Он же показал, что вихри являются квантовыми объектами в том смысле, что несут в себе как бы одну силовую линию внешнего магнитного поля, или квант магнитного потока или флюксон:

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,07 \times 10^{-15} \text{ Вб}$$

Из его расчетов также следовало, что квантовые вихри должны образовывать треугольную вихревую решетку.



Алексей Алексеевич
Абрикосов 1928-2017
(88 лет). Лауреат
Нобелевской премии
по физике 2003

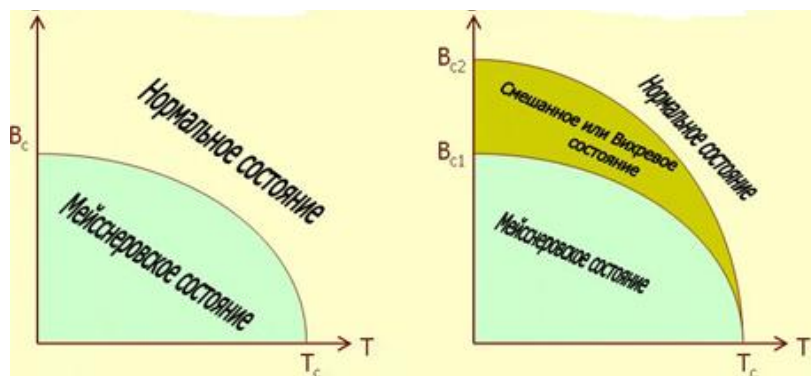


Рисунок 132 - Фазовая диаграмма состояния сверхпроводников I и II рода

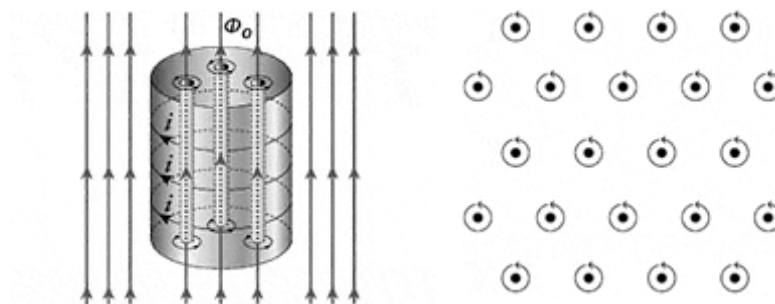


Рисунок 133 – Проникновение линий магнитной индукции в СП II рода (слева) и треугольная вихревая решетка показана схематически (справа)

Такое состояние сверхпроводника II рода называли смешанным, или вихревым.

Спустя 10 лет после предсказания Абрикосова немецкие ученые в сверхпроводящем свинце (рис. 134) получили первое изображение треугольной решетки вихрей (Essmann U., Trauble H. The direct observation of individual flux lines in type II superconductors//Physics Letters. – 1967. –V.24A, N 10. – P. 526).

Если же при заданной температуре продолжать увеличивать индукцию магнитного поля до некоего значения B_{c2} (верхнее критическое поле), то вихрей станет

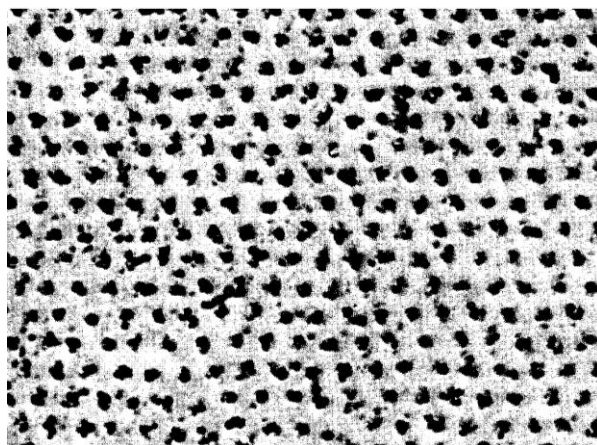


Рисунок 134 – Вихревая решетка фольги из сверхпроводящего соединения $\text{Pb}_{0.98}\text{In}_{0.02}$, помещенная в поле 80 Гс, направленное перпендикулярно поверхности. Расстояние между соседними вихрями 0,5 мкм

настолько много, что их ядра начнут перекрываться, и они заполняют весь объем вещества. Как результат, сверхпроводник из смешанного состояния перейдет в нормальное.

В неидеальных сверхпроводниках второго рода дефекты структуры сверхпроводника служат узлами закрепления «вихрей», так называемые центры пининга (pinning – закрепление), что приводит к значительному повышению критических токов. Такие жесткие сверхпроводники второго рода имеют очень большое значение поля H_{k2} и часто называются сверхпроводниками третьего рода.

Критическая плотность тока может очень сильно (на несколько порядков) меняться в результате термомеханической обработки. При этом критическая температура T_k и второе критическое поле H_{k2} могут практически не измениться. С помощью металлургической обработки можно добиться существенного увеличения критического тока. Например, проволоку из сплава Nb-Ti, используемую во многих сверхпроводящих устройствах, закаленную при 800°C подвергают кратковременному (порядка 30 минут) отжигу при

температуре около 400°C . При этом сверхпроводящая матрица распадается с выделением микроскопических включений несверхпроводящей α -фазы. В результате критический ток возрастает на несколько порядков.

Существенным недостатком жестких сверхпроводников является их хрупкость, сильно затрудняющая изготовление из них проволок и лент.

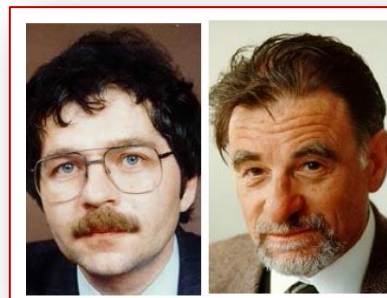
Сверхпроводники I рода теряют свойство сверхпроводимости уже при слабых магнитных полях, достигающих $10^4 \dots 10^5 \text{ А/м}$, и, соответственно, небольших критических плотностях тока. К ним относятся почти все чистые сверхпроводящие металлы. Сверхпроводники II рода сохраняют сверхпроводящее состояние при более высоких внешних магнитных полях, достигающих $1 \times 10^7 \text{ А/м}$. Это ниобий, ванадий, а также все сверхпроводящие сплавы и соединения.

СП I рода: $\xi > \lambda$

СП II рода: $\xi < \lambda$ или $\lambda > \xi \sqrt{2}$

Критическая температура СП II рода существенно выше, чем у СП I рода. Разработаны *сверхпроводящие керамические материалы* сложных химических составов на основе редкоземельных металлов, обладающих сверхпроводимостью при сравнительно высоких температурах жидкого азота, за исследование которых Г. Беднорц и А. Мюллер получили Нобелевскую премию

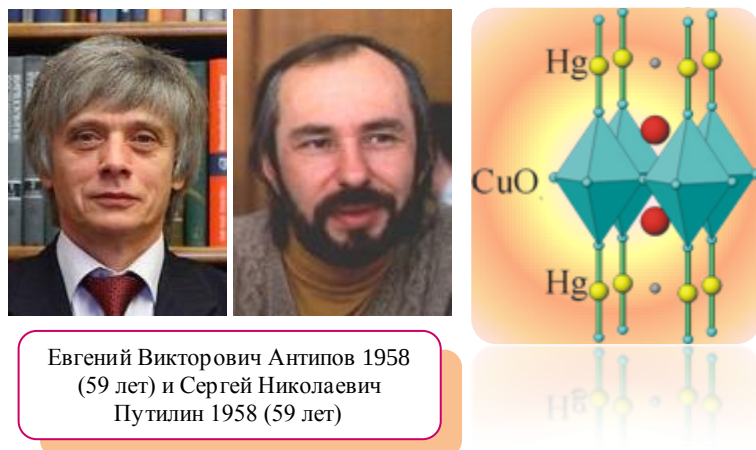
по физике в 1987. Сюда относятся материалы $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ ($T_{\text{сп}}=36\text{K}$), $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_y\text{O}_{3-y}$ ($T_{\text{сп}}=56 \text{ K}$), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ ($T_{\text{сп}}=82 \text{ K}$) и др. В настоящее время налажен выпуск сверхпроводящих материалов в виде проволоки и лент, а также



Johannes Georg Bednorz 1950 (67 лет) и Karl Alexander Müller 1927 (91 год). Нобелевская премия по физике 1987

полуфабрикатов для изготовления на их основе тонких пленок методом пленочной микроэлектроники.

В настоящее время рекордным значением критической температуры $T_c = 135$ К обладает вещество $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$, открытое в 1993 г. С. Н. Путилиным и Е. В. Антиповым из МГУ.



Сверхпроводимость полторного рода, предсказанную в 2003, ученые обнаружили в дибориде магния MgB_2 ($T_c = 39$ К). Механизм проникновения магнитного поля в сверхпроводники $I^{1/2}$ рода примерно такой же, как у сверхпроводников II рода (рис. 135). Пока индукция внешнего магнитного поля не превышает B_{c1} (нижнее критическое поле), сверхпроводник находится в мейснеровском состоянии, то есть не впускает в себя силовые линии. Выше B_{c1} вихри входят в сверхпроводник, образуя не треугольную решетку, а паутинную (рис. 135). Дальнейшее увеличение магнитного поля изменяет паутинную вихревую решетку на чередующиеся полосы с высокой и низкой плотностью вихрей. Если же еще усилить внешнее поле, то произойдет еще одно превращение и появится знакомая уже треугольная решетка вихрей. Наконец, когда индукция превысит B_{c2} (верхнее критическое поле), сверхпроводимость исчезнет по сценарию сверхпроводников $I^{1/2}$ рода. Ученые предполагают, что к сверхпроводникам $I^{1/2}$ рода следует относить и железосодержащий сверхпроводник $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$,

однако пока что данная гипотеза не нашла своего экспериментального подтверждения.

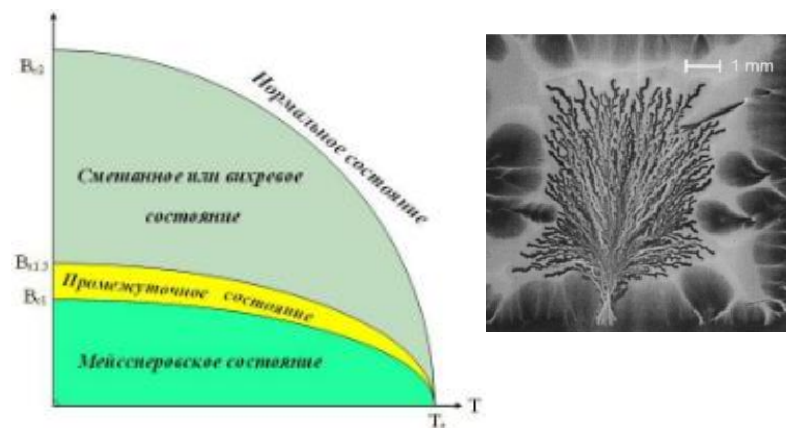


Рисунок 135 – Фазовая диаграмма СП 1,5 рода и магнитооптическое изображение древовидных ветвящихся структур в тонких пленках в MgB_2 при температуре 3,8 К

13.4 Стационарный и нестационарный эффекты Джозефсона

В 1962 г. Б. Джозефсоном теоретически были предсказаны эффекты слабой сверхпроводимости, которые впоследствии были обнаружены экспериментально. Эффекты Джозефсона, так же как и эффект квантования магнитного потока подтверждают, что сверхпроводимость является чисто квантовым эффектом, проявляющимся в макроскопических масштабах, и что между носителями сверхпроводящего тока — куперовскими парами — суще-



Brian David Josephson
1940 (78 лет).
Нобелевская премия по
физике 1973

ствует жесткая фазовая корреляция. Если два сверхпроводника соединить друг с другом «слабым» контактом, например тончайшей полоской из диэлектрика, через него пойдет туннельный сверхпроводящий ток, т.е. произойдет туннелирование сверхпроводящих куперовских пар. Благодаря этому обе системы сверхпроводников связаны между собой (рис. 136). Связь эта очень слаба, т.к. мала вероятность туннелирования пар даже через очень тонкий слой изолятора. Джозефсон предсказал, что:

$$I_S = I_{cp} \sin \varphi \text{ или } I_S = I_C \sin \left(\frac{2eU_S}{\hbar} \right)$$

где I_S – ток через контакт, I_C – максимальный постоянный джозефсоновский ток через контакт, φ – разность фаз.

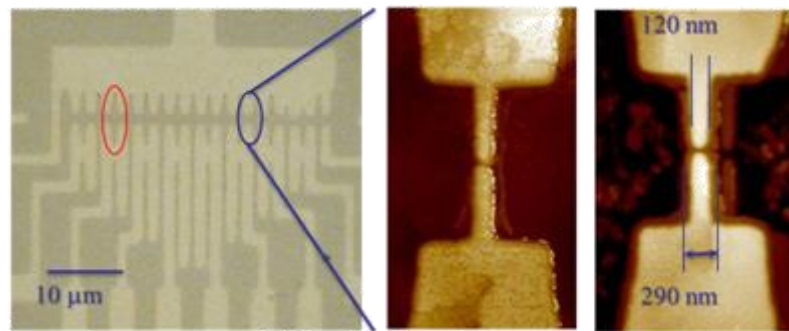


Рисунок 136 – Джозефсоновские переходы InSb/Nb

Оказывается, приложение постоянного напряжения U приводит к тому, что такой переход начинает самопроизвольно генерировать переменный ток, частота которого ω задается фундаментальным соотношением Джозефсона:

$$2eU = \hbar \omega$$

Смысл этой формулы в следующем: если на туннельном переходе падает напряжение U , то электроны в одной из металлических обкладок будут обладать потенциальной энергией, большей на eU , чем электроны в другой. В

сверхпроводящей обкладке ток переносится куперовскими парами, суммарный заряд которых $2e$, а избыточная потенциальная энергия $2eU$. В результате туннелирования сквозь диэлектрик электрон попадает в другую металлическую обкладку и должен каким-то образом уменьшить свою энергию, чтобы перейти в равновесное состояние, в котором находятся остальные электроны. В обычном металле это произойдет вследствие возбуждения тепловых колебаний в кристаллической решетке. Путем таких столкновений избыточная энергия перейдет в тепло. Подобные столкновения приводят в металлах к электрическому сопротивлению, в сверхпроводнике же оно отсутствует. В нем куперовская пара не может отдать избыточную энергию решетке, пока эта энергия меньше 2Δ – энергии связи пары. Единственный выход – отдать избыточную энергию $2eU$ (рис. 137) в виде кванта электромагнитного излучения $\hbar\omega$. Надо сказать, что это излучение не так легко вывести из узкой щели между сверхпроводящими пленками, где оно генерируется. Да и мощность его очень мала. Поэтому экспериментальное обнаружение излучения Джозефсона было непростой задачей. Тем не менее спустя всего лишь два года после опубликования статьи Джозефсона оно было обнаружено в Харьковском физико-техническом институте низких температур учеными И.М. Дмитренко, В.М. Свистуновым и И.К. Янсоном.

Если заданный извне постоянный ток I больше критического тока перехода, на нем возникает напряжение U , периодически зависящее от времени. Это явление получило название джозефсоновской генерации. Схематически зависимость $U(t)$ дана на рис. 138. Частота колебаний напряжения зависит от того, насколько превышает ток через переход I его критическое значение $I_{кр}$.

Таким образом, если через джозефсоновский переход пропускать ток, больший критического, напряжение на переходе и ток через него кроме постоянной составляющей будут иметь и переменную составляющую, частота которой определяется фундаментальным соотношением Джозефсона. Если теперь переход поместить во внешнее высокочастотное

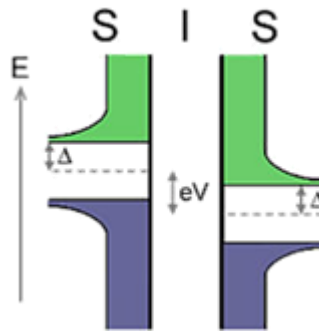


Рисунок 137 – Зонная диаграмма

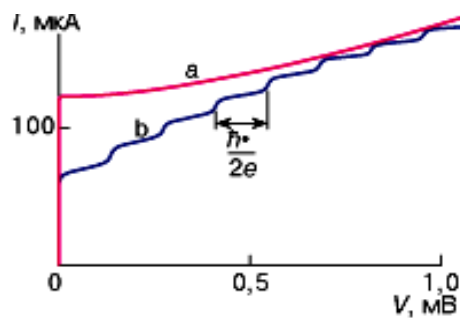


Рисунок 138 – ВАХ джозефсоновского перехода: а – без внешнего высокочастотного электромагнитного поля, б – высокочастотное поле включено

электромагнитное поле, то, если частота этого поля совпадает с частотой джозефсоновской генерации, должен возникнуть резонанс. Оказывается, он возникает не только при совпадении частот, но и когда частота джозефсоновской генерации кратна (в целое число раз больше) частоте внешнего поля. Действительно, ВАХ для усредненных значений тока и напряжения имеет вид ступенчатой кривой. Расстояния по напряжению между ступеньками в точности равны $\hbar\omega/2e$. На возможность наблюдения таких ступенек указывал в своей работе Джозефсон, а обнаружены они были впервые

американским ученым Шапиро, что явилось первым доказательством существования нестационарного эффекта Джозефсона. Эти ступеньки так и называются – ступеньки Шапиро.

На основе джозефсоновских переходов действуют магнитометры, применяющиеся для измерения магнитного поля и градиента магнитного поля. В магнитометрах используются СКВИДы 2х типов: на постоянном токе и переменном.

Если к сверхпроводящему кольцу приложить поле, то оно будет наводить в кольце циркулирующий сверхпроводящий ток. Максимальный ток кольца зависит от магнитного потока Φ и равен:

$$I_{\max} = 2I_C \cos\left(\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}\right)$$

где I_C – ток кольца, Φ_0 – квант потока, Φ – захваченный поток. При этом

$$\Delta U = \frac{\Phi R}{2L}$$

где R – сопротивление перехода, L – индуктивность кольца. ΔU достигает нескольких микровольт и может быть измерена обычными электронными приборами. При изготовлении джозефсоновских переходов широко используют алюминий, который в виде тонких слоев напыляют на изолирующую подложку кремния. Несмотря на то, что $T_{кр}$ для Al составляет всего 1,2 К, этот сверхпроводящий металл выгоден тем, что способен образовывать тонкие 2-3 нм окисные слои без дефектов. Так, в вакуумной камере напыляют Al пленку, затем кратковременно в камеру подают кислород для роста оксида, затем его откачивают и снова наносят слой алюминия.

В настоящее время фаза $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$ (Hg-1223) имеет наибольшее известное значение критической температуры (135K), причем при внешнем давлении 350000 атмосфер температура перехода возрастает до 164K, что лишь на 19K уступает минимальной температуре, зарегистрированной в природных условиях на поверхности Земли. Таким образом, СП "химически эволюционировали", пройдя путь от металлической ртути (4,2 К) к ртуть-содержащим ВТСП (164 К).

Контрольные вопросы:

1. В чем заключается явление сверхпроводимости?
2. Раскройте основные положения теории Бардена-Купера-Шриффера
3. Объясните эффект Мейснера
4. Каковы особенности сверхпроводников I и II рода?
5. Объясните стационарный и нестационарный эффекты Джозефсона

Задания на семинар 13

Задача 13.1

Определите частоту туннельного сверхпроводящего тока через Джозефсоновский контакт, разделяющий два сверхпроводника NbN, если напряжение на плёнке равно 25 мкВ

Задача 13.2

Постройте фазовую диаграмму перехода «нормальное/сверхпроводящее состояние» для ниобия. $T_{кр} = 9,2 \text{ К}$, $H_{кр} = 1970 \text{ Э}$

Задача 13.3

Рис. 130. На диске с постоянными самарий-кобальтовыми магнитами ($B=1,5 \text{ Тл}$) стоял 142-кг борец сумо. Диск парил над таблетками ВТСП-керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, охлаждаемыми жидким азотом. Вес самого диска 60 кг. Зазор между керамическим пьедесталом и магнитным диском составлял 1 см. Диаметр диска 60 см. Рассчитать плотность токов экранирования, протекающих в приповерхностном слое ВТСП-керамики

Домашнее задание 13

Задача 13.4

Рассчитайте длину когерентности куперовских пар в Nb. Энергия Ферми Nb 5,32 эВ, волновой вектор Ферми $1.18 \times 10^8 \text{ см}^{-1}$, критическая температура 9,2 К

Задача 13.5

Рассчитайте длину когерентности куперовских пар в Ga. Энергия Ферми Ga 10,4 эВ, волновой вектор Ферми $1.66 \times 10^8 \text{ см}^{-1}$, $T_{кр} = 1,091 \text{ К}$

ЛЕКЦИЯ 14. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

14.1 Спонтанная намагниченность в ферромагнетиках. Обменное взаимодействие

Все материалы состоят из атомов, расположенных упорядоченно или нет в пространстве. В каждом атоме по орбитам движутся электроны. Для s -орбиталей (проекция в виде круга) движение электрона можно рассматривать как замкнутый контур с током силой $\vec{I}$. Это элементарный источник магнетизма. Такой контур площадью S будет обладать магнитным моментом

$$\vec{m} = I S \vec{n}$$

(где $\vec{n}$ - нормаль к контуру) (рис. 139). У большинства атомов магнитные моменты электронов складываются и суммарный момент равен нулю. У переходных элементов (Fe, Ni, Co) с недостроенными d -и f -орбиталями моменты атомов не равны нулю, они очень большие и объединяются параллельно посредством обменного взаимодействия электронов. В этом

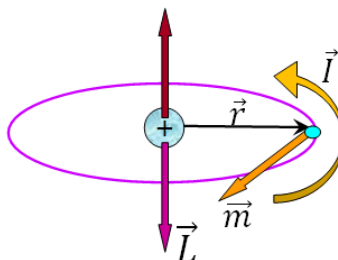


Рисунок 139 - Магнитный момент электрона, движущегося вокруг ядра

случае обменный интеграл положителен. Ферромагнетики состоят из зерен – доменов, с одинаковой ориентацией циркулирующих микротоков, т. е. имеется дальний ферромагнитный порядок магнитных моментов атомов, ионов или коллективизированных электронов. Это явление называется спонтанной намагниченностью. В ферромагнитных веществах внутреннее магнитное поле в сотни и тысячи раз превышает вызвавшее его внешнее магнитное поле.

В атомах с достаточно большими порядковыми номерами электроны сгруппированы в электронные оболочки (слои). Максимальное число электронов в слое равно $2n^2$. В слоях имеются подслои: первый s , второй p , третий d , четвертый f , пятый g . Для каждого подслоя существует свое предельное число электронов, полностью заполняющих подслой, причем у заполненных слоев и подслоев как орбитальные, так и спиновые магнитные моменты взаимно скомпенсированы. По мере увеличения числа электронов в атоме происходит последовательное заполнение слоев и подслоев и лишь у ферромагнетиков эта последовательность нарушается. На рисунке 140, *а* изображены электронные слои (их номер обозначают цифрой) и подслои (s, p, d) в атоме электронной оболочки атома является необходимым условием ферромагнетизма.

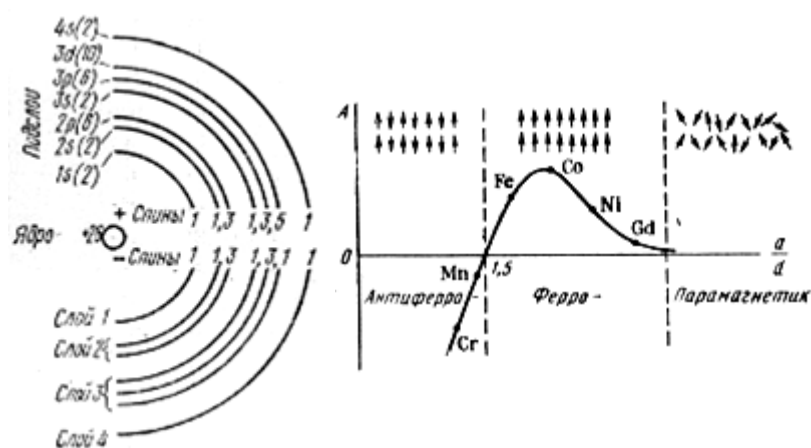


Рисунок 140 – Условия ферромагнетизма: а - электронные слои и подслои атома железа б - график зависимости интеграла обмена от отношения расстояния между атомами a к диаметру незаполненного слоя d

Наличие нескомпенсированных спинов во внутренних слоях является необходимым, но недостаточным условием ферромагнетизма. Кроме того, изолированные друг от друга атомы таких веществ не проявляют ферромагнитных свойств.

Эти свойства наблюдаются только в кристаллическом состоянии при обменном взаимодействии атомов в кристалле, когда электроны внутренних незаполненных слоев принадлежат одновременно и своим и соседним атомам. Такое взаимодействие характеризуется интегралом обмена, величина и знак которого в значительной степени зависят от относительного расстояния между атомами в кристаллической решетке. Вид интеграла обменного взаимодействия для двух атомов может быть представлен следующим образом:

$$A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right) \psi_{a1} \psi_{b1} \psi_{a2} \psi_{b2} dV_1 dV_2$$

Здесь ψ_{a1} – волновая функция электрона 1 в поле ядра атома a , ψ_{b2} – волновая функция электрона 2 в поле ядра атома b , r – расстояние между электронами в молекуле, r_{a2} и r_{b1} – расстояния от ядра атома a до электрона 2 и от ядра атома b до электрона 1 соответственно (рис. 141).

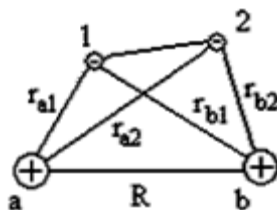


Рисунок 141 – Иллюстрация к обменному взаимодействию между двумя атомами a и b

При положительном значении этого интеграла обменное взаимодействие атомов приводит к параллельной ориентации нескомпенсированных спинов, обуславливающей спонтанную (то есть самопроизвольную) намагниченность вещества M , которая характеризует его ферромагнитные свойства. Слово «спонтанная» подчеркивает, что эта намагниченность является следствием сил межатомного взаимодействия, а не появляется, как наведенная намагниченность у диа- и парамагнетиков, лишь в результате воздействия на вещество

внешнего магнитного поля. На рисунке 140 (справа) приведена зависимость энергии обменного взаимодействия от степени перекрытия электронных оболочек соседних атомов, характеризуемой отношением a/d , где a – расстояние между атомами, а d – диаметр оболочки, содержащей нескомпенсированные спины. Энергия обменного взаимодействия незначительна, если расстояние между атомами в 3 – 4 раза превышает диаметр электронной оболочки. В этом случае обменные силы не могут противодействовать тепловому движению и вызывать упорядоченное расположение спинов. Соответственно, такие вещества должны проявлять свойства парамагнетиков. При уменьшении расстояния между атомами энергия обменного взаимодействия возрастает, что указывает на усиление обменного взаимодействия, благодаря которому становится возможной параллельная ориентация спинов, характерная для ферромагнетика. При дальнейшем сближении атомов изменяется знак. Это говорит о том, что в случае близкого действия энергетически выгодным является антипараллельное расположение спиновых моментов соседних атомов, т. е. вещества должны быть антиферромагнетиками. На основании изложенного критерий перехода от антиферромагнитного состояния вещества к ферромагнитному состоянию можно представить в виде: $a/d > 1,5$.

14. 2 Намагниченность ферромагнетика

Намагниченность ферромагнетика M (в англоязычной литературе м. б. термин «магнитная поляризация») является макроскопическим параметром вещества (рис. 142) и связана с его микроскопическими параметрами m_i через их векторную сумму, отнесенную к рассматриваемому объему:

$$\vec{M} = \frac{\sum_i \vec{m}_i}{V}$$

Эта величина измеряется в СИ в А/м, также как вызвавшая ее напряженность магнитного поля H . Однако H зачастую выражается в эрстедах (Э).

$$1 \text{ Э} = 79,6 \text{ А/м}$$

Ферромагнитный поликристаллический материал состоит из отдельных зерен как любой поликристалл. Однако в ферромагнетике они называются

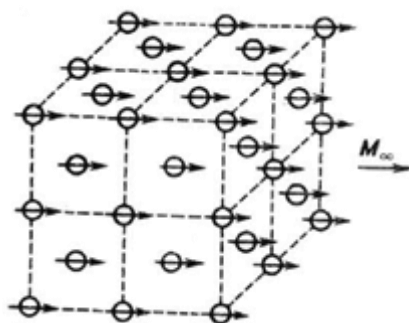


Рисунок 142 – Намагниченность атомов решетки ферромагнетика (никеля)

доменами и могут быть визуализированы методами магнитооптической микроскопии (рис. 143, 144). Каждый домен имеет собственный магнитный момент.

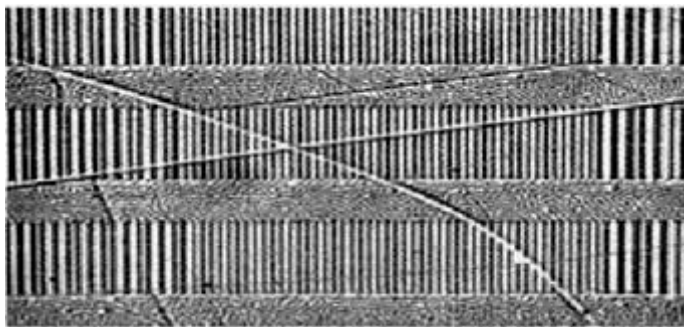


Рисунок 143 – Магнитооптическое изображение поврежденных дорожек:
Несмотря на повреждения фрагментов дорожек записи, делающие невозможным считывание при помощи дисковода, физически информация сохранилась, что обеспечивает возможность ее восстановления

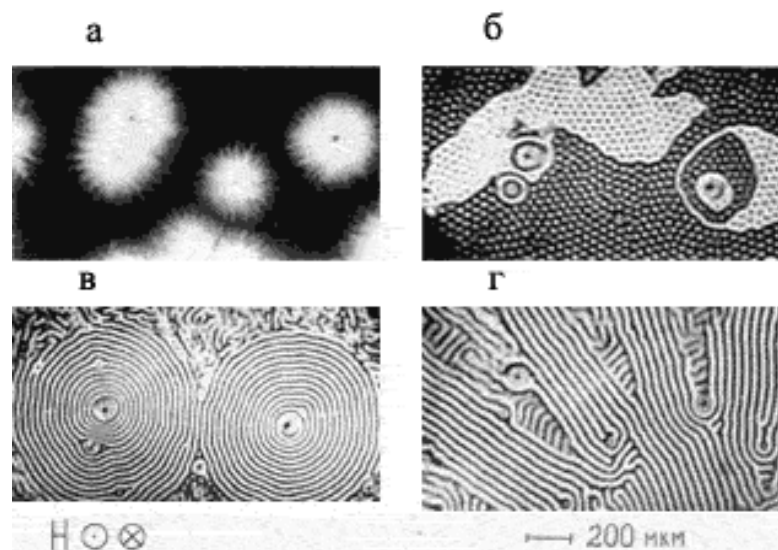


Рисунок 144 – Преобразование динамической доменной структуры, наблюдаемой на одном и том же месте пленки феррита-граната толщиной 9 мкм в переменном магнитном поле. Частота поля увеличивается от (а) к (г)

Геометрия доменной структуры ферромагнетика, т. е. характер разбиения его на домены, определяется из условия минимума свободной энергии системы. Однодоменное состояние энергетически невыгодно, так как в этом случае на концах ферромагнетика возникают магнитные полюса, создающие внешнее магнитное поле, которое обладает определенной потенциальной энергией (рисунок 145, а). Однодоменную структуру можно рассматривать как совокупность нескольких магнитов, соприкасающихся одноименными полюсами. Если кристалл состоит из двух доменов с противоположной ориентацией магнитных моментов, то он обладает существенно меньшей магнитостатической энергией (рис. 145, б). Еще более выгодной является структура с боковыми, замыкающими доменами, показанная на рис. 145, в. В этом случае магнитный поток замыкается внутри образца, а за его пределами магнитное поле практически равно нулю.

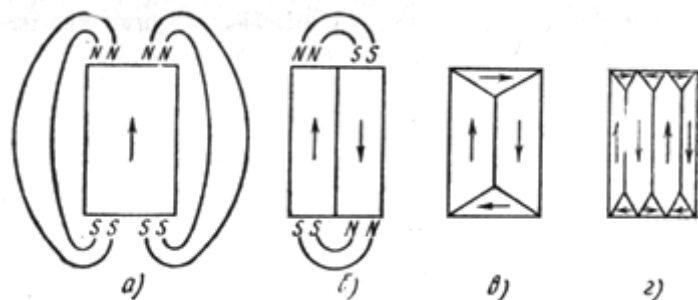


Рисунок 145 – Доменные структуры ферромагнетиков

Деление на домены ограничивается увеличением энергии доменных границ. Для образования доменной границы необходимо совершить работу против обменных сил, которые стремятся вызвать параллельную ориентацию спиновых моментов, и сил магнитной кристаллографической анизотропии. Наиболее устойчивым является такое состояние ферромагнетика, в котором уменьшение магнитостатической энергии вследствие разбиения на домены компенсируется увеличением энергии доменных границ. Кристаллы малых размеров могут состоять из одного домена (образование границы энергетически невыгодно). Линейные размеры доменов составляют 10^{-2} – 10^{-5} см. Переходный слой, разделяющий два домена, намагниченные в противоположных направлениях, называют «*стенкой Блоха*». В пределах такого слоя происходит постепенное изменение ориентации спинов; плавность перехода от одного направления магнитного момента к противоположному направлению обеспечивает меньшую удельную энергию доменных границ. Толщина «стенок Блоха» может достигать нескольких сот межатомных расстояний (например, в железе она составляет около 100 нм).

14.3 Петля магнитного гистерезиса. Закон Рэлея

Связь между M и H в диамагнитных и парамагнитных материалах обычно линейна (по крайней мере, при не слишком больших величинах намагничивающего поля):

$$M = \chi H$$

где χ называют магнитной восприимчивостью. Она может быть безразмерной величиной, но удельная восприимчивость измеряется в м³/кг. В ферромагнитных материалах нет однозначной связи между M и H из-за магнитного гистерезиса и чтобы описать зависимость используют тензор магнитной восприимчивости и закон намагничивания Рэлея. Это эмпирическая зависимость намагничиваемости M ферромагнетика от напряженности магнитного поля H в области $H \ll H_k$. Здесь H_k – коэрцитивная сила материала – внешнее размагничивающее поле, которое необходимо приложить к ферромагнетику, предварительно намагниченному до насыщения, чтобы довести до нуля его намагниченность M . Для кривой начального намагничивания закон Рэлея:

$$M = \chi_{обр} H \pm R H^2$$

здесь $\chi_{обр}$ – обратимая магнитная восприимчивость,

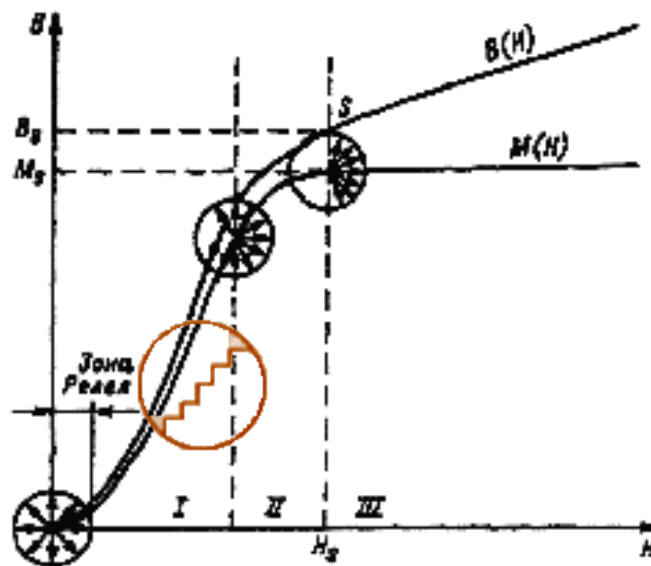


Рисунок 146 – Начальная кривая намагничивания ферромагнетика

характеризует линейную часть процесса намагничивания, связанную с обратимым смещением доменных стенок ферромагнитного материала, R – постоянная Рэлея, индивидуальная для каждого ферромагнетика, учитывает вклад необратимых изменений (вращения векторов магнитных моментов), знак “+” соответствует $H > 0$, “-“ $H < 0$.

Установившаяся петля магнитного гистерезиса описывается более сложной зависимостью Рэлея:

$$M = (\chi_{обр} H_m)H \pm \frac{R}{2}(H^2 - H_m^2)$$

“+” – восходящая ветвь гистерезиса, “-“ – нисходящая. H_m – максимальное значение магнитного поля. Для выполнения закона Рэлея требуется медленное изменение магнитного поля. Магнитная восприимчивость χ , проницаемость μ , намагниченность $\vec{M}$ и магнитная индукция $\vec{B}$ связаны друг с другом соотношениями:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad \vec{B} = \mu \vec{H}$$

в СИ:

$$\mu = 1 + \chi$$

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}),$$

где μ_0 – магнитная постоянная = $4\pi \times 10^{-4}$ Гн/м (в СГС) = $1,257 \times 10^{-6}$ Н/А² (в СИ). На рисунке 10 показана кривая начального намагничивания. Начальному участку кривой (область I) соответствует обратимое упругое смещение доменных границ. При этом происходит увеличение объема тех доменов, магнитные моменты которых образуют наименьший угол с направлением внешнего поля, и, наоборот, уменьшаются размеры доменов с неблагоприятной ориентацией вектора спонтанной намагниченности. После снятия слабого поля доменные границы возвращаются в прежнее положение; остаточная намагниченность в образце не возникает. В области более сильных полей (область II) смещение доменных границ носит необратимый, скачкообразный характер. Ступенчатый характер процесса намагничивания (показан на рисунке 146) получил название эффекта Баркгаузена. На участке необратимого смещения доменных границ кривая

намагничивания имеет наибольшую крутизну. По мере дальнейшего увеличения напряженности магнитного поля возрастает роль второго механизма намагничивания – механизма вращения, при котором магнитные моменты доменов из направления легкого намагничивания, образующего небольшой угол с полем постепенно поворачиваются в направлении поля, т. е. в направлении более трудного намагничивания (область III). Когда все магнитные моменты доменов ориентируются вдоль поля, наступает техническое насыщение намагниченности (область IV). Незначительное возрастание индукции на участке насыщения обусловлено слагаемым $\mu_0 H$ и увеличением намагниченности самого домена. Последнее получило название парапроцесса, или истинного намагничивания. Дело в том, что строго параллельное расположение спиновых моментов в домене, вызываемое обменными силами, имеет место лишь при низких температурах, близких к абсолютному нулю. При повышении температуры за счет тепловой энергии упорядоченность в расположении спинов несколько нарушается. Однако внешнее поле подавляет дезориентирующее влияние теплового движения и возвращает «неправильно» ориентированные спины к параллельной ориентации. Этим достигается эффект приращения намагниченности. Роль парапроцесса возрастает с повышением температуры. В отличие от истинного намагничивания, возрастание индукции за счет процессов смещения доменных границ и вращения магнитных моментов часто называют техническим намагничиванием ферромагнетика. Если ферромагнетик намагнитить до насыщения B_s , а затем отключить внешнее поле, то индукция в нуль не обратится, а примет некоторое значение B_r , называемое остаточной индукцией (рисунок 147). Чтобы убрать остаточную индукцию, необходимо приложить магнитное поле противоположного направления. Напряженность размагничивающего поля – H_c , при которой индукция в ферромагнетике, предварительно намагниченном до насыщения, обращается в нуль, называют коэрцитивной силой. Увеличение напряженности поля до значений, больших $-H_c$, вызывает переманчивание

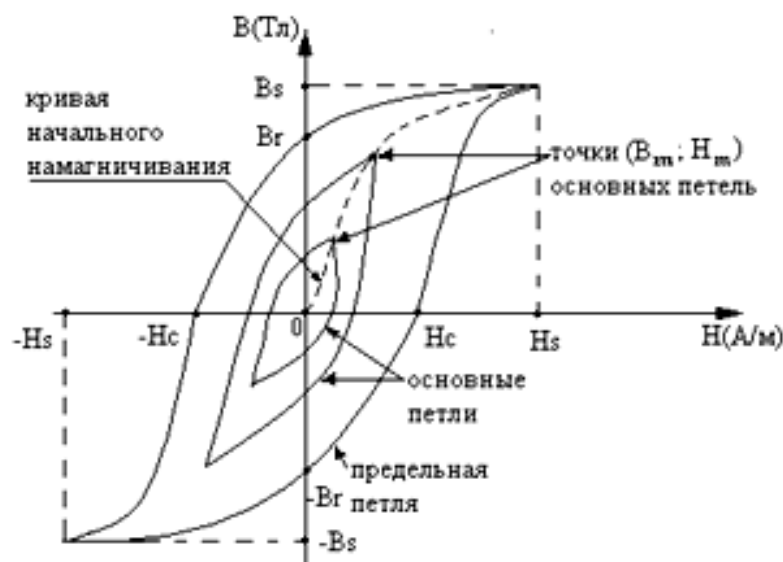


Рисунок 147 – Петли ферромагнитного гистерезиса

вплоть до насыщения ($-B_s$). Изменение магнитного состояния ферромагнетика при его циклическом перемагничивании характеризуется явлением гистерезиса, т. е. отставание индукции от напряженности поля. Магнитный гистерезис обусловлен необратимыми процессами намагничивания. Для разных амплитудных значений напряженности внешнего поля можно получить семейство петель гистерезиса. Петлю гистерезиса, полученную при индукции насыщения, называют предельной. При дальнейшем возрастании поля площадь гистерезисной петли остается неизменной. Совокупность вершин петель гистерезиса образует основную кривую намагничивания ферромагнетика. При уменьшении H до нуля у образца сохраняется остаточная индукция B_r (на предельной петле).

Из кривой намагничивания ферромагнетика легко построить зависимость магнитной проницаемости от напряженности магнитного поля. Магнитную проницаемость, определяемую по формуле

$$\mu = B/(\mu_0 H),$$

называют статической магнитной проницаемостью. Она пропорциональна тангенсу угла наклона секущей, проведенной из начала координат через соответствующую точку на основной кривой намагничивания. Восходящий участок этой кривой обусловлен значительными изменениями намагниченности при небольшом увеличении H за счет необратимых процессов технического намагничивания ферромагнетика. Дальнейшее уменьшение μ в области сильных магнитных полей объясняют техническим насыщением намагниченности. Предельное значение магнитной проницаемости при напряженности магнитного поля, стремящейся к нулю, называют начальной магнитной проницаемостью. Эта характеристика имеет значение при техническом использовании многих магнитных материалов. Экспериментально ее определяют в слабых полях с напряженностью порядка 0,1 А/м.

Площадь петли магнитного гистерезиса пропорциональна энергии, теряемой в образце за один цикл изменения внешнего магнитного поля. Эта энергия идет в конечном счете на нагревание образца. Количество теплоты, выделяющееся при перемагничивании, пропорционально площади петли гистерезиса. Таким образом, максимальную магнитную энергию материала можно выразить как произведение B_{max} и H_{max} — максимальные значения остаточной индукции внутри магнита и размагничивающей напряженности:

$$W_{max} = (BH)_{max}$$

Максимальная удельная магнитная энергия W_{max} изменяется в широком диапазоне для различных материалов и составляет 1 кДж/м³ для хромистых сталей, закаленных на мартенсит, и 80 кДж/м³ для сплавов кобальта с редкоземельными элементами.

14.4 Магнитная анизотропия

В монокристаллах ферромагнитных веществ существуют направления легкого и трудного намагничивания. Число таких направлений определяется симметрией кристаллической

решетки. В отсутствие внешнего поля магнитные моменты доменов самопроизвольно ориентируются вдоль одной из осей легкого намагничивания. Отметим, что анизотропия магнитных

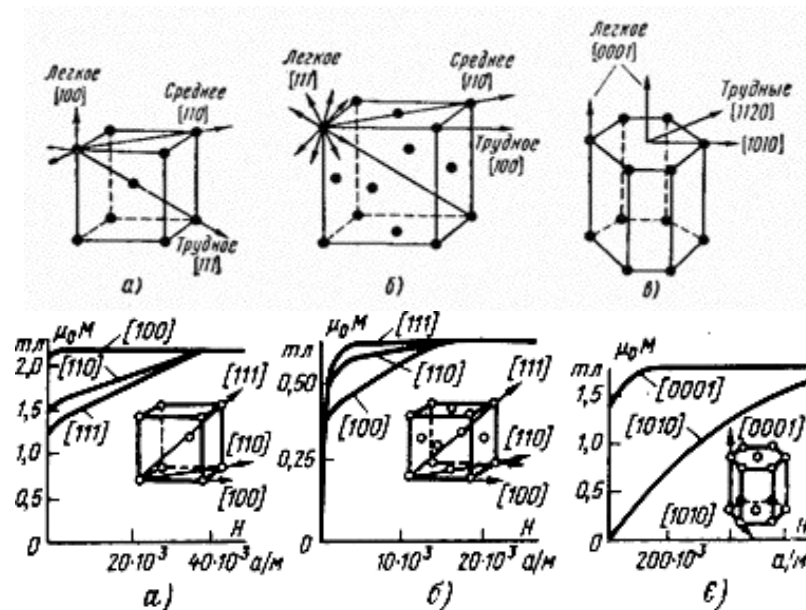


Рисунок 148 – Направления легкого, среднего и трудного намагничивания железа (а), никеля (б) и кобальта (в) и кривые намагничивания этих монокристаллов

свойств не связана с обменным взаимодействием. Обменная энергия не изменяется при одновременном повороте спиновых моментов на любой угол относительно кристаллографических осей. На рисунке 148 показаны направления легкого, среднего и трудного намагничивания в монокристаллах трех основных ферромагнитных элементов: железа, никеля и кобальта. Элементарная ячейка железа представляет собой объемно-центрированный куб. Направление легкого намагничивания совпадает с ребром куба $[100]$ (рисунок 148, а). Следовательно, в монокристалле железа можно выделить шесть эквивалентных направлений легкого намагничивания. Направление пространственной диагонали куба $[111]$ соответствует

направлению трудного намагничивания. У никеля, имеющего структуру гранецентрированного куба, диагональ [111], наоборот, является направлением легкого намагничивания (рис. 148, б); симметрия решетки определяет восемь таких эквивалентных направлений. В то же время кобальт, кристаллизующийся в гексагональной структуре, имеет лишь два направления легкого намагничивания, совпадающих с осью призмы, т. е. магнитные моменты доменов в отсутствие внешнего поля могут быть ориентированы лишь в двух антипараллельных направлениях. Такие ферромагнетики называют материалами с одноосной магнитной анизотропией.

14.5 Температура Кюри

Магнитные свойства ферромагнетиков сильно зависят от температуры. С ее ростом тепловые колебания разрушают обменное взаимодействие электронов атомов и магнитные моменты разупорядочиваются, исчезает спонтанная намагниченность. Происходит это скачком (фазовый переход II рода) при температуре Кюри (для $T_K(\text{Fe})=790^\circ\text{C}$, $T_K(\text{Ni})=340^\circ\text{C}$, $T_K(\text{Co})=1150^\circ\text{C}$). Магнитный порядок исчезает и вещество становится парамагнетиком (рис. 149). Многие немагнитные вещества при обычных температурах являются парамагнетиками. У них отсутствует точка Кюри, μ несколько выше 1, они также как ферромагнетики втягиваются во внешнее магнитное поле и намагничиваются по его направлению, поскольку имеют некоторый ненулевой магнитный момент атомов. Алюминий, например, является парамагнетиком: $\chi=2,2\times 10^{-5}$. Для некоторых парамагнетиков температурная зависимость магнитной восприимчивости называется законом Кюри-Вейсса:

$$\chi = \frac{C}{T - T_K}$$

Здесь $C = \frac{Nm^2}{3k}$ – постоянная Кюри (индивидуальная для каждого материала), N – число молекул, k – постоянная



Рисунок 149 – Фазовый переход при температуре Кюри из ферромагнитного состояния в парамагнитное

Больцмана. В точке Кюри и ближе к ней χ падает до нуля – фазовый переход II рода, спонтанная намагниченность разрушается под действием теплового движения.

Диамагнетики намагничиваются против внешнего магнитного поля. Их атомы не имеют собственного магнитного момента, но приобретают его во внешнем поле. Магнитная восприимчивость диамагнетиков всегда отрицательна. Например, для кремния $\chi = -3,1 \times 10^{-6}$.

14.6 Магнитотвердые и магнитомягкие материалы

Магнитные материалы разделяют на твердые и мягкие по ряду особенностей намагничивания.

Магнитомягкие материалы – железо, электротехническая сталь, сплавы Ni с Fe – пермаллой – имеют большие $\mu = 5000-50000$, малые значения коэрцитивной силы (для промышленных около 0,4 А/м), высокую магнитную проницаемость, малые потери на гистерезис, узкую петлю и легко перемагничиваются (рис. 150). Они характеризуются однородностью структуры, минимальными механическими напряжениями, минимальным количеством примесей и включений, незначительной кристаллографической анизотропией. Магнитная проницаемость железа 150-10000, его удельная

намагниченность составляет в среднем $160 \text{ (А} \times \text{м}^2\text{)/кг}$. Применяются для изготовления сердечников трансформаторов, например. В магнитомягких материалах намагничивание происходит в основном за счет смещения границ доменов. Магнитомягкие материалы с округлой петлей гистерезиса применяют для работы в низкочастотных магнитных полях. Сплавы с прямоугольной петлей гистерезиса используют для изготовления ячеек памяти.

Магнитотвердые материалы: сплавы железа типа аллико и магнито, имеют широкую петлю гистерезиса из-за больших величин коэрцитивной силы $H_C \sim 800 \text{ кА/м}$, малые μ , их

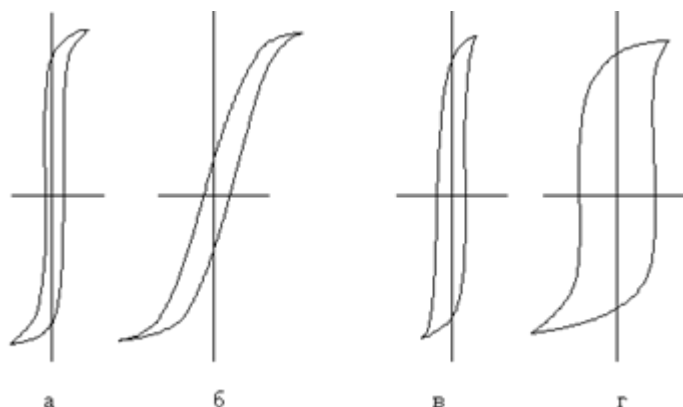


Рисунок 150 – Петли гистерезиса: а, б – магнитомягких материалов (округлая петля), в – магнитомягких (прямоугольная), г – магнитотвердых материалов

используют для изготовления постоянных магнитов. Намагничивание происходит за счет вращения векторов намагничивания, на которые требуется затратить существенно больше энергии, чем на смещение стенок доменов. Для затруднения перемагничивания в постоянных магнитах их изготавливают из мелко размолотого ферромагнетика, помещенного в парамагнитную матрицу – это исключает движение доменных стенок. Максимальная удельная магнитная энергия W_{max} является важнейшим параметром при оценке качества магнитных материалов.

14.7 Характеристики ферромагнетиков и антиферромагнетиков

Антиферромагнетики — это материалы, атомы (ионы) которых обладают магнитным моментом, обусловленным нескомпенсированными спиновыми магнитными моментами электронов (рис. 151). Но у антиферромагнетиков магнитные моменты атомов под действием обменного взаимодействия приобретают не параллельную ориентацию, как у ферромагнетиков, а антипараллельную, и полностью компенсируют друг друга поэтому антиферромагнетики не обладают магнитным моментом. Ось, вдоль которой ориентированы антиферромагнитно-упорядоченные атомные магнитные моменты, называется осью антиферромагнетизма.

$$\chi = (10^{-6} - 10^{-3}), \mu > 1$$

Аналогично ферромагнетикам, существует конкретная

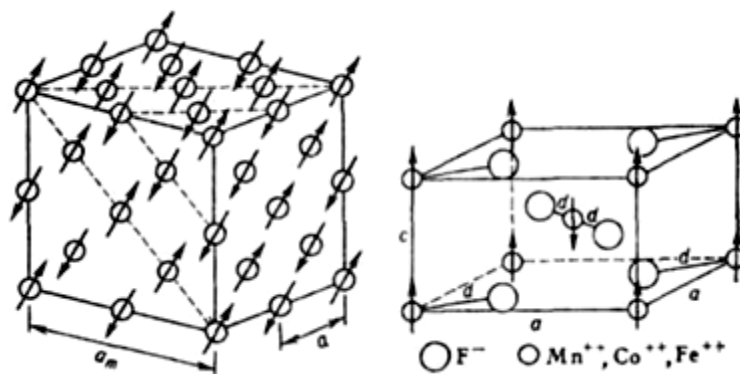


Рисунок 151 – Слева: магнитная структура окислов переходных элементов типа MnO (a – период кристаллографической ячейки, a_m – период ячейки магнитной структуры, на рис. показаны только магнитные ионы); справа: кристаллографическая и магнитная структуры фторидов переходных элементов (a , c – параметры решётки, d – расстояние между магнитным и ближайшим немагнитным ионами)

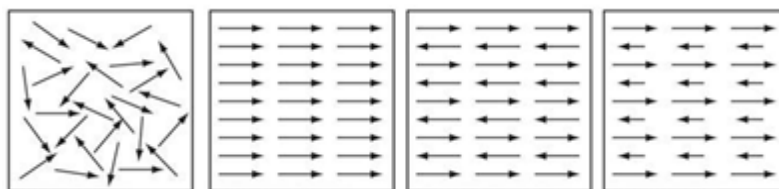


Рисунок 152 – Сравнение ориентации магнитных моментов атомов (слева направо): парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики, ферримагнетики

температура, называемая температурой Нееля T_n , выше которой антиферромагнитный порядок разрушается и материал переходит также в парамагнитное состояние с разупорядоченными магнитными моментами макро- и микротоков. В большинстве случаев переход в точке T_n является фазовым переходом 2-го рода и сопровождается характерными аномалиями теплоёмкости, коэффициента теплового расширения, модулей упругости и др. Примеры антиферромагнетиков: хром, марганец, цезий, неодим, самарий и другие.

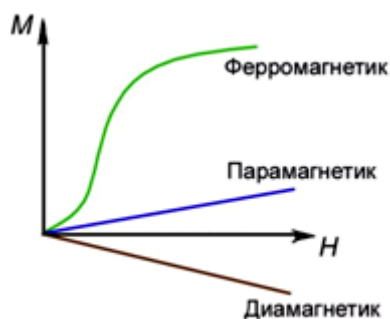


Рисунок 153 – Начальные кривые намагничивания различных магнетиков

К этой же группе относятся химические соединения на основе металлов переходной группы типа окислов, галогенидов, сульфидов, карбонатов: $MnSe$, $FeCl_2$, $CuCl_2$, MnO , FeO , NiO .

Ферримагнетики получили свое название от ферритов, под которыми понимают химические соединения оксида железа Fe_2O_3 с оксидами других металлов. В настоящее время используют сотни разных марок ферритов, отличающихся по химическому составу, кристаллической структуре, магнитным, электрическим и другим свойствам. От парамагнетиков ферриты отличаются нелинейными магнитными свойствами и высокой магнитной восприимчивостью, являющимися следствием их доменного строения, а по сравнению с ферромагнетиками ферриты имеют существенно меньшую индукцию насыщения. Теоретическое объяснение особенностей магнитных свойств ферритов впервые было дано Л. Неелем. В соответствии с предложенной им теорией ферримагнетизма, в оксидных магнетиках решающую роль играет косвенное обменное взаимодействие, осуществляемое при участии кислородных ионов.

Ферримагнетики имеют доменную структуру, состоящую из двух или более подрешеток, связанных антиферромагнитно (антипараллельно). Подрешетки образованы атомами (ионами) различных химических элементов или неодинаковым их количеством в связи с чем они имеют различные по величине магнитные моменты, направленные антипараллельно и отличная от нуля разность магнитных моментов подрешеток приводит к спонтанному намагничиванию кристалла, поэтому ферримагнетики можно рассматривать как нескомпенсированные антиферромагнетики.

$$\chi \text{ до } 10^6, \mu \gg 1$$

При $T \geq T_n$ материал переходит в парамагнитное состояние.

К ферримагнетикам относятся некоторые упорядоченные металлические и различные оксидные соединения, наибольший интерес среди которых представляют ферриты $\text{MnO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} \times 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, $(\text{NiO} \times \text{ZnO})\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ и др.

14.8 Суперпарамагнетизм

Уменьшение размеров кристаллитов и переход в нанометровую область оказывает влияние на поведение ферромагнетика. У него становится почти нулевой коэрцитивная сила, петля гистерезиса вырождается в кривую намагничивания (рис. 154), а остаточная намагниченность указывает на образование единственного домена. При этом магнитная насыщенность высока как в случае многодоменного строения материала. Выполненные для изолированных сферических магнитных наночастиц (МНЧ) Co, Fe, Ni более строгие расчеты показывают значения однодоменности 8-18, 5-17, 21-40 нм, соответственно.

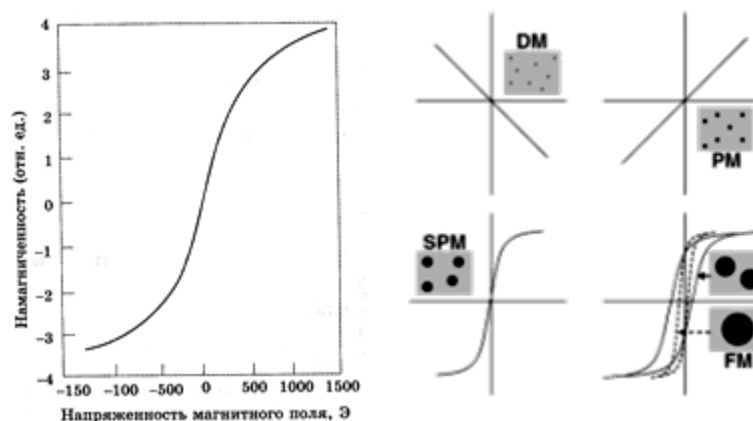


Рисунок 154 – Слева: обратимая кривая намагничивания сплава $\text{Fe}_{69}\text{Ni}_9\text{Co}_2$ с размером зерна 10-15 нм, демонстрирующая отсутствие гистерезиса; справа: кривые намагничивания различных материалов в сравнении: DM – диамагнетики, PM – парамагнетики, SPM – суперпарамагнетики, FM – ферромагнетики

Размер МНЧ ферромагнетика можно оценить по формуле:

$$d = \left[\frac{18kT\chi}{\pi\rho M_s^2} \right]^{\frac{1}{3}}$$

где k – постоянная Больцмана, ρ (г/см³) – плотность материала, χ – исходная магнитная восприимчивость, M_s – намагниченность в состоянии насыщения.

Исходная магнитная восприимчивость определяется из условия:

$$\chi = \left(\frac{dM}{dH} \right)_{H \rightarrow 0}$$

Суперпарамагнитные наночастицы являются кандидатами для ячеек памяти, если бы не один большой минус. Для наночастицы существуют два направления намагниченности (рис. 155): «вправо» и «влево». Первое достигается, когда приложено положительное магнитное поле, а второе - когда приложено отрицательное поле. Направлениям присваиваются значения логического «0» и «1», и таким образом получается один бит информации.

Как видно из рис. 155 а, перемагничивание из состояния «вправо» в состояние «влево» проходит разными путями (они обозначены тонкими стрелками). Чтобы изменить направление намагниченности, требуется приложить критическое поле, или так называемую коэрцитивную силу H_c , направленную в противоположную сторону. Значение этого критического поля не должно быть очень маленьким. Иначе при воздействии малых магнитных полей, которые нас окружают, частица будет спонтанно менять намагниченность - «терять память». Как и в обычном ферромагнетике, намагниченность наночастицы не обращается в ноль даже при отсутствии внешнего магнитного поля. Это уникальное свойство ферромагнетиков как раз и может быть в основе магнитных носителей информации. Трудность в том, что величина критического поля будет зависеть от температуры или, другими словами, от того, в каком состоянии находится частица - в ферромагнитном или суперпарамагнитном. Явление суперпарамагнетизма состоит в том, что частица будет вести себя как ферромагнетик - то есть так, как нам надо, - только при температурах ниже температуры блокировки T_B . При комнатной же температуре, которая, как правило, гораздо выше T_B , частица ведёт себя как парамагнетик (рис. 155, б), и в этом состоянии её коэрцитивная сила

становится равной нулю. А это значит, что намагниченность наночастицы обращается в ноль при отсутствии внешнего магнитного поля, что, конечно, неприемлемо для устройства хранения информации.

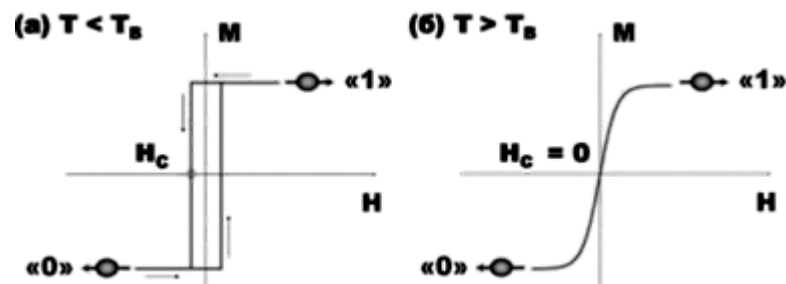


Рисунок 155 - Петля гистерезиса ферромагнитной наночастицы при $T < T_B$ (а) и при $T > T_B$, то есть в суперпарамагнитном режиме (б)

Большинство созданных на сегодняшний день МНЧ имеют температуру блокировки гораздо ниже комнатной. Поэтому работа дисковых запоминающих устройств на их основе пока возможна при температурах ниже, чем -203°C (температура блокировки сферической частицы кобальта размером 7 нм). Представьте себе компьютер, который сможет работать только в ванне с жидким гелием. Как много будет желающих его приобрести? Но наука не стоит на месте, и в последние годы удалось повысить температуру блокировки некоторых наночастиц вплоть до комнатной.

Чем магнитные наночастицы лучше обычных магнитных плёнок? Как только выяснилось, что малые частицы являются однодоменными, они сразу привлекли внимание создателей сверхплотных жёстких дисков (до 100000 Терабайт).

Сегодня жесткие диски (рис. 156) делаются с использованием технологии магнитных плёнок, информация на которых хранится в доменах, созданных на их поверхности. Но

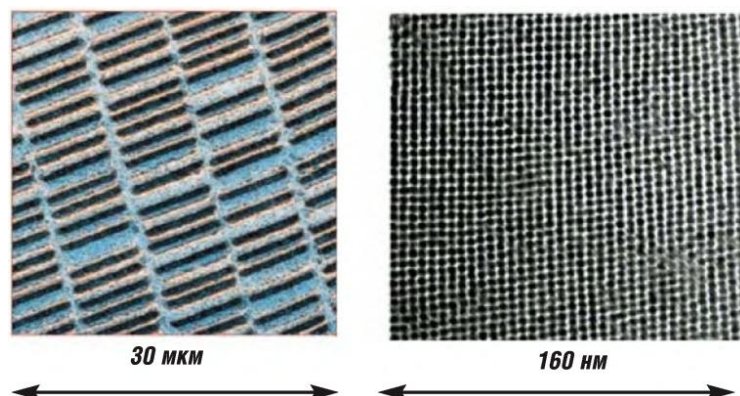


Рисунок 156 - Слева - магнитная структура обычного жёсткого диска;
справа - ансамбль упорядоченных наночастиц FePt размером 4 нм

если носителем бита информации станет МНЧ, заменив привычные в жёстком диске домены микрометрового размера, то это повысит плотность записи в сотни тысяч раз. Понять, почему так происходит, очень легко (рис. 156) – просто сравните число доменов в квадрате со стороной 30 мкм на поверхности обычного жёсткого диска и число однодоменных наночастиц сплава железо-платина в квадрате почти в двести раз меньшем.

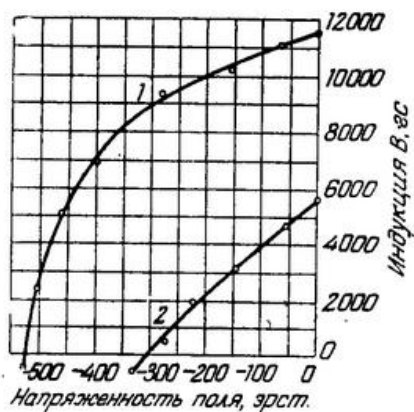
Контрольные вопросы:

1. Дайте объяснение явлению спонтанного намагничивания ферромагнетиков с точки зрения элементарных магнитных моментов и обменного взаимодействия атомов
2. Расскажите о процессах намагничивания на разных участках петли гистерезиса
3. Каковы отличия ферро-, пара- и диамагнетиков?
4. В чем заключается явление суперпарамагнетизма и каковы перспективы его применения?
5. Как проявляется анизотропия ферромагнетиков: Fe, Ni, Co?

Домашнее задание 14

Задача 14.1

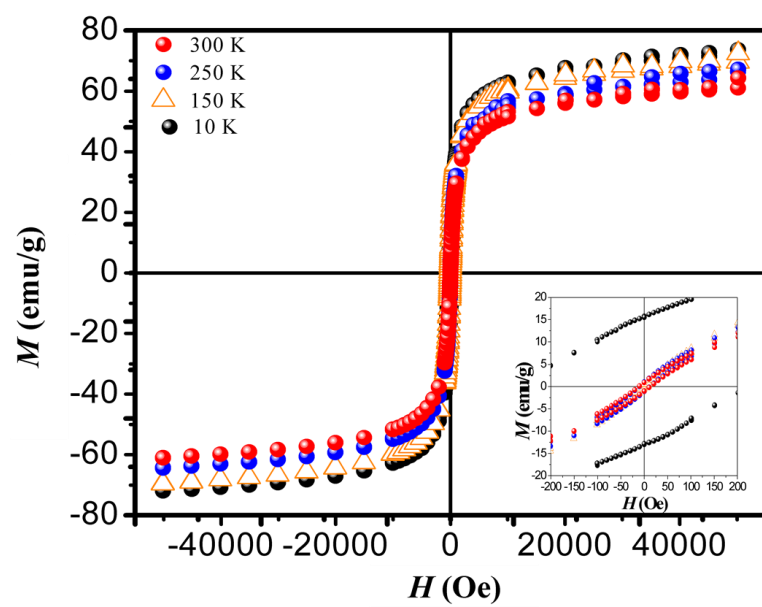
На рисунке представлены кривые размагничивания АНКо4 (советский сплав «магнико» - один из самых мощных в мире магнитных материалов): 1 – в направлении поля и 2 - перпендикулярно полю, приложенному при термообработке. Определите максимальную магнитную энергию материала (важнейшее требование к постоянному магниту)



Задача 14.2

Монофазные маггемитовые $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ магнитные нанокристаллиты характерного красновато-коричневого цвета были синтезированы окислением хлористоводородной кислотой предварительно приготовленного порошка магнетита Fe_3O_4 с рН=3,5 и перемешивании магнитной мешалкой при 80°C 30 мин. $M(H)$ -измерения, сделанные при различных температурах, показали почти нулевую коэрцитивную силу и остаточную намагниченность, указывающие на суперпарамагнитные свойства и высокую магнитную насыщенность.

Рассчитать размер наночастиц маггемита, если их плотность 4,87 г/см³, намагниченность насыщения 60 (А×м²)/кг, магнитная восприимчивость определяется как χ



РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная:

- 1 Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – 2016. – 790 с.
- 2 Байков Ю. А., Кузнецов В. М. Физика конденсированного состояния: учебное пособие. – 2015. – 296 с.
- 3 Павлов П. В., Хохлов А. Ф. Физика твердого тела. – 2015. – 496 с.
- 4 Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Учебное пособие по физике. Т.1 – 2012. – 459 с.
- 5 Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Учебное пособие по физике. Т.2 – 2012. – 486 с.

Дополнительная:

- 6 Епифанов Г. И. Физика твердого тела. – 2010. – 288 с.
- 7 Кульков В. Г. Физика конденсированного состояния в электротехническом материаловедении. Учебное пособие. – 2017. – 272 с.
- 8 Гольдаде В. А., Пинчук Л. С. Физика конденсированного состояния. – 2009. – 658 с.
- 9 Петров Ю. В. Основы физики конденсированного состояния. Учебное пособие. – 2013. – 216 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЛЕКЦИЯ 1. СТРОЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ. СИЛЫ СВЯЗИ	4
1.1 Энергетические характеристики связей	4
1.2 Энергия связи	6
1.3 Ионная связь	8
1.4 Ковалентная связь	11
1.5 Металлическая связь	14
1.6 Ван-дер-Ваальсова связь. Молекулярные кристаллы	16
1.7 Водородная связь	22
Задание на семинар и домашнее задание 1	25
ЛЕКЦИЯ 2. ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИКИ	27
2.1 Вырожденные и невырожденные коллективы. Критерий вырождения	27
2.2 Распределение Максвелла-Больцмана	30
2.3 Статистика Ферми-Дирака	32
2.4 Статистика Бозе-Эйнштейна	35
Задание на семинар 2	36
Домашнее задание 2	37
ЛЕКЦИЯ 3. ЭЛЕМЕНТЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ	38
3.1 Контакт «металл-полупроводник» (диод Шоттки)	41
3.2 Контакт полупроводник-электролит	44
3.4 p - n переход	46
Задание на семинар 3	50
Домашнее задание 3	53
ЛЕКЦИЯ 4. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ КРИСТАЛЛА. ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ БЛОХА	55
4.1 Адиабатическое приближение Борна-Оппенгеймера	57
4.2 Валентная аппроксимация	58
4.4 Одноэлектронное приближение. Метод Хартри-Фока	58
ЛЕКЦИЯ 5. ЭЛЕМЕНТЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ. СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ. ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ И ЭЛЕКТРОНОВ НА КРИСТАЛЛАХ	60
5.1 Обратная решетка	63
5.2 Сфера Эвальда. Условия Лауэ. Уравнение Вульфа-Брэггов	65
5.3 Оценка размеров кристаллитов. Формула Шеррера	71
5.4 Сканирующая электронная микроскопия. Определение параметров кристаллической ячейки по картинам электронной дифракции	73
Задание на семинар 5	78
Домашнее задание 5	82

ЛЕКЦИЯ 6. ДИФФУЗИЯ. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ. ПОСТРОЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПРОФИЛЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛУБИНЫ ЗАЛЕГАНИЯ p - n ПЕРЕХОДА	97
6.2 Твердые растворы	98
6.2 Диффузия в полупроводниках для создания заданного типа проводимости	102
Задание на семинар 6	110
Домашнее задание 6	112
ЛЕКЦИЯ 7. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ	115
7.1 Правило фаз Гиббса	116
7.2 Фазовая диаграмма равновесия системы двух компонентов, неограниченно взаимно растворимых в жидком и твердом состояниях	118
7.4 Эвтектика	120
7.4 Фазовая диаграмма равновесия эвтектического типа системы двух компонентов, неограниченно взаимно растворимых в жидком и нерастворимых в твердом состояниях	121
7.5 Эвтектоидные фазовые диаграммы	126
7.6 Диаграммы состояния систем с монотектическим превращением	127
7.7 Фазовая диаграмма равновесия перитектического типа системы двух компонентов, неограниченно взаимно растворимых в жидком и ограниченно растворимых в твердом состояниях	129
7.8 Двухкомпонентные перитектоидные системы	132
7.11 Двойные синтетические системы	133
7.12 Фазовые диаграммы равновесия систем двух компонентов, неограниченно взаимно растворимых в жидком состоянии и образующих химическое соединение	134
Задания на семинар 7	139
Домашнее задание 7	142
ЛЕКЦИЯ 8. КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	143
8.1 Анализ диаграмм одноосного растяжения	148
8.2 Соотношение Холла-Петча	155
8.3 Измерения твердости	155
Задания на семинар 8	158
Домашнее задание 8	159
ЛЕКЦИЯ 9. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ	165
9.1 Понятие «фонон». Фононный спектр. Характеристическая температура Дебая	168

9.2 Теплоемкость кристаллической решетки	172
9.3 Теплопроводность материалов	178
Задание на семинар 9	180
Домашнее задание 9	180
ЛЕКЦИЯ 10. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ	181
10.1 Температурная зависимость электропроводности металлов и полупроводников	181
10.2 Аморфные материалы. Особенности энергетического спектра. Прыжковая проводимость. Температурная зависимость электропроводности	185
10.3 Эффект Холла	188
Задания на семинар 10	192
Домашнее задание 10	193
ЛЕКЦИЯ 11. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ-1. ПОГЛОЩЕНИЕ	195
11.1 Определение характеристик материалов по спектрам отражения	195
11.2 Внутренний фотоэффект. Фотовольтаика. Солнечные элементы	202
Задание на семинар 11	211
Домашнее задание 11	211
ЛЕКЦИЯ 12. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ-2. ИЗЛУЧЕНИЕ. ЛАЗЕРЫ	212
12.1 Люминесценция	212
12.2 Светодиоды	213
12.3 Спонтанное и вынужденное излучение	215
12.4 Характеристики лазеров	217
12.5 Рубиновый лазер – трехуровневая система	222
12.6 Полупроводниковые лазеры на гетеропереходах	225
Домашнее задание 12	229
ЛЕКЦИЯ 13. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ	230
13.1 Теория Бардина-Шриффера-Купера, объясняющая эффект сверхпроводимости	234
13.2 Эффект Мейснера-Оксенфельда (магнитная левитация)	238
13.3 Сверхпроводники II рода	243
13.4 Стационарный и нестационарный эффекты Джозефсона	248
Задание на семинар 13	253
Домашнее задание 13	253
ЛЕКЦИЯ 14. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ	254
14.1 Спонтанная намагниченность в ферромагнетиках. Обменное взаимодействие	254
14.2 Намагниченность ферромагнетика	257
14.3 Петля магнитного гистерезиса. Закон Рэлея	260
14.4 Магнитная анизотропия	265

14.5 Температура Кюри	267
14.6 Магнитотвердые и магнитомягкие материалы	268
14.7 Характеристики ферромагнетиков и антиферромагнетиков	269
14. 8 Суперпарамагнетизм	273
Домашнее задание 14	277
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	279

Учебное издание

Мигунова Анастасия Анатольевна

**ФИЗИКА
КОНДЕНСИРОВАННОГО
СОСТОЯНИЯ**

Учебное пособие

Редактор Э. Сулейменова
Компьютерная верстка
и дизайн обложки Г. Калиевой

В оформлении обложки использованы фотографии с сайтов
www.depositphotos.com

ИБ №12317

Подписано в печать 12.10.2018. Формат 60х84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Объем 17,43 п.л. Тираж 100 экз. Заказ №6602.

Издательский дом «Қазақ университеті»

Казахского национального университета им. аль-Фараби.

050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71.

Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті».