

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени АЛЪ-ФАРАБИ

---

Ш.Х.Яр-Мухамедов  
Г.Ш.Яр-Мухамедова

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
ФОРМИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

*Учебное пособие*

Алматы  
Қазақуниверситеті

УДК 541.183.5; :66.012  
ББК24.5я7  
Я 75

**Яр - Мухамедов Ш.Х., Яр - Мухамедова Г.Ш. Физические основы формирования материалов.** Алматы: Казак университеті, 2015 -167 с.

Содержание учебного пособия соответствует программе курса (силлабуса) и учебно-методическому комплексу дисциплины «Физические основы формирования материалов», входящей в обязательный компонент подготовки бакалавров, согласно ГОСО РК по специальности 05071000 «Материаловедение и технология новых материалов» и 05074000 «Наноматериалы и нанотехнологии».

В учебном пособии состав, строение и свойства материалов рассмотрены на основе квантовой теории в порядке все более усложняющейся логической последовательности, и базируются на знаниях дисциплин «Физическое материаловедение», «Квантовая физика», «Рентгенография и кристаллофизика».

Особое внимание уделено роли электронных состояний в атомах, молекулах, кристаллах в формировании многообразия структур и свойств материалов на наноуровне, а также в прогнозировании свойств новых материалов.

Учебник предназначен для обучающихся по специальности «Материаловедение и технология новых материалов», а также для лиц широкого круга инженерных специальностей, работающих в области материаловедения..

Рецензенты:

Кожамкулов Т.А. -доктор физико-математических наук, академик НАН РК, профессор кафедры теоретической и ядерной физики КазНУ им. аль-Фараби.

Кожаметов С.М.- доктор технических наук, академик НАН РК, профессор, главный научный сотрудник АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения».

Дуйсемалиев У.К. -доктор физико-математических наук, профессор КазНТУ им. К.И.Сатпаева.

ISBN 9965 – 720 – 83 - 5  
1600000000

00(05) - 05

Я

## О Г Л А В Л Е Н И Е

	Предисловие	
<b>1.</b>	<b>Периодическая система Менделеева и кристаллическое состояние вещества</b>	
1.1	Атомные радиусы и кристаллохимические характеристики элементов и соединений	
1.2	Влияние атомных радиусов на тип связи и структуру	
1.3	Объяснение структуры элементов главных подгрупп	
1.4	Характеристика типов связи в кристаллических решетках элементов главных групп периодической системы	
1.5	Связь между расположением элементов и структурой материала	
1.6	Ряд напряжений и характеристики электрохимических процессов	
	Вопросы для самоподготовки	
<b>2.</b>	<b>Дефекты реальных кристаллов</b>	
2.1	Идеальные и реальные кристаллы	
2.2	Тепловые колебания	
2.3	Электронные дефекты	
2.4	Точечные дефекты	
2.5	Дислокации	
2.6	Энергия и движение дислокаций	
2.7	Образование и размножение дислокаций	
2.8	Поверхностные дефекты	
2.9	Взаимодействие между дислокациями и другими дефектами	
2.10	Роль дислокаций в решении проблем прочности и пластичности	
2.11	Влияние дефектов на физико - химические свойства материалов	
2.12	Атомно-кристаллический механизм разрушения материалов	
2.13	Влияние дефектов типа трещин на разрушение материалов	
2.14	Факторы, определяющие характер разрушения материала	
2.15	Механизм разрушения аморфных материалов на примере неорганического стекла	
	Вопросы для самоподготовки	
<b>3.</b>	<b>Элементы зонной теории</b>	
3.1.	Двойственность электронов в конденсированном состоянии	
3.2.	Прохождение частицы через потенциальный барьер. Туннельный эффект	
3.3.	Образование энергетических зон в кристаллах	
3.4.	Эффективная масса электрона	
3.5.	Примеры образования энергетических зон в кристаллах	
3.6.	Классификация материалов по структуре зон	
3.7	Собственная проводимость полупроводников	
3.8.	Влияние дефектов на зонную структуру полупроводников	

3.9.	Квантовая статистика электронов в металле. Энергия Ферми	
	Вопросы для самоподготовки	
<b>4.</b>	<b>Конфигурационная модель вещества в конденсированном состоянии</b>	
4.1	Роль структуры в проблеме целенаправленного синтеза материалов	
4.2	Генетическая связь между атомарным и конденсированным состояниями вещества	
4.3	Конфигурационная локализация валентных электронов	
4.4	Стабильность электронных конфигураций в конденсированной фазе	
4.5	Конфигурация электронов в конденсированном состоянии	
4.6	Электронная конфигурация и кристаллическая структура	
4.7	Полиморфизм и электронная конфигурация	
	Вопросы для самоподготовки	
<b>5.</b>	<b>Принципы прогнозирования свойств материалов</b>	
5.1	Физико-химические свойства материалов и изучение функциональной связи «свойства – технология»	
5.2	Понятие структуры материала и изучение функциональной связи «свойства – структура»	
5.3	Изучение функциональной связи «структура – технология»	
5.4	Трудности проблем современной теории электронных состояний	
5.5	Одноэлектронное приближение	
5.6	Приближение конфигурационной локализации	
5.7	Приближения, отличные от атомной, зонной и конфигурационной моделей	
	Вопросы для самоподготовки	
	Литература	

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Научно-технический прогресс не может быть осуществлен без использования новых материалов с повышенными специальными характеристиками и свойствами, позволяющими решать любые уникальные и сложнейшие проблемы современной науки, техники и производства.

"Физико – химические основы материаловедения" является учебником, в котором впервые предпринята попытка изложить проблемы материаловедения на основе квантовой механики, позволяющей наиболее полно, глубоко, всесторонне, а главное на современном научном уровне, раскрыть многообразие составов, структур и электронных состояний, способных обеспечить широкий спектр требуемых свойств материалов.

Издание такого учебника связано так же и с тем, что практически все вузы, готовящие инженеров, приобрели статус университетов, а учебников, удовлетворяющих этому уровню, пока нет. Особенно наглядно и убедительно груз институтского уровня виден из самого определения понятия материаловедение, которое дается в этих учебниках и учебных пособиях. В них материаловедение определяется не как фундаментальная наука, а как прикладная наука. Такое мнение укоренилось по той объективной причине, что прикладные отрасли материаловедения, такие как «электронное материаловедение», «космическое материаловедение», «электротехническое материаловедение», «стоматологическое материаловедение», «материаловедение в машиностроении», «материаловедение дорожных материалов» и т. д., появились раньше, чем само фундаментальное материаловедение. Иначе и не могло быть, так как основой фундаментального материаловедения является квантовая механика, которая достигла уровня, пригодного для решения проблем материаловедения, только во второй половине XX века.

Другой очень важной причиной того, что фундаментальное материаловедение появилось позже, чем его прикладные отрасли является то, что физика, химия, математика, биология развивались исходя извозможного, а материаловедение – из необходимого. Это обстоятельство и привело к тому, что прикладные отрасли материаловедения появились раньше, чем само фундаментальное материаловедение."Физико-химические основы материаловедения" базируются на современных, квантовомеханических представлениях, позволяющих с единых позиций, наиболее полно и научно обоснованно раскрыть многообразие материалов и их свойств, установить причины, механизмы и закономерности, позволяющие целенаправленно управлять электронной структурой и получать материалы с наперед заданными свойствами. Отсюда вытекает, что материаловедение – это не прикладная наука, а фундаментальная наука, основной задачей которой является разработка теории и практики целенаправленного синтеза материалов, т.е. разработка принципов создания новых материалов с наперед заданными свойствами

Это определение материаловедения кардинально отличается от различных определений материаловедения в ранее изданных учебниках, где даже не

упоминается и не ставится вопрос о целенаправленном, т.е. прогнозируемом синтезе, позволяющем получать материалы с наперед заданными свойствами. Чрезвычайная важность последнего вытекает из того факта, что материалы пока что создаются «методом проб и ошибок», что является весьма длительным, трудоемким, дорогим, а самое главное – бесперспективным. Как показали П. Л. Капица, исследовать и описать материалы, состоящие только из двух компонентов, выходит за пределы человеческих возможностей из-за нехватки материальных ресурсов всей Земли, а практика требует создания в кратчайшие сроки материалов, состоящих из 3, 4 и более компонентов. Это обстоятельство и породило постановку проблемы целенаправленного синтеза, т. е. поиска материала с требуемыми свойствами, а конструирования материала с требуемыми свойствами

"Физико-химические основы материаловедения" относится к числу новых дисциплин в подготовке инженеров университетского уровня, поскольку все многочисленные требования инженерной практики к материалам как настоящего, так и будущего, обеспечиваются комплексом именно физических и химических свойств: прочностью, пластичностью, электро- и теплопроводностью, антикоррозионной стойкостью, жаростойкостью и др. Несомненно, глубокое знание именно физико-химических основ материаловедения является надежной гарантией для инженера любого профиля в успешном выполнении стоящих перед ним практических задач. Поскольку сущность материала определяется природой атомов и молекул, составляющих его, и они являются «кирпичиками» любого материала, то курс «Физико-химические основы материаловедения» начат с фундаментальных представлений о строении атомов и молекул, которые базируются на квантовомеханических представлениях.

Поскольку все материаловедение базируется на периодической системе элементов, то в первой главе рассматривается связь таблицы Менделеева с кристаллическим состоянием вещества. Во второй главе дан анализ дефектов реальных кристаллов. В связи с двойственностью электронов в конденсированном состоянии материала в третьей главе изложены элементы зонной теории. Последние две главы – четвертая и пятая – посвящены конфигурационной модели конденсированного состояния и проблемам направленного синтеза материалов. Поскольку «Физико-химические основы конденсированных сред» - это первая попытка изложить курс материаловедения на основе квантово-механических представлений, авторы с благодарностью воспримут предложения и пожелания, которые позволят в будущем повысить качество данного издания.

# 1. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА МЕНДЕЛЕЕВА И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

## 1.1 АТОМНЫЕ РАДИУСЫ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ И СОЕДИНЕНИЙ

Атомные радиусы химических элементов играют существенную роль в формировании структуры кристаллов как чистых элементов, так и их соединений, определяют кинетику таких важных процессов, как диффузия и в конечном счете непосредственно влияют на свойства материалов. Можно предположить, что, поскольку радиусы атомов связаны с заполнением электронами определенных энергетических состояний вокруг ядра, а это находит свое отражение в периодической таблице Менделеева, то закономерность изменения атомных радиусов должна быть связана с положением элементов в таблице Менделеева.

В кристаллах, как и в молекулах, энергия межатомных связей является функцией межъядерного расстояния. В случае кристалла с преобладающей ионной связью, результирующая кривая энергии катиона и аниона складывается из энергии электростатического притяжения положительно и отрицательно заряженных ионов и из энергии отталкивания внешних электронных оболочек ионов.

Минимуму общей энергии отвечает равновесное, наиболее устойчивое расстояние между ядрами  $r_0$ . Силы притяжения и отталкивания становятся равными при минимумах межатомной энергии.

Такой же характер имеет потенциальная кривая в случае ковалентной связи между атомами (рис.1). Потенциальная кривая и система термов для молекулы водорода изображена на рис.2. Минимуму кривой соответствует энергия 430,98 кДж.

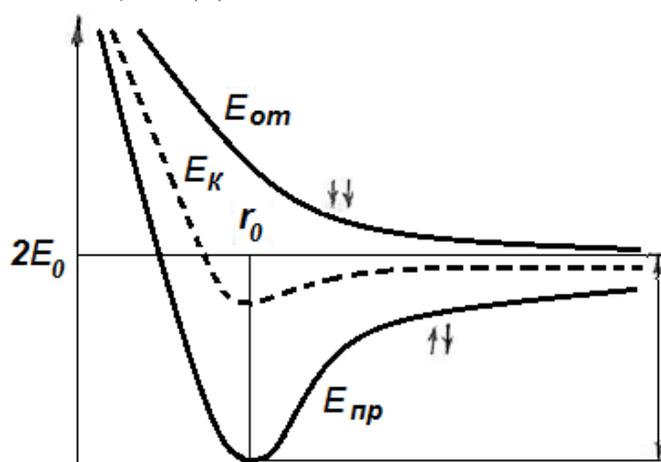


Рис. 1-Характер зависимости энергии взаимодействия атомов двух-атомной молекулы от межъядерного расстояния

Поскольку энергия связи зависит не только от межъядерного расстояния, но и от многих других причин, экспериментально было получено общее уравнение, выражающее зависимость энергии связи от межъядерного расстояния:

$$U = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}, \quad (1)$$

где первый член определяет энергию притяжения, а второй - энергию отталкивания, причем, показатели  $m$  и  $n$  таковы, что  $n \gg m$  поскольку при сближении атомов на малые расстояния, отталкивание растет значительно быстрее притяжения.

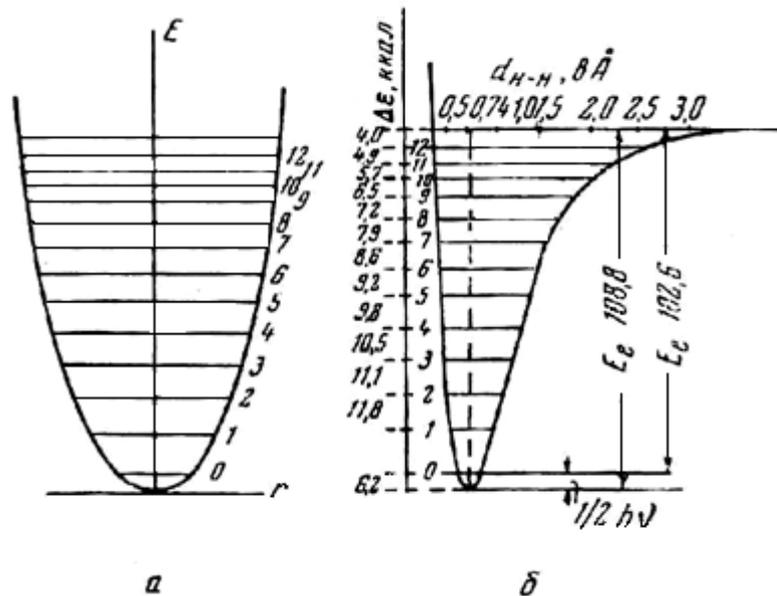


Рис. 2- Система энергетических колебательных уровней (а) и потенциальная кривая (б) двухатомной молекулы водорода (указаны разности энергий между соседними колебательными уровнями)

В случае металлической связи, когда энергия притяжения возникает вследствие взаимодействия положительно заряженных ионов с электронным газом, а вторая компонента обуславливается отталкиванием электронных оболочек ионов при сближении, общий характер потенциальной кривой (рис.2) сохраняется, хотя значения энергии оказываются иными, чем при ионной или ковалентной связи. Межатомные расстояния в кристаллах при любом типе связи отражают равновесное положение атомов, отвечающие минимуму свободной энергии. Минимум свободной энергии определяется расстоянием  $r_0$ , которое зависит от электронной конфигурации атомов кристаллической решетки, вследствие чего для каждого кристаллического материала оно имеет определенную величину. Это и есть параметр решетки - один из основных

характеристик кристалла. Очевидно, что параметр элементарной ячейки зависит от радиуса атомов или ионов, образующих кристаллическую решетку.

Однако, элементарная ячейка характеризуется не только параметрами  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , которые одинаковы только для кубических ячеек, но и углами  $\alpha, \beta, \gamma$ , которые характерны, как и параметры, только для данного материала. Рассмотрим объяснение всех этих характеристик на некоторых примерах. У элементов группы кислорода – серы, селена, теллура имеется 6 валентных электронов с конфигурацией  $s^2p^4$ . Они образуют орбитали, расположенные под прямыми углами и способные взаимодействовать с двумя соседними атомами ( $k=2$ ). В результате образуются прочные спиральные цепи или замкнутые кольца из атомов серы, селена, теллура, сохраняющиеся не только в кристаллическом, но даже в жидком состоянии (рис.3, а).

Слоистые структуры фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута с координационным числом  $k = 3$  и валентными углами  $94-97^\circ$  (рис.3, б), обусловлены образованием трех обменных двухэлектронных связей между тремя внешними электронами  $p^3$ -конфигураций. Эта же причина приводит к образованию

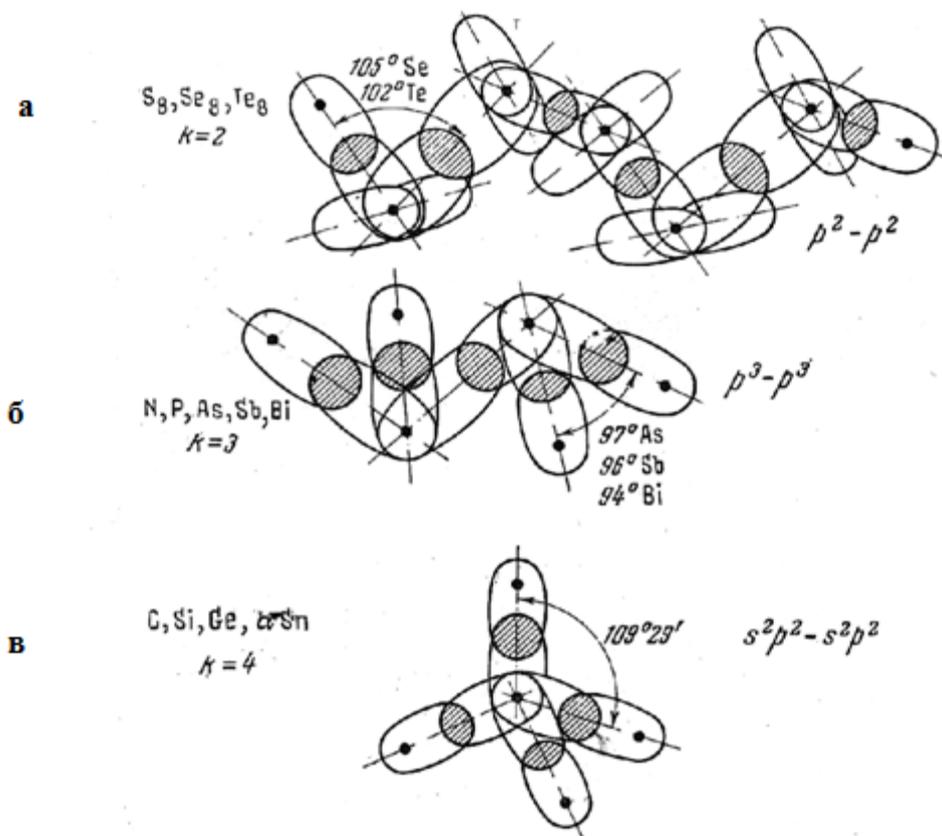


Рис. 3- Обменные направленные  $\sigma$  - связи в ковалентных кристаллах:  
а – спиральные цепи или кольца в кристаллах серы, селена и теллура;  
б – двойные слои в кристаллах фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута;  
в – тетраэдрические связи в кристаллах алмаза, кремния, германия,  
 $\alpha$  - олова

тетраэдрических молекул  $P_4$ ,  $As_4$ ,  $Sb_4$ ,  $Bi_4$  с  $k = 3$  с валентными углами  $109^\circ 20'$ . Ковалентные связи, присущие углероду, кремнию, германию и серому олову, возникают вследствие разрушения непрочной спиновой связи двух электронов на s-уровнях и возбуждения всех четырех электронов на p-уровнях. Четыре орбитали, сопряженные в одном центре, вследствие отталкивания раздвигаются на максимальные, т.е. тетраэдрические углы. Образование двухэлектронных связей с четырьмя соседними атомами приводят к структуре алмаза (рис.3, в). Из этих примеров очевидно, что атомные радиусы, форма кристаллической ячейки материала, непосредственно связаны с таблицей Менделеева, т.е. в конечном счете от электронных конфигураций атомов, что однозначно следует из последующего обзора.

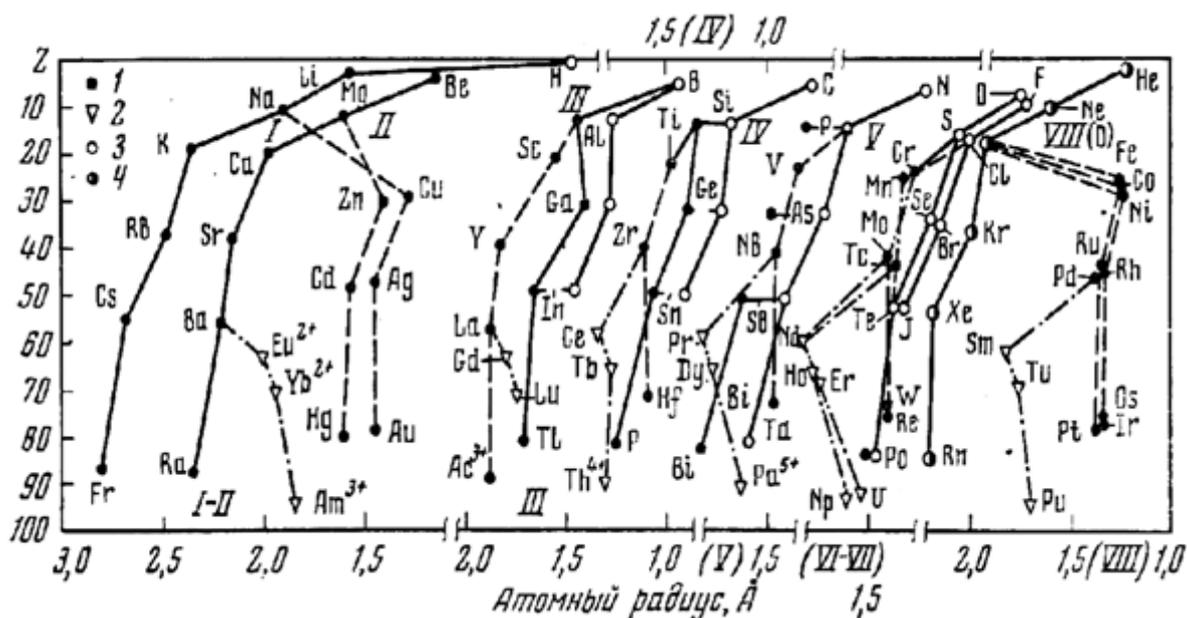


Рис.4- Изменение атомных радиусов элементов аналогов с возрастанием атомного номера. Радиусы: 1- металлов; 2 – то же для лантаноидов; 3 – ковалентный; 4 – молекулярный

Рассмотрим соответствие положения химических элементов таблицы Менделеева с учетом их смещения и атомных радиусов элементов с возрастанием атомного номера. Атомные радиусы элементов I группы: лития, натрия, калия, - в первом приближении лежат на одной прямой, а цезия и франция - на другой. Атомные радиусы меди, серебра и золота значительно меньше, причем в интервале между медью и серебром наблюдается характерный излом кривой, соответствующий увеличению атомного радиуса серебра. Зависимость атомных радиусов металлов II группы от атомного номера, также соответствует периодической системе. Наблюдается сильное возрастание радиусов от бериллия к кальцию и значительно меньшее увеличение их от кальция к родию. Излом кривой приходится на кальций. Атомные радиусы цинка, кадмия и ртути значительно меньше, и соответствующая кривая располагается правее. Обнаруживается характерный излом, при-

ходящийся на кадмий. Кривая для f-переходных металлов II группы отклоняется от бария и обнаруживают характерные изломы. Атомные радиусы элементов III группы также удовлетворительно согласуются со смещениями элементов в таблице Менделеева. На системы металлических радиусов для элементов главной группы накладывается система ковалентных радиусов для бора, алюминия, галлия и индия. Обе кривые обнаруживают характерные зигзагообразные изломы.

Атомные радиусы элементов IV группы с возрастанием атомного номера обнаруживают тот же характер, что и смещение их в таблице Менделеева. Ковалентный радиус резко возрастает при переходе от углерода к кремнию, а затем при движении к олову, обнаруживается зигзагообразный характер кривой. Ветвь кривой для d-переходных металлов (титан, цирконий, гафний) располагается левее ветви для элементов главной подгруппы. Причем цирконий и гафний имеют близкие атомные радиусы, а титан - значительно меньший, вследствие чего точка для титана заметно отклонена вправо. Ветвь f-переходных металлов (цирконий, тербий, торий) расположена слева от кривой для титана, циркония и гафния и обнаруживает характерный излом. Зависимость атомных радиусов элементов V-VIII групп также полностью согласуются с положением элементов в периодической системе Менделеева и, подобно изменению ионизационных потенциалов, дают возможность подразделения элементов на подгруппы и подтверждают смещение элементов в рядах аналогов.

Закономерности изменения ионных радиусов в зависимости от атомного номера также хорошо согласуются с положением элементов в таблице Менделеева (рис.5). Здесь также на увеличение радиусов при переходе от легких элементов к тяжелым неметаллическим элементам накладываются зигзагообразные отклонения, вызываемые влиянием различий внутренних электронных оболочек.

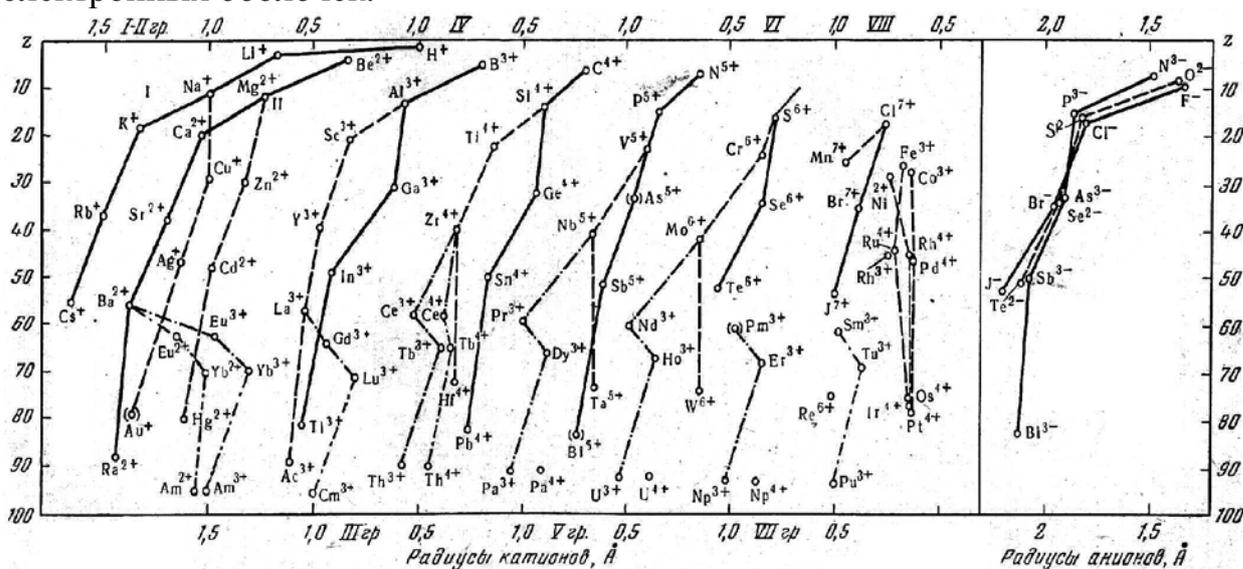


Рис.5- Изменение ионных радиусов элементов-аналогов

Поскольку многие элементы и соединения имеют преобладающий ковалентный тип связи, обусловленный наличием двухэлектронных направленных связей водородного типа, вводится понятие «ковалентного адиуса» элементов, представляющего половину расстояния между ковалентно связанными атомами неметаллических элементов-аналогов III-VIII- групп (рис. 6) или соответствующих расстояний в ковалентных соединениях.

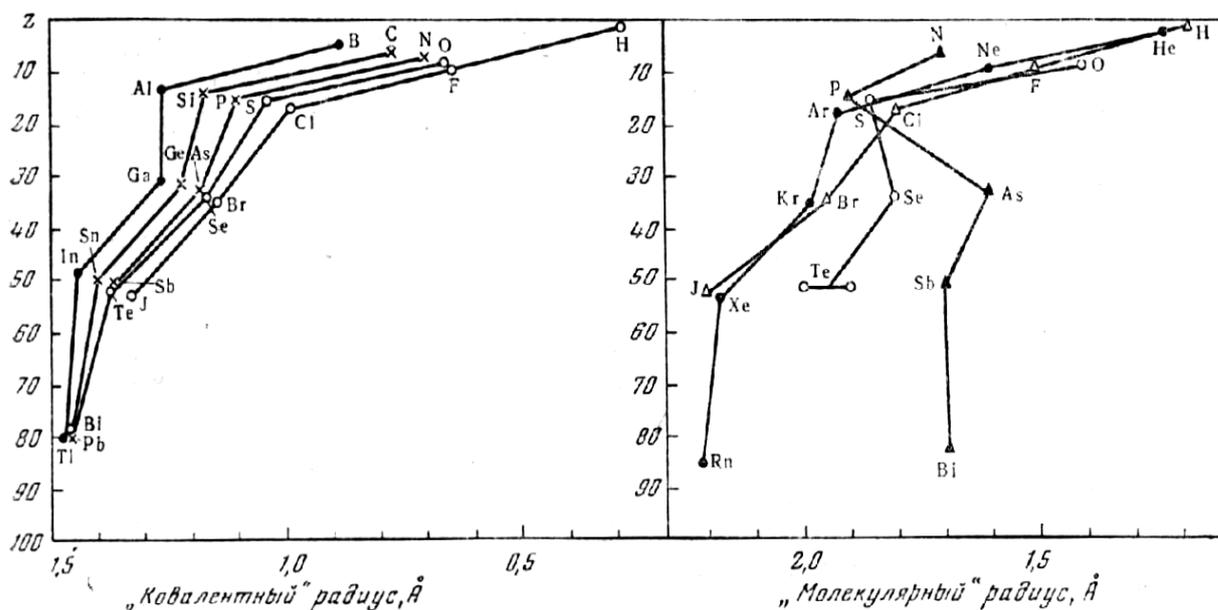


Рис. 6- Система «ковалентных» и «молекулярных» радиусов

Как видно изломы кривых ковалентный радиус - атомный номер весьма близки изломам на кривых для радиусов катионов и анионов элементов главных групп. Аналогичные изломы характерны и для кривых «молекулярный радиус - атомный номер».

## 1.2 ВЛИЯНИЕ АТОМНЫХ РАДИУСОВ НА ТИП СВЯЗИ И СТРУКТУРУ

Рассмотрим кристаллические структуры и кристаллохимические характеристики соединений типа  $A^I B^{VII}$ ,  $A^{II} B^{VI}$ ,  $A^{III} B^{IV}$ ,  $A^{IV} B^{IV}$ , а также соединений и элементов IV группы, к которым относятся многие ионные соединения и практически важные полупроводниковые вещества. Структурные типы этих соединений представлены на рис.5.7. Соединения элементов I-IV групп с неметаллическими элементами VII-IV групп расположены на ветвях, отражающих сдвиги элементов первых четырех групп в соответствии с различиями атомных радиусов и строения внутренних электронных оболочек. В соответствии с рис.7 рассмотрим тип связи и кристаллическую структуру гидридов и галогенидов. Начнем с I группы. Все соединения щелочных металлов с водородом и галогенами (типа  $A^I B^{VII}$ ) имеют структуру

каменной соли, за исключением соединений цезия, имеющих структуру CsCl. Все они обладают ярко выраженным ионным характером связи, обусловленным сильной электроположительностью этих металлов и столь же сильной электроотрицательностью галогенидов. Водород с галогенами образует двойственную, ковалентно-ионную связь, которая отличается от «чисто» ионной связи. По этому признаку все гидриды галогенов сдвинуты сильно вправо. Двойственность (ковалентно-ионная) связи обусловлена

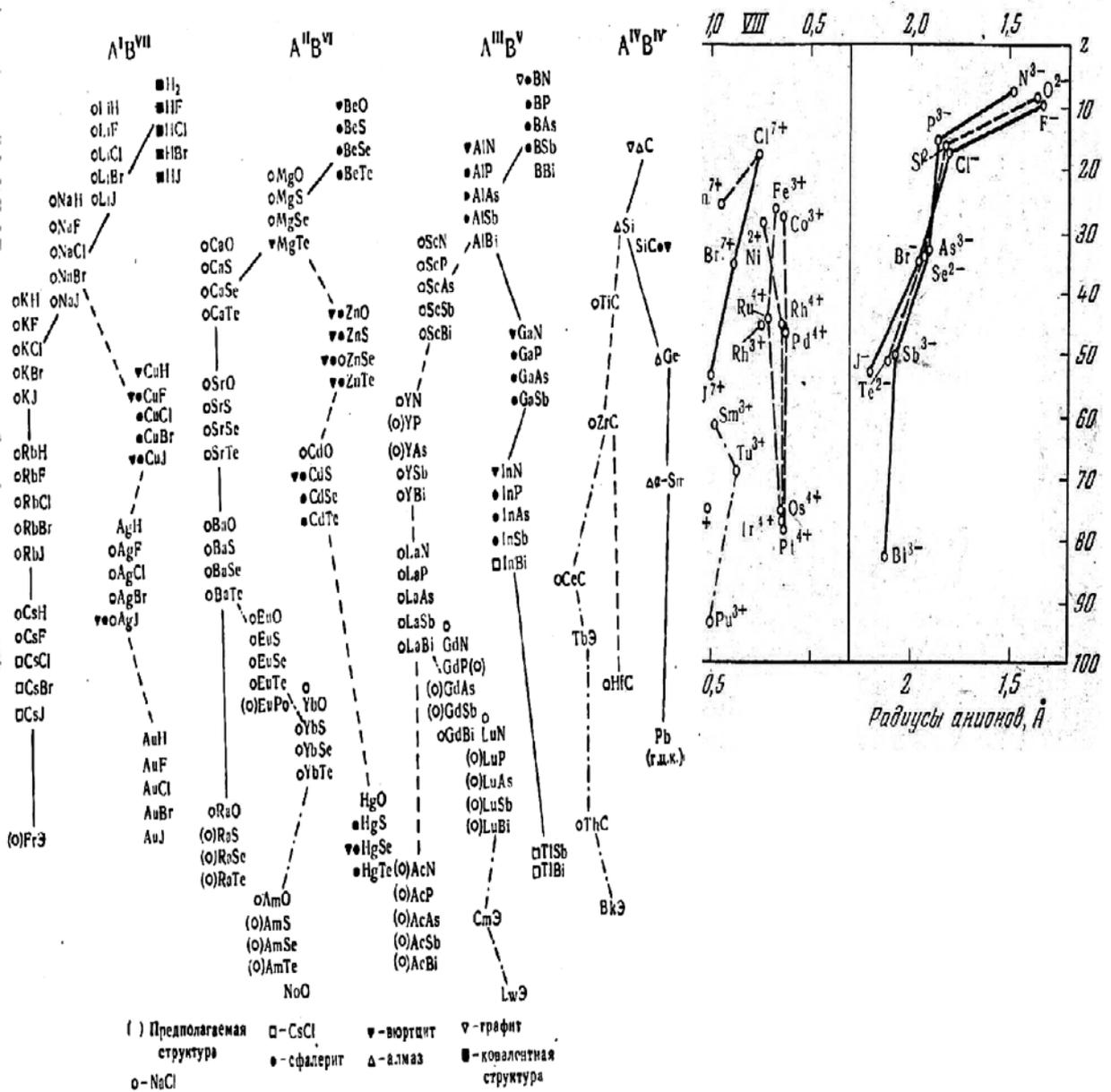


Рис. 7- Структурные типы соединений  $A^I B^{VII}$ ,  $A^{II} B^{VI}$ ,  $A^{III} B^V$ ,  $A^{IV} B^{IV}$  с учетом положения элементов в периодической системе

тем, что облако вероятности единственного электрона водорода в состоянии  $1s^1$  перекрывается с  $p$  - состоянием незаполненной до октета  $s^2 p^5$  - оболочкой галогена. В результате этого возникает направленная  $\sigma$ -связь и,

одновременно с этим, ионная связь в результате неполной принадлежности 1s-электрона атому водорода и неполной компенсированности заряда его ядра.

Из рис.8 видно, что двойственность связи присуща многим галогенидам и гидридам элементов I группы. Поэтому рассмотрим это на примере кристалла NaCl. Натрий в кристаллической решетке однократно ионизирован. Его ион, имеет конфигурацию неона с внешней оболочкой  $p^6$ . Главной компонентой энергии решетки натрия является энергия металлической связи, обусловленной взаимодействием ионов с электронным газом. Если бы эти ионы имели сферическую симметрию, то вследствие ненаправленного взаимодействия их с электронным газом они бы образовали плотнейшую упаковку. Но ионы натрия с  $p^6$ -оболочкой не обладают сферической симметрией, вследствие чего сближение ионов в результате взаимодействия с электронным газом приводит к перекрытию внешних частей их ортогональных  $p^6$ -оболочек и к появлению дополнительных обменных связей, направленных по осям координат (рис.8). Возникает  $\sigma$ -связь, что в итоге приводит к неплотной ОЦК-решетке с  $k=8$ , имеющую определенные признаки ковалентной связи, например, хрупкости.

Соединения меди с водородом и галогенами относятся к структурам сфалерита (цинковой обманки) и вюртцита. Происхождение соединений с такой структурой обусловлено образованием тетраэдрически направленных связей вследствие разделения четырех пар электронов с антипараллельными спинами между соседними атомами.

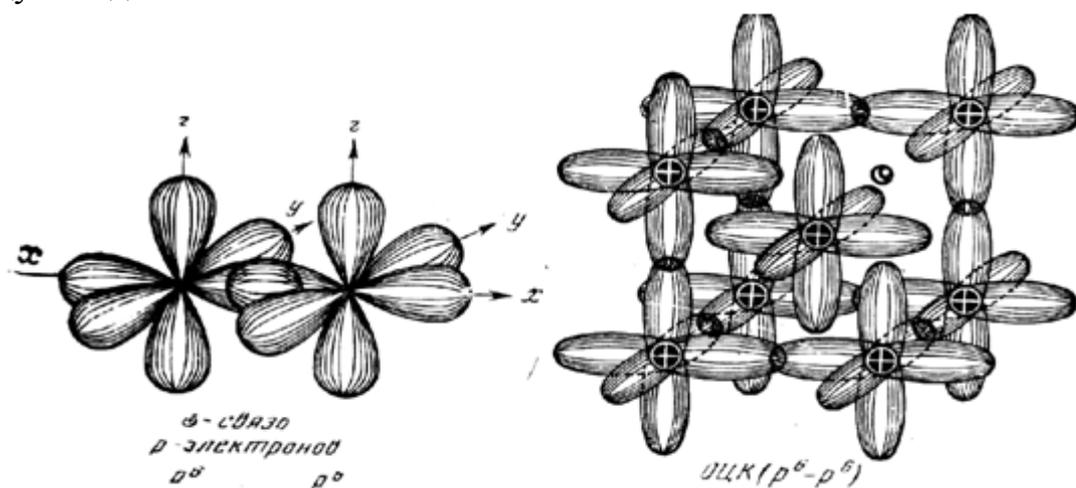


Рис. 8- Обменное ортогонально направленное взаимодействие p-электронов, возникающее при перекрывании электронных облаков ионов с внешней  $p^6$ -конфигурацией, приводящее к образованию объемноцентрированных структур металлов и структур типа NaCl, CsCl, CaF<sub>2</sub> и др.

Образование этих ковалентных структур с полупроводниковыми свойствами соответствуют сдвигу меди, серебра и золота вправо относительно лития. Серебро образует с галогенами ионные соединения типа хлористого натрия. Только йодистое серебро имеет структуры сфалерита, переходящего при

давлении около 40 ГПа в структуру натрий хлор. Поэтому серебро по отношению к меди более электроположительно, вследствие чего оно сдвинуто влево. Галогениды золота имеют промежуточный характер между галогенидами меди и серебра.

Тип связи в кристаллах  $A^{II}B^{VI}$  выглядит следующим образом. Бериллий с элементами группы кислорода образует соединения типа вюртцита и сфалерита с тетраэдрически направленными связями и значительной долей ковалентной связи, что подтверждает сдвиг бериллия вправо. Магний с элементами группы кислорода образует ионный тип связи и со структурой NaCl. Исключение составляет теллурид натрия, имеющий структуру вюртцита, что приводит к некоторому смещению его вправо относительно кальция. Щелочноземельные металлы – кальций, стронций, барий, радий – с элементами группы кислорода образуют ионные соединения со структурой NaCl с меньшей долей ковалентной связи, чем у магния. Поэтому все они относительно магния сдвинуты влево.

От бария со смещением вправо располагается ветки кристаллов европия, иттербия и америция, которые тоже имеют структуру типа NaCl, но с более повышенной долей ковалентной связи, чем барий и радий. Аналогично от магния, со смещением вправо, располагается ветка кристаллов цинка, кадмия и ртути, имеющие структуру вюртцита и сфалерита с доминирующей ковалентной связью. Наличие у окиси кадмия некоторой «металличности» обуславливает его смещение влево относительно цинка и ртути. Кристаллы типа  $A^{III}B^V$ , являющиеся соединениями бора, алюминия, галлия, индия с элементами группы азота имеют структуру сфалерита или вюртцита, чем они резко отличаются от карбидов, нитридов, монооксидов переходных металлов.

В них присутствует значительная доля ковалентной связи, вследствие чего по отношению к кристаллам соединений скандия, иттрия и т.д., они сдвинуты вправо. Начиная от скандия и далее характерна структура типа NaCl с более- менее выраженными металлическими свойствами. При переходе от соединений щелочных и щелочноземельных металлов к металлическим подгруппам скандия и титана со структурой NaCl наблюдается ослабление ионного и усиление металлического характера связи. При переходе от кристаллов типа AB элементов подгруппы меди к кристаллам подгрупп цинка, бора и углерода ослабляется их ионный или металлический характер связи за счет роста ковалентного типа связи. Кратчайшее расстояние между катионами и анионами в ионных кристаллах (т.е. параметр решетки) тесно связано с энергией кристаллической решетки, определяемой уравнением Борна-Ланде:

$$U = -\frac{NAZ_a Z_k e^2}{R} \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (2)$$

где  $U$  - энергия кристаллической решетки,  $A$  - число Аврадро,  $N$  - постоянная Маделунга, учитывающая тип кристаллической структуры и координационное число,  $Z_a, Z_k$  - заряды аниона и катиона,  $e$  - заряд электрона,  $R$  - сумма радиусов аниона и катиона,  $n$  - постоянная, учитывающая отталкивание электронных оболочек. Закономерная зависимость энергии кристаллической решетки ионных кристаллов металлов и групп от межатомных расстояний представлена на рис. 9. Как видно, энергия связи, атомный номер и параметр решетки имеют однозначный характер, что позволяет на основе этой связи прогнозировать те или иные свойства материалов.

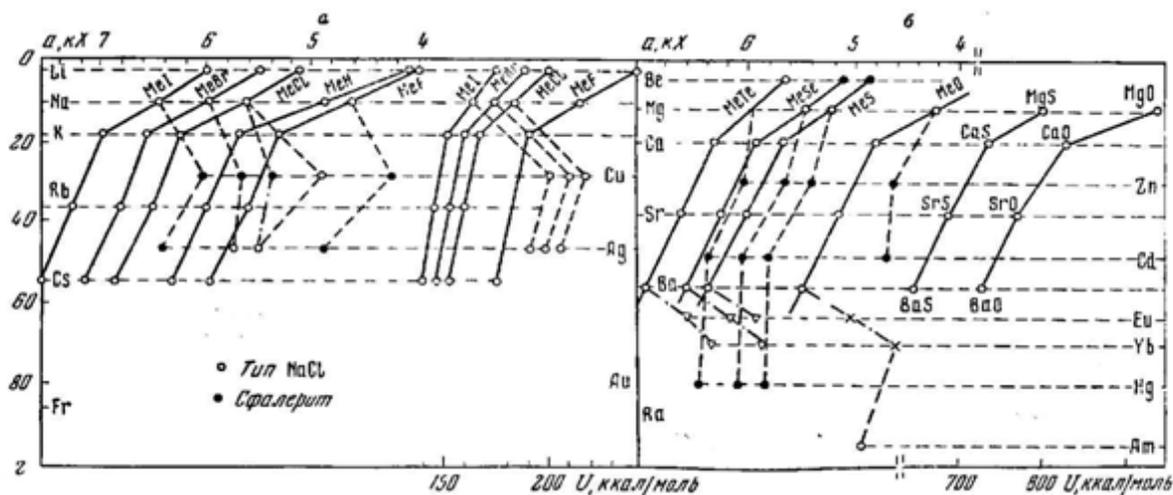


Рис.9- Энергия и параметры кристаллической решетки галогенидов металлов I группы (а) и окислов сульфидов металлов II группы (б)

### 1.3 ОБЪЯСНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП

Из предыдущего ясно, что кристаллы различных веществ имеют различную структуру, но мы пока не получили ответа на главный вопрос, почему разные вещества имеют разную кристаллическую решетку. Получить ответ на этот вопрос с позиции классической физики невозможно, т.к. ответ базируется на чисто квантовомеханических представлениях.

Согласно представлениям квантовой механики, плотность электронного облака внешних валентных состояний не всегда равномерна и одинакова. Например, электронные облака атомов и ионов с конфигурацией  $s^2p^6$ , образующих кристаллическую решетку, состоят из «заостренных» р- оболочек, представляющих три ортогонально расположенных гантели, вытянутых по осям координат (рис.8). При этом орбитали образуются шестеркой внешних р - электронов, тогда как два внутренних s-электрона, принадлежащие той же заполненной оболочке, образуют электронные облака в виде шарового слоя меньшего радиуса.

В образовании кристаллических структур многих элементов и соединений важную роль играет взаимодействие электронных облаков (орбиталей). В частности, взаимодействие s и p-орбиталей обуславливает образование ковалентных структур кристаллов в соответствии с правилом Юм-Розери.

Сущность правила Юм-Розери заключается в том, что простейшая кристаллическая структура типа АВ (где А -металл, В -неметалл) образуется в том случае, если отношение  $R_A/R_B < 0,59$ , где  $R_A$  и  $R_B$  - атомные радиусы металла и неметалла соответственно.

Рассмотрим с этой точки зрения кристаллическую структуру хлористого натрия. Электронная конфигурация атомов натрия и хлора в изолированном состоянии (не в кристалле) таковы: Na –  $1s^2 2s^2 p^6 3s^1$ , Cl –  $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^5$ . В конденсированном состоянии, т.е. при образовании кристалла хлористого натрия, между атомами хлора и натрия возникает связь за счет перехода слабосвязанного 3s-электрона атома натрия на 3p-оболочку хлора. В результате этого возникают разноименно заряженные ионы  $Na^{1+}$  и  $Cl^{1-}$ , обладающие одинаково заполненными внешними p-оболочками  $2s^2 p^6$  у натрия и  $3s^2 p^6$  у хлора.

В результате сближения этих ионов силами электростатического притяжения их внешние электронные p-орбитали, имеющие форму ортогональных гантелей, взаимодействуют заостренными внешними концами и порождают их перекрытие.

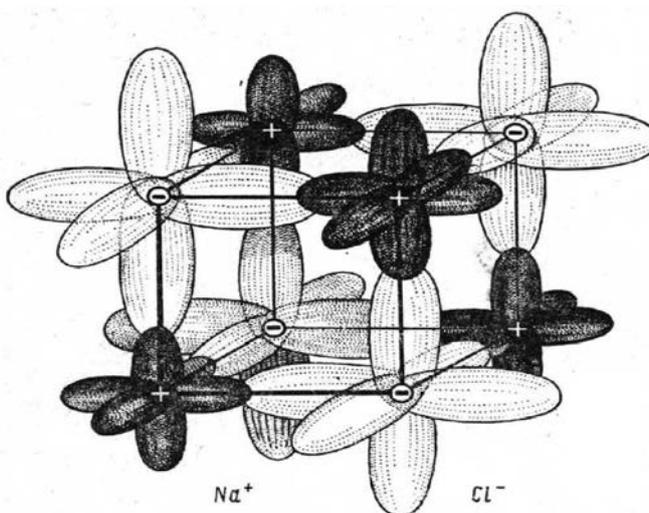


Рис.10 -Ионно - ковалентная структура типа хлористого натрия, возникающая в результате наложения на главную ионную компоненту дополнительных ковалентных обменных связей, направленных вдоль ребер элементарной кубической ячейки

Такое перекрытие орбиталей порождает ковалентную обменную связь. Вследствие ортогональности p-орбиталей ионов натрия и хлора, возникающая структура может быть только в виде простой кубической ячейки

(рис.10). Вследствие того, что размеры иона хлора  $R_{Cl} = 1,81 \text{ \AA}$  на много превышают размеры иона натрия  $R_{Na} = 0,98 \text{ \AA}$ , центр кубической ячейки хлористого натрия оказывается пустым, т.к. там нет места для размещения еще одного иона. Поэтому у хлористого натрия ячейка является простой кубической.

Таким образом, центральные ненаправленные силы электростатического притяжения сближают разноименные ионы натрия и хлора, а взаимодействие ортогонально расположенных р- орбиталей соседних ионов «организуют» их в простую кубическую ячейку. При этом силы электростатического притяжения ионов хлора и натрия друг к другу максимальны вдоль ребер куба, где расстояния между ними минимальны, и эти же направления совпадают с ориентацией их орбиталей, т.е. направлением ковалентных обменных связей.

Из рассмотренного ясно, почему у кристаллов хлористого натрия не чисто ионная связь. Она такова, что на главную, ионную, сферически симметричную, ненаправленную связь, накладывается дополнительная ковалентная обменная связь, обладающая, в отличие от чисто ионной связи, определенной направленностью. Кристаллическая структура хлористого цезия тоже кубическая, но в отличие от хлористого натрия она не простая, а объемно центрированная. Рассмотрим причину этого различия. Поскольку в образовании кристалла наряду с другими причинами главную роль играют внешние, т. е. валентные электронные конфигурации, то запишем только эти электронные оболочки для цезия и хлора. Для цезия это  $6s^1$ , а для хлора  $3s^2 p^5$ . При конденсации атомов в кристалл слабо связанный  $6s^1$  электрон цезия перейдет к хлору, в результате чего электронная конфигурация положительного иона цезия  $Cs^{1+}$ , примет вид  $5s^2 p^6$ , а отрицательного иона хлора  $Cl^{1-}$ , вид  $3s^2 p^6$ . В процессе конденсации атомов между одноименно заряженными ионами хлора в результате перекрытия электронных облаков вероятности внешних орбиталей возникает ковалентная связь, приводящая к образованию элементарной кубической ячейки хлора, в центре которой оказывается достаточно много места для размещения положительного иона цезия (рис.11). В результате возникает плотно упакованная структура ОЦК ячейки. Причиной образования ОЦК ячейки является то, что ионные радиусы хлора ( $R_{Cl} = 1,81 \text{ \AA}$ ) и цезия ( $R_{Cs} = 1,65 \text{ \AA}$ ) близки, вследствие чего энергетически более выгодным является упаковка не в простую, как в случае

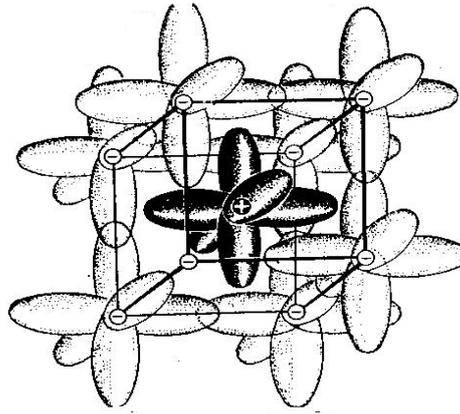


Рис.11- Ионно-ковалентная структура типа хлористого цезия, возникающая в результате наложения на главную ионную компоненту дополнительных ковалентных обменных связей, направленных вдоль ребер элементарной кубической ячейки

В ионных кристаллах, имеющих плотную упаковку должно выполняться условие - ближайшими соседями каждого иона одного знака, должны быть ионы противоположного знака. Это условие будет выполнено в том случае, если ионы цезия образуют такую же кубическую решетку, что и ионы хлора, но вставленную в кубическую решетку, образованную ионами хлора (рис.12). В этом случае линии максимального электростатического притяжения между разноименными ионами будут направлены по объемным диагоналям куба, а взаимодействие соседних ионов со своими р-орбиталями будет происходить вдоль ребер элементарных ячеек, причем, вследствие близких ионных радиусов этими обменными силами будут связаны внешние р-оболочки ионов одного и того же знака.

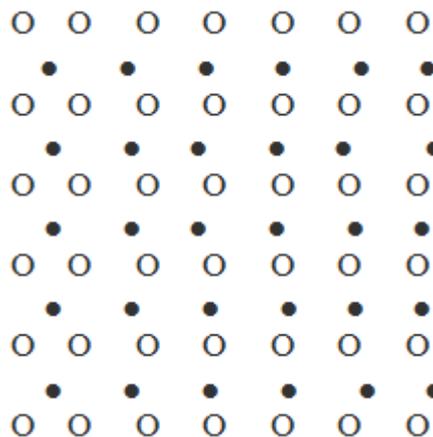


Рис.12- В решетку, образованную ионами хлора (O), вставлена решетка, образованная ионами цезия (●)

Отсюда следует, что ОЦК- решетка хлористого цезия образуется в результате того, что катионы цезия и анионы хлора имеют  $p^6$ -конфигурацию

внешних электронных оболочек и близкие радиусы, причем, кроме центральных ненаправленных сил электростатического притяжения разноименно заряженных ионов, в ней проявляются ортогонально направленные силы ковалентного взаимодействия внешних р-орбиталей одноименных ионов.

Из вышеизложенного следует, что структуры типа NaCl или CsCl, то есть, простая кубическая и ОЦК структуры, могут возникать в кристаллах типа  $AB^{VI}$  и  $A^{II}B^{VI}$  у галогенидов щелочных металлов и у щелочноземельных металлов с элементами группы кислорода.

Экспериментальные данные, приведенные в таблице 1, свидетельствуют о том, что в кристаллах типа NaCl или CsCl значительную долю составляет ковалентная связь.

Таблица 1-Ионные соединения АВ между элементами главных групп, имеющие структуру типа NaCl или CsCl (в скобках указана доля обменной ковалентной связи по Полингу b %)

Соединения щелочных металлов с водородом и галогенами (Ia и VIIa групп)		Соединения щелочноземельных металлов с элементами группы кислорода (IIa-VIa), тип NaCl	Соединения элементов группы бора с элементами группы азота (IIIa—Va), тип сфалерита	Соединения элементов IVa группы между собой, тип алмаза
тип NaCl	тип CsCl			
<i>LiH</i> (74) <i>LiF</i> (11) <i>LiCl</i> (37) <i>LiBr</i> (45) <i>LiJ</i> (57)		<i>BeO</i> <sup>1</sup> (37) <i>BeS</i> <sup>2</sup> (78) <i>BeSe</i> <sup>2</sup> (81) <i>BeTe</i> <sup>2</sup> (91)	<i>BN</i> <sup>2,8</sup> (78) <i>BP</i> (99,05) <i>BAs</i> (100) <i>BSb</i> (99,05)	<i>C</i> (100) $\alpha$ - <i>SiC</i> <sup>1</sup> (88) $\beta$ - <i>SiC</i> <sup>2</sup>
<i>NaH</i> (70) <i>NaF</i> (9) <i>NaCl</i> (33) <i>NaBr</i> (41) <i>NaJ</i> (53)		<i>MgO</i> (26) <i>MgS</i> (66) <i>MgSe</i> (70) <i>MgTe</i> (81)	<i>Al</i> (57) <i>AlP</i> (91) <i>AlAs</i> (94) <i>AlSb</i> (96)	<i>Si</i> (100)
<i>KH</i> (66) <i>KF</i> (8) <i>KCl</i> (30) <i>KBr</i> (37) <i>KJ</i> (49)	<i>KCl</i> <sup>5</sup> <i>KBr</i> <sup>5</sup> <i>KJ</i> <sup>5</sup>	<i>CaO</i> (21) <i>CaS</i> (57) <i>CaSe</i> (61) <i>CaTe</i> (74)	<i>GaN</i> <sup>1</sup> (61) <i>GaP</i> (94) <i>GaAs</i> (96) <i>GaTe</i> (98)	<i>Ge</i> (100)
<i>RbH</i> (66) <i>RbF</i> (8) $\beta$ - <i>RbCl</i> (30) <i>RbBr</i> (37) <i>RbJ</i> (49)	$\alpha$ - <i>RbCl</i> <sup>6</sup> <i>RbBr</i> <sup>5</sup> <i>RbJ</i> <sup>5</sup>	<i>SrO</i> (21) <i>SrS</i> (57) <i>SrSe</i> (61) <i>SrTe</i> (74)	<i>InN</i> <sup>1</sup> (66) <i>InP</i> (96) <i>InAs</i> (98) <i>InSb</i> (99) <i>InBi</i> <sup>7</sup> (99)	$\alpha$ - <i>Sn</i> (100)
<i>CsH</i> (61) <i>CsF</i> (7,05) $\beta$ - <i>CsCl</i> <sup>4,8</sup> (26) <i>CsBr</i> <sup>4</sup> (33) <i>CsJ</i> <sup>4</sup> (45)	$\alpha$ - <i>CsCl</i> <i>CsBr</i> <i>CsJ</i>	<i>BaO</i> (18) <i>BaS</i> (53) <i>BaSe</i> (57) <i>BaTe</i> (70)		

<sup>1</sup> Вюртцит. <sup>2</sup> Сфалерит. <sup>3</sup> Гексагональная. <sup>4</sup> При осаждении на NaCl. <sup>5</sup> При высоком дав-

Эти результаты были совершенно непонятны и необъяснимы с точки зрения классической физики. Только квантовомеханический подход помог понять причину существования обменной связи в, казалось бы, чисто ионных кристаллах. При этом было установлено, что чем электроположительнее металл, т. е. чем левее расположен он в периодической системе, и чем электроотрицательнее неметалл, т. е. чем правее он расположен в периодической системе, тем строже выполняется требование об образовании ионных кристаллических структур типа NaCl или CsCl, так как заполненные внешние р-оболочки у катиона и аниона образуются только при передаче атомами металла всех валентных электронов атому неметалла.

Условием образования заполненных внешних р-оболочек у ионов металлов  $A^{II}$ -группы и элементов группы кислорода  $B^{VI}$  является передача атомом металла двух внешних s-электронов атому неметалла. В результате образуются двухкратно заряженные ионы металла  $A^{2+}$  и неметалла  $B^{2-}$  с заполненными р-оболочками. Все структуры типа АВ между магнием, кальцием, стронцием и барием с одной стороны, и кислородом, серой, селеном и теллуром - с другой, являются кристаллами типа NaCl.

Кристаллы типа АВ между бериллием и кислородом, серой, селеном, теллуром имеют структуру вюртцита и сфалерита, а между магнием и теллуром - вюртцита. Эти отклонения обусловлены тем, что в случае бериллия в ковалентной связи участвует гибрид s и р-электронов, а в случае магния, из-за недостаточной электроотрицательности теллура, неспособного отнять у магния два 3s-электрона, образуется вюртцит.

Все кристаллы  $A^{III}B^V$ , кроме InВ относятся к кристаллическим структурам сфалерита или вюртцита с преобладающей долей ковалентной связи между атомами. Элементы IV - группы, углерод (алмаз), кремний, германий и серое олово, обладают структурами алмаза с доминирующими ковалентными связями между атомами. Из вышеизложенного следует, что в ряду связей  $A^I B^{VII} - A^I B^{VI} - A^I B^V - A^{IV} B^{IV}$  наблюдается переход от наиболее резко выраженных ионных связей щелочных металлов с галогенами, образующими структуры типа NaCl и CsCl, к структурам типа вюртцита и сфалерита ( $A^{III}B^V$ ), близким к алмазу, представляющему типичную ковалентную структуру без ионной компоненты связи.

#### **1.4 ХАРАКТЕРИСТИКА ТИПОВ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТКАХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ ГЛАВНЫХ ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ**

В соединениях щелочных металлов с галогенами (таблица 5.1) все щелочные металлы имеют закономерные структуры типа NaCl и CsCl из-за того, что металлы имеют низкий первый ионизационный потенциал, от 3,98 до 5,36 эВ и легко отдают свой электрон галогенам, отличающимся наивыс-

шим сродством к электрону (от -4,1 до -3,3 эВ), которое облегчает отделение электрона от атома щелочного металла.

В соединениях щелочноземельных металлов, например, бериллия с электронной конфигурацией валентного состояния  $2s^2$ , с элементами группы кислорода с электронной конфигурацией валентного состояния  $2s^2p^4$ , бериллий не образует структур типа NaCl, т. к. у него слишком высок второй ионизационный потенциал (1,81эВ). Поэтому второй  $2s$ -электрон не может быть отобран атомом неметалла IV группы из-за недостаточной электроотрицательности последнего. Все эти соединения имеют структуру сфалерита или вюртцита, которые возникают в результате разделения двух электронов металла  $2s^2$  и шести электронов неметалла  $2s^2p^4$  на четыре пары.

Таковыми же структурами (таблица 5.1) обладает большинство соединений элементов группы бора ( $2s^2p^1$ ) с элементами группы азота ( $2s^2p^3$ ), которые расположены ближе друг к другу в периодической системе, в силу чего металлы III группы обладают слишком высокими вторыми и третьими ионизационными потенциалами и их атомы не могут отдать все три ( $2s^2p^1$ ) электрона, а атомы неметаллов V группы не обладают достаточной электроотрицательностью, чтобы отобрать эти три электрона.

Только в InBi атом индия передает три электрона атому висмута и поэтому, по-видимому, реализуется сильно тетрагонально искаженная структура типа CsCl (тип PbO). Для тех случаев, когда металл недостаточно электроположителен, образование ионов, имеющих завершённые  $p^6$ -оболочки, не наблюдается, поскольку ионы не приобретают форму внешней  $p^6$ -оболочки, т.е. кристаллические структуры типа NaCl и CsCl не реализуются. В таких случаях энергетически более выгодна не ионная связь, основанная на передаче электронов металлом неметаллу, а ковалентная, осуществляющаяся путем совместного владения четырьмя парами валентных электронов ( $2s^2p^1$  - металла и  $2s^2p^3$  - неметалла). Стремление к образованию спиново-связанных пар электронов здесь преобладает над тенденцией к образованию ионов с конфигурацией атомов инертных газов.

В кристаллах InSb каждый атом сурьмы отдает в коллективное владение пять электронов, а атом индия - три электрона ( $5s^2p^3$  - Sb и  $5s^2p^1$  - In), причем все восемь электронов разделяются поровну между атомами. В результате атом сурьмы приобретает эффективный заряд  $1^+$ , а атом индия  $1^-$ . Это обуславливает появление некоторой доли ионной связи. Используя для схематического изображения ковалентной связи между двумя атомами связующую орбиту в виде восьмерки, по которой движется пара электронов, можно наглядно представить алмазоподобное тетраэдрическое построение решетки сфалерита, приведенное на рис.13. Как видно, вокруг каждого атома индия образуется четыре вытянутых отрицательно заряженных электронных облака или гантели, отталкивающих друг от друга и раздвигающихся на максимальные тетраэдрические углы, равные  $109^{\circ}30'$ .

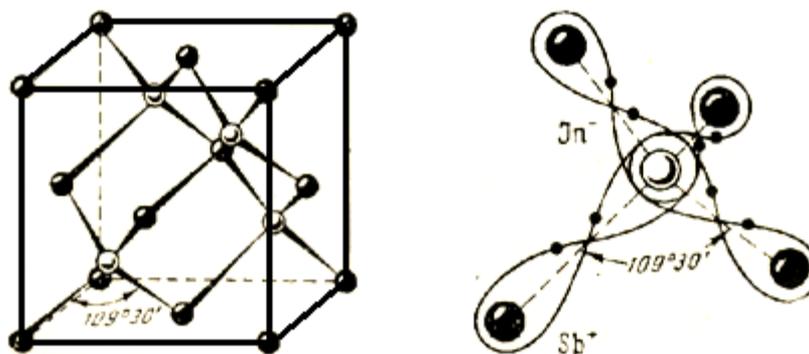


Рис. 13 - Ковалентная структура типа сфалерита, возникающая в результате образования четырех обменных связей

Некоторая доля ионности появляется вследствие возникновения эффективных зарядов и смещения электронных облаков к более электроположительным атомам. Это обуславливает тетраэдрические окружения каждого атома индия четырьмя атомами сурьмы и каждого атома сурьмы четырьмя атомами индия. Однако, описанная связь не является чисто ковалентной, т.к. атомы индия и сурьмы имеют противоположные эффективные заряды, обуславливающие наличие ионной связи. Поэтому решетку сфалерита можно рассматривать как чисто ковалентную решетку как у алмаза, но составленную из равного числа ионов разного заряда, обуславливающих наличие некоторой доли ионной связи.

Вюртцит - это гетерогенная решетка с тетраэдрическими ковалентными связями, образующими плотную гексагональную решетку из катионов, в которую вставлена со смещением по оси такая же гексагональная решетка, составленная из анионов (рис.14). Некоторая доля ионности появляется вследствие возникновения эффективных зарядов и смещения электронных облаков к более электроположительным атомам.

Элементы IV группы имеют алмазоподобные структуры и структуры типа SiC,  $\alpha$ -модификация которого представляет вюртцит, а  $\beta$  - модификация - сфалерит. Наблюдаются многочисленные промежуточные политипы, представляющие собой различные сочетания сфалерита и вюртцита. Углерод, кремний, германий и серое олово обладают тетрагональными ковалентными решетками типа алмаза вследствие коллективизации четырех внешних электронов ( $s^2 p^2$ ) и образования четырех пар спиново-связанных электронов, ориентированных под тетраэдрическими углами.

Из данных таблицы 2 следует, что в ряду C – Si – Ge – Sn прочность связи сильно убывает. Это обусловлено увеличением межатомных расстояний или длины направленных связей, о чем можно судить по убыванию их термодинамических характеристик: температуры плавления, теплоты сублимации, твердости, модуля нормальной упругости.

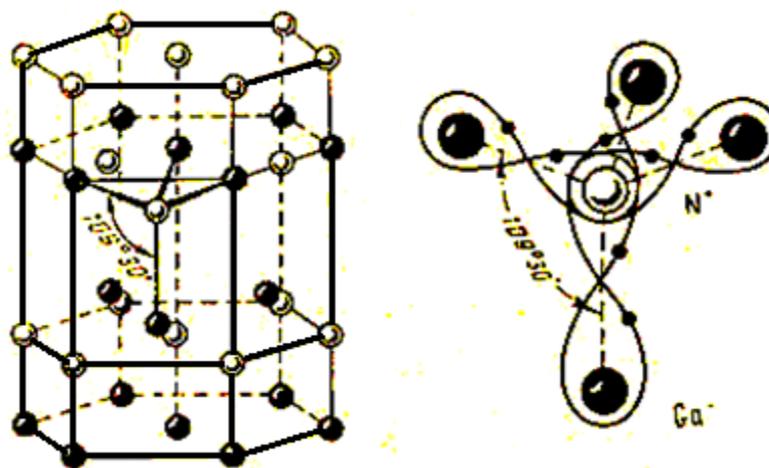


Рис.14 -Ковалентная структура типа вюртцита, возникающая в результате образования четырех обменных связей

Таблица 2 - Структура и свойства элементов группы углерода (IV) и изоэлектронных соединений  $A^{III}B^V$

Элементы IV группы и соединения $A^{III}B^V$	Структурный тип	Параметр а, Å	Межатомное расстояние, d, Å	Температура плавления, °С	Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup>	Модуль Юнга, кг/мм <sup>2</sup>	Подвижность электронов при 20°, см <sup>2</sup> /в.с	Ширина запрещенной зоны ΔE при 20°С, эВ
C {	Алмаз	3,5597	1,54	3900	10 600	50 000	900	5,2
	Графит	a=2,45 b c=6,69	d <sub>1</sub> =1,41 7	-	2-5	(ориент.)	-	<0.1
	Si	Alмаз	c=6,69	d <sub>2</sub> =3,40	1420	750-900	1400	1.08
	Ge	-	5,4198	2,35	958	595-612	3600	0.66
Sn	-	5,647 6,46	2,44 2,80	232	10	7 500 5 500 (белое)	3000	0.08
BN {	Сфалерит (боразон)	3,615	~1.57	>3500	Выше твердости алмаза	-	-	Диэлектрик ~10
	Белый графит	a=2,504 c=6,66	d <sub>1</sub> =1,45 d <sub>2</sub> =3,34	-	-	-	-	4,6-3,6
	AlP	1	2,315	>2000	-	-	-	-
	GaAs	5,460	2,45	1237	-	9,1.105	4000-	3,0±0,3
	InSb	5,6353 6,478	2,82	536	700 225	6,6.105	8500 65000	1,35 0,25

Из таблицы 2 видно, что кристаллические структуры изоэлектронных соединений  $A^{III}B^V$  с электронными конфигурациями валентных состояний  $s^2p^1$  и  $s^2p^3$  вследствие дополнительной ионной связи прочнее, чем структуры

элементов IV группы. Так, температура плавления соединений InSb, GaAs, AlP соответственно выше температур плавления олова, германия, кремния. Микротвердость соединений InSb, BN превышает соответственно микротвердость олова и алмаза. Карбид кремния SiC также отличается высокой прочностью и твердостью. У бериллия с элементами группы кислорода, имеющими электронную конфигурацию валентных состояний  $2s^2$  и  $2s^2p^4$  соответственно, энергетически более выгодным оказывается ковалентная связь, т. к. кристаллическая структура BeSe образуется вследствие обобществления двух электронов бериллия  $s^2$  и шести электронов  $s^2p^4$  селена. Возникновение четырех пар спиново связанных электронов приводит к алмазоподобной решетке сфалерита с некоторой долей ионной связи. Такие же структуры имеют BeO, BeI, BeTe.

Если передача электрона атомом металла не приводит к заполнению р-оболочки, то наиболее вероятной формой образования связи в кристалле является образование общей пары электронов с антипараллельными спинами, т.е. ковалентная связь с алмазоподобной решеткой. Очень характерно, что алмазоподобные решетки с ковалентной связью между элементами II и VI групп образуются, когда металл не обладает достаточно сильными электроположительными свойствами и его атом не отдает обоих электронов (как, например, бериллий), но может их разделить с соседними атомами неметалла.

Все кристаллы типа  $A^{II}B^{VI}$ , где A - это цинк, кадмий, ртуть с электронными конфигурациями валентных состояний как и бериллий  $s^2$ , но еще более электроотрицательные, чем бериллий, B - элементы группы кислорода, имеют кристаллические решетки сфалерита или же вюртцита. Экспериментальные исследования распределения электронной плотности в кристаллах типа NaCl и CsCl показали, что во всех случаях наблюдаются локальные зоны повышенной электронной плотности вдоль ребер куба, что обусловлено взаимодействием концов их ортогональных р-орбиталей. Отсюда следует, что образование кубических структур типа NaCl и CsCl при ионной связи имеет общую причину - обменное взаимодействие шести р-орбиталей, расположенных по трем осям координат. Электростатическое притяжение ионов приводит к сближению катионов и анионов, а взаимодействие  $p^6$  - оболочек приводит к организации ионов в кубические структуры типа NaCl, CsCl. (рис 10, 11).

Кристаллические структуры типа сфалерита и вюртцита близки к ковалентной структуре типа алмаза и возникают в результате образования четырех двуэлектронных связей обменного типа. Они носят преобладающий ковалентный характер. Наличие небольшой доли ионной связи в ковалентных структурах  $A^{III}B^V$  приводит к заметному увеличению межатомной связи по сравнению с изоэлектронными ковалентными кристаллами IV группы.

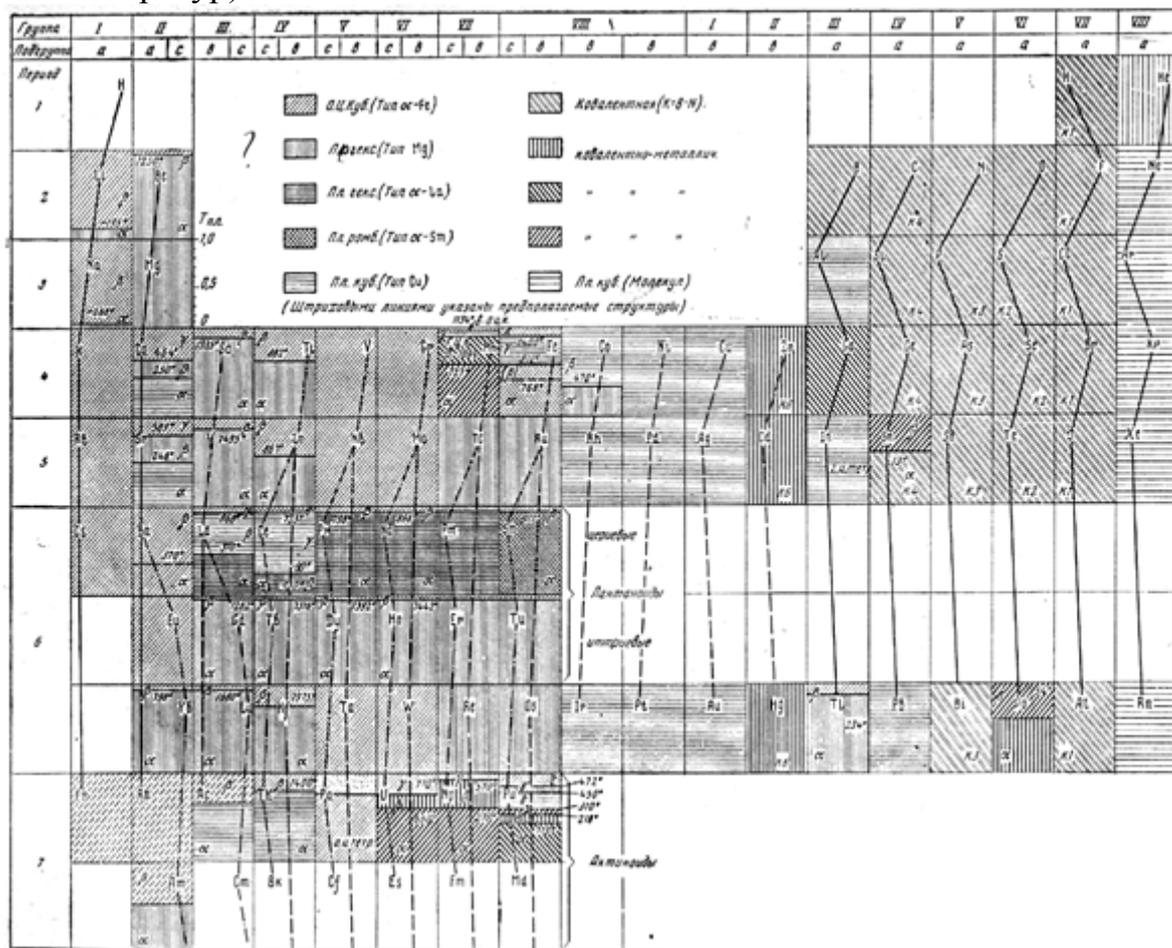
## 1.5 СВЯЗЬ МЕЖДУ РАСПОЛОЖЕНИЕМ ЭЛЕМЕНТОВ СТРУКТУРОЙ МАТЕРИАЛА

Анализ положения химических элементов в таблице Менделеева и кристаллической структуры элементов в конденсированном состоянии обнаруживают определенную закономерность, которая достаточно явно видна из таблицы 3. В ней кристаллические структуры элементов показаны различной штриховкой, а площадь, занятая модификацией, указывает на температурную область ее существования в долях абсолютной температуры плавления (см. шкалу температур магния). Из самых общих соображений можно заключить, что наличие этой закономерной связи обусловлена закономерной структурой электронных строений атомов. У элементов IA, IIA, III B - VII B – подгрупп, от щелочных металлов до переходных металлов подгруппы железа, преобладают ОЦК и плотная гексагональная упаковки. Первая при высоких, а вторая – при низких температурах.

Металлы подгрупп кобальта, никеля и меди,  $\gamma$ -железа,  $\gamma$ -марганца, низкотемпературные модификации кальция, стронция, лантана и др., алюминий, актиний, свинец-все они имеют ГЦК решетку и занимают центральную часть таблицы. Правее от центральной части располагаются элементы со структурами, образованными по правилу  $K=8-N$ , причем, вправо, в рядах алюминий-хлор, цинк-бром, кадмий-йод, ртуть - астатин наблюдается переход от металлических структур с аномальными свойствами к полупроводникам и неметаллическим кристаллам.

Крайнее правое положение занимают инертные газы с ГЦК решеткой, которые можно рассматривать как металлическую решетку с нулевой концентрацией электронного газа. Между вертикальными столбцами аналогов железа и кобальта проходит резкая граница: слева доминируют металлы с ОЦК или плотными гексагональными структурами, а справа - металлы с ГЦК-решеткой. Аналогично резкая граница раздела наблюдается между элементами подгруппы меди и цинка. Справа преобладают ковалентные структуры, образованные по правилу  $K=8-N$ , а слева - металлические структуры. Все вышеуказанные закономерности, наблюдаемые в кристаллических структурах, тесно связаны с электронной конфигурацией атомов и с их изменениями при переходе атомов из изолированного состояния в конденсированное. По этой причине рассмотрим кристаллические структуры и связи с их электронным строением. Первый период таблицы состоит из двух элементов - водорода и гелия с электронными конфигурациями  $1s^1$  и  $1s^2$  соответственно, причем водород размещен одновременно в I и VII группах.

Таблица 3- Кристаллические структуры элементов(температурные области существования различных структур элементов указаны в долях их абсолютных температур)



Это связано с тем, что твердый водород имеет молекулярную решетку, построенную из двухатомных молекул, как и структуры галогенов. Поэтому водород должен быть помещен в группу VII галогенов. С другой стороны, при высоких давлениях водород переходит в металлическое состояние, т.е. он должен быть помещен в I группу металлов. Что касается гелия, то он, обладая двумя  $1s^2$  электронами, в конденсированном состоянии, образует плотную гексагональную решетку типа магния, чем и отличается от остальных инертных газов, имеющих внешнюю электронную конфигурацию  $s^2p^6$  и образующими ГЦК решетку меди.

Второй период отличается от первого тем, что в нем наблюдается четкая граница между s-элементами (Li -  $1s^22s^1$  и Be -  $1s^22s^2$ ), имеющими ОЦК и гексагональную модификации, и p-элементами (начиная с бора  $1s^22s^2p^1$  и кончая фтором  $1s^22s^2p^5$ ), имеющими ковалентную структуру. Таким образом, между бериллием (II группа) и бором (III группа) намечается граница, отвечающая переходу от металлов к полупроводникам.

В третьем периоде при заполнении 3p - оболочки наблюдается такой же переход, что и при заполнении 2p - оболочки, но с той разницей, что аналог

бора - алюминий, имеет металлическую структуру и свойства, т.к. энергетически более выгодным оказывается отделение внешних электронов, а не образование ковалентной связи. Этот факт в таблице отражен сдвигом положения алюминия в сторону металлов. В результате этого алюминий оказывается более схож с элементами II и VIII групп с гранцентрированными структурами. Изменение кристаллических структур элементов IV периода аналогичны предыдущим двум только с той разницей, что здесь идет заполнение 3d-оболочки переходных металлов, расширяющих область металлических ОЦК и плотной гексагональных структур (IIIВ - VIIIВ групп), что приводит к возникновению области ГЦК структур ( $\gamma$ - марганец,  $\gamma$ - железо,  $\beta$ - кобальт, никель и медь).

Для цинка, граничащего с неметаллами, характерна гексагональная структура с аномально высоким отношением  $c/a$  и координационным числом, равным 6. Это проявляется в значительной анизотропии свойств цинка и в других признаках существования направленных связей. Кристаллическая структура элементов V периода аналогична структурам элементов IV периода, что связано с заполнения 4d-оболочки. Кристаллическая структура элементов VI периода аналогична последним двум периодам вследствие заполнения 5d-оболочки, но имеется то отличие, что идет заполнение более глубокой 4f-оболочки, начиная слантана. Все четырнадцать элементов, входящих в группу лантаноидов (с  $Z=59$  до  $Z=72$ ), обладают ОЦК и плотными гексагональными решетками, естественно вписывающиеся в общее левое поле, занимаемое металлами IA, IIA, IIIВ-VIIIВ групп, включая подгруппу железа.

В отличие от d-переходных металлов f- переходные металлы расположены в два ряда. Это оправдано тем, что элементы верхнего, цериевого ряда, от лантана до прометия, обладают гексагональной плотно упакованной решеткой типа  $\alpha$ -лантана, а элементы нижнего, иттриевого ряда, от гадолиния до тулия, включая иттербий и лютеций - простой гексагональной структурой типа магния. Седьмой период аналогичен предыдущему шестому периоду с таким же двухрядным расположением f-элементов, что также оправдано кристаллохимическими соображениями.

### ***1.6 РЯД НАПРЯЖЕНИЙ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ***

Комиссия по номенклатуре химических соединений Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, рекомендовала электрохимический характер элементов относительно друг друга определить следующим условным рядом роста электроотрицательности элементов: Fr-Cs-Rb-K-Na-Ra-Ba-Sr-Ca-Li-Mg-La лантаноиды (Ce-Pr-Nd-Pm-Sm-Eu-Gd-Tb-Dy-Ho-Er-Tu-Yb-Lu)-Y-Sc-Th-Hg-Zr-Ti-Pa-Ta-Nb-V-U-W-Mo-Cr-Np-Pu; остальные актиноиды (Am-Cm-Bk-Cf-Es-Fm- Md-No-Lw)- Re-Os- Ir-Pt-Tc-Ru-Rh-Pd-Mn-Fe-Co-Ni-Au-Ag-Cu-

Hg-Cd-Zn-Tl-Pb-In-Sn-Ga-Al-Be-Bi-Sb-Ge-Si-B-Po-Te-As-P-C-H-At-I-Se-S-N-Br-Cl-O-F.

В первом приближении из электрохимического ряда следует, что электрохимический ряд имеет гораздо более сложный характер, чем последовательность, которую можно ожидать из предположения о простом возрастании электроотрицательности при переходе от щелочных металлов (группа IA) к галогенам (группа VIIA) и о монотонном усилении электроположительных свойств в группах при переходе от легких к тяжелым аналогам, т.е.сверху вниз.

Сказанное следует из того факта, что в ряду щелочных металлов литий не следует за натрием, а оказывается между кальцием и магнием. За щелочноземельными металлами следует не магний, а литий. Бериллий же находится почти в конце ряда, вблизи алюминия. Рений, осмий, иридий, платина оказываются более электроположительными, чем технеций, рутений, родий, палладий, а марганец, железо, кобальт, никель - более электроотрицательными. Между таллием и индием оказывается свинец, а бор смещается к гораздо более отрицательным элементам, занимая место между кремнием и полонием. Аналогичные смещения и разрывы наблюдаются в IV, V, VI группах. Отсюда следует, что расположение элементов в порядке уменьшения электроположительности, хотя и связано с их расположением в периодической системе Менделеева, но осложнено немонотонным изменением этого свойства в подгруппах элементов- аналогов. Условному ряду электроположительности элементов более всего соответствует длинная развернутая система элементов, в которой слева располагаются щелочные металлы, а справа, галогены и инертные газы. В ней хорошо отражается повышение электроотрицательности элементов при переходе от одной подгруппы к другой, расположенной правее. Однако, с целью более правильного отражения характера возрастания электроположительности в направлении сверху вниз в каждой подгруппе необходимо в общих чертах учесть смещения элементов-аналогов вследствие различий внутренних электронных оболочек. Это сделано в таблице 5.4.

Поскольку лантаноиды при химических реакциях образуют преимущественно трехвалентные соединения, их тонкие химические различия здесь не рассматриваются. Как видно, в таблице удастся отразить некоторые особенности условного ряда электроположительности путем смещения элементов-аналогов из вертикальных рядов. В основе электрохимии водных растворов и расплавов лежит теория электролитической диссоциации, базирующаяся на классических работах Аррениуса, развитых для разбавленных растворов. В связи с тем, что в водных растворах сильные электролиты почти полностью диссоциированы, теория сильных электролитов основывается на концепции активности и на стандартных ЭДС гальванических элементов  $E^\circ$ , отвечающих стандартному изменению свободной энергии реакции при активностях, равных единице. Для сравнения электродных потенциалов был выбран водородный потен-

циал, поэтому стандартным электродным потенциалом называется ЭДС гальванического элемента, состоящего из данного электрода, погруженного в раствор, где активность его ионов равна единице и стандартного водородного электрода, потенциал которого условно принимается равным нулю.

Таблица 4-Периодическая система элементов Менделеева (короткая форма таблицы с лантаноидами, вынесенными вниз, но расположенными в подгруппах С)

Группа Подгруппа	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII			
	a	b	a	b	b	a	c	b	a	c	b	a	c	b	a	c	b	a
1														1				2
														H				He
2	3		4		5		6		7		8		9					10
	Li		Be		B		C		N		O		F					Ne
3	11		12		13		14		15		16		17					18
	Na		Mg		Al		Si		P		S		Cl					Ar
4	19		20		21		22		23		24		25		26	27	28	
	K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe	Co	Ni	
	29		30		31		32		33		34		35					36
	Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br					Kr
5	37		38		39		40		41		42		43		44	45	46	
	Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru	Rh	Pd	
	47		48		49		50		51		52		53					54
	Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		J					Xe
6	55		56		57		72		73		74		75		76	77	78	
	Cs		Ba		La*		Hf		Ta		W		Re		Os	Ir	Pt	
	79		80		81		82		83		84		85					86
	Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At					Rn
7	87		88		89		90		91		92		93		94			
	Fr		Ra		Ac		Th		Pa		U		Np		Pu			
			95		96		97		98		99		100		101			
			Am		Cm		Bk		Cf		Es		Fm		Md			
		102		103		68		59		60		61		62				
		No		Lw		Ce		Pr		Nd		Pm		Sm				
Лантаноиды			63		64		65		66		67		68		69			
			Eu		Gd		Tb		Dy		Ho		Er		Tu			
		70		71		104		105		106		107		108	109	110		
		Yb		Lu														

Стандартные электродные потенциалы являются важными характеристиками электрохимических процессов, включая гальванические, коррозионные и др., а если учесть, что коррозия является одним из самых опасных и распространенных видов разрушения материалов, то роль стандартных потенциалов очевидна.

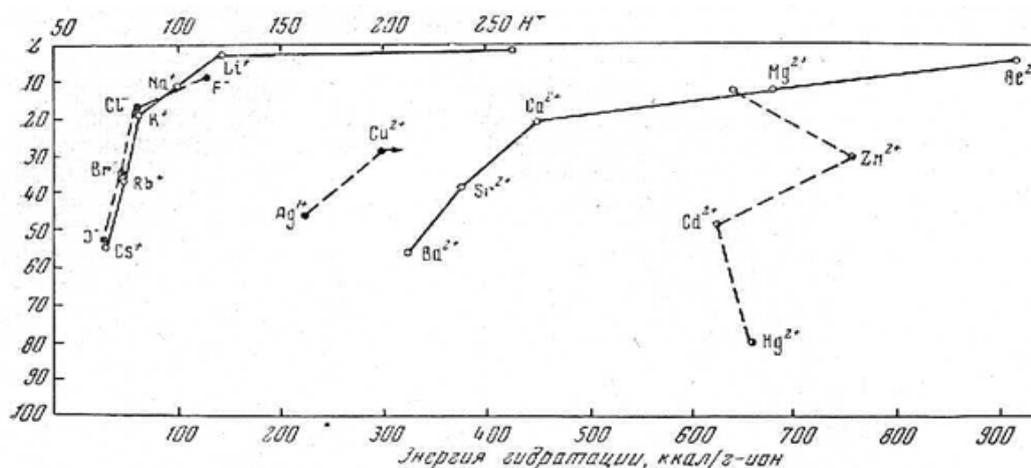
Располагая элементы в порядке понижения электродного потенциала  $E_0$  в вольтах, получаем ряд, в котором происходит увеличение окислительной и уменьшение восстановительной способности элементов. Этот ряд напряжений (таблица 5) указывает, что элементы с большим значением потенциала ведут себя как восстановители по отношению к элементам с более низкими потенциалами. Для теории водных растворов и их физико-химических свойств большое значение имеют процессы гидратации ионов, т.е. образование вокруг ионов оболочек из молекул воды, имеющих значительный ди-

ПОЛНЫЙ МОМЕНТ.

Таблица 5-Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 298 К

Атомный номер	Элемент	Ион в растворе	Потенциал $E^{\circ}$ , в	Атомный номер	Элемент	Ион в растворе	Потенциал $E^{\circ}$ , в
3	Литий	$Li^{+}$	-3,01	1	Водород	H	$\pm 0,0$
11	Натрий	$Na^{+}$	-2,71	9	Фтор	$F^{-}$	+2,85
19	Калий	$K^{+}$	-2,92	17	Хлор	$Cl^{-}$	+1,358
37	Рубидий	$Rb^{+}$	-2,98	35	Бром	$Br^{-}$	+1,066
55	Цезий	$Cs^{+}$	-3,00	53	Йод	$I^{-}$	+0,536
4	Бериллий	$Be^{2+}$	-1,70	29	Медь	$Cu^{+}$	+0,522
12	Магний	$Mg^{2+}$	-2,38			$Cu^{2+}$	+0,34
20	Кальций	$Ca^{2+}$	-2,84	47	Серебро	$Ag^{+}$	+0,799
38	Стронций	$Sr^{2+}$	-2,89	79	Золото	$Au^{+}$	+1,7
56	Барий	$Ba^{2+}$	-2,92			$Au^{2+}$	+1,42
13	Алюминий	$Al^{3+}$	-1,66	30	Цинк	$Zn^{2+}$	-0,76
81	Таллий	$Tl^{+}$	-0,34	48	Кадмий	$Cd^{2+}$	-0,40
		$Tl^{3+}$	+0,72	80	Ртуть	$Hg^{2+}$	-0,798
50	Олово	$Sn^{2+}$	-0,140	24	Хром	$Cr^{2+}$	-0,71
		$Sn^{4+}$	+0,01	25	Марганец	$Mn^{2+}$	-1,05
82	Свинец	$Pb^{2+}$	-0,126				
		$Pb^{4+}$	+0,80	26	Железо	$Fe^{2+}$	-0,44
33	Мышьяк	$As^{3+}$	+0,3			$Fe^{3+}$	0,036
51	Сурьма	$Sb^{3+}$	+0,2	27	Кобальт	$Co^{2+}$	-0,27
83	Висмут	$Bi^{3+}$	+0,2			$Co^{3+}$	-0,43
8	Кислород	$O_2^{-}$	+0,401	28	Никель	$Ni^{2+}$	-0,23
16	Сера	$S_2^{-}$	-0,51	46	Палладий	$Pd^{2+}$	+0,82
84	Полоний	$Po^{4+}$	-0,40	78	Платина	$Pt^{2+}$	+1,20

Термодинамической характеристикой процесса гидратации является энергия гидратации, выражаемая в Дж/кг ион (ккал/г ион). Приблизительно она оценивается значением теплоты гидратации ионов щелочных, щелочноземельных металлов, водорода, цинка и т.д., отложенными в функции атомного номера Z (рис.15).



## 2 ДЕФЕКТЫ РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

### 2.1 ИДЕАЛЬНЫЕ И РЕАЛЬНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Все рассмотренные нами до сих пор кристаллы - это идеальные кристаллы, не имеющие никаких дефектов строения. Несмотря на это идеализированный подход позволил объяснить многие свойства кристаллической решетки, которые практически не зависят от структуры кристалла. Свойства, которые не зависят от строения материала, называются структурно-нечувствительными. К числу таких свойств относятся упругие свойства, диэлектрическая проницаемость, удельная теплоемкость и др.

Однако все реальные кристаллы не идеальны. В них имеется большое количество различных нарушений строения, называемые дефектами. Дефекты сильно влияют на многие свойства материалов такие, как прочность, электропроводность, гистерезисные потери, пластичность и т.д. Свойства, которые зависят от строения и совершенства кристалла, называются структурно-чувствительными. В реальных кристаллах различают следующие виды дефектов:

1. Тепловые колебания
  2. Электронные дефекты
  3. Точечные дефекты
  4. Линейные дефекты или дислокации
  5. Поверхностные дефекты.
- Рассмотрим каждый из них в отдельности.

### 2.2 ТЕПЛОВЫЕ КОЛЕБАНИЯ

В идеальном кристалле атомы расположены строго по узлам кристаллической решетки. Однако такое утверждение справедливо для кристалла только в том случае, если температура равна абсолютному нулю, т.е.  $T = 0^\circ\text{K}$ . На самом деле в реальных условиях в подавляющем большинстве случаев температура значительно выше абсолютного нуля. В частности, в нормальных условиях ( $t = 20^\circ\text{C}$  или  $T = 293^\circ\text{K}$ ) все частицы (атомы, ионы, молекулы), составляющие кристаллическую решетку, находятся в состоянии колебательного движения около положения равновесия, т.е. около узла кристаллической решетки. Амплитуда колебаний составляет 5-10% межатомного расстояния. То, что движение атомов при  $T \neq 0^\circ\text{K}$  будет именно колебательное, вытекает из следующего. Зависимость потенциальной энергии атома от расстояния между атомами в кристаллической решетке представлена на рис.2.1. Как видно, при больших расстояниях между атомами (сплошная кривая) потенциальная энергия практически равна нулю, поскольку в этих усло-

виях атомы не взаимодействуют друг с другом. По мере уменьшения расстояния  $r$  между атомами потенциальная энергия уменьшается и при некотором критическом расстоянии  $r_0$  потенциальная энергия проходит через минимум и быстро возрастает при дальнейшем уменьшении расстояния между атомами.

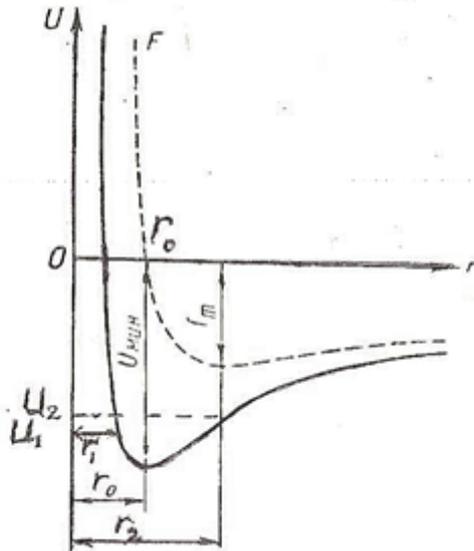


Рис.16- Зависимость потенциальной энергии атома (сплошная линия) и сил взаимодействия между атомами (пунктирная линия) от межатомного расстояния в кристалле

Наиболее важным участком потенциальной кривой является участок вблизи точки минимума, где атом не испытывает никаких сил взаимодействия (пунктирная кривая), т.к. точка минимума - это точка перегиба, где силы отталкивания и притяжения между атомами уравниваются. Смещение атома из устойчивого узлового равновесного положения с координатами  $r = r_0$ ,  $U = U_{\min}$  как вправо, так и влево непременно приводит к возрастанию неустойчивости и стремление к возвращению в исходное положение.

Действительно, при смещении влево в положение  $r = r_1$ , потенциальная энергия возрастет до значения  $U_1$ . Возрастание потенциальной энергии - это увеличение неустойчивости, порождающей возврат к устойчивому состоянию, находящемуся справа. При смещении вправо в положение  $r = r_2$ , потенциальная энергия возрастает до  $U_2$ , что порождает возврат к устойчивому состоянию, находящемуся слева. Нетрудно видеть, что характер движения частицы, выведенной из узлового положения является колебательным.

Причиной, порождающей колебательное движение частиц в узлах кристаллической решетки является температура. Только при  $T = 0$  К частицы неподвижны в узлах кристаллической решетки в положении  $r = r_0$ ,  $U = U_{\min}$ . При  $T \neq 0$  К внутренняя энергия частиц возрастает с ростом температуры, порождая соответствующее колебательное движение атомов кристаллической решетки. Анализ показывает, что в результате взаимодейст-

вия атомы в узлах кристаллической решетки колеблются с различными частотами, начиная от низких частот до  $10^{13}$  Гц.

Каждое отдельное механическое колебание данной частоты называется фононом. Фонон считается квазичастицей, сопоставляемой волне смещений атомов, ионов, молекул кристалла из положения равновесия, иначе говоря, фононы - это кванты энергии упругих колебаний кристаллической решетки.

Основное отличие квазичастиц от обычных частиц (электронов, протонов, нейтронов и др.) заключается в том, что квазичастицы не могут существовать в вакууме. Для своего возникновения и существования они нуждаются в некоторой вещественной среде.

Фонон, хотя и является квазичастицей, но он, как всякая частица, характеризуется энергией  $\varepsilon$  и импульсом  $p$

$$\varepsilon = \hbar\omega, \quad (6.1)$$

$$p = \hbar k, \quad (6.2)$$

где  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ,  $\omega$  - циклическая частота,  $k$  - волновой вектор фонона.

Энергия кристаллической решетки равна сумме энергии всех фононов. С помощью фононов объясняются многие свойства твердых тел: теплопроводность, теплоемкость, электросопротивление, явления безызлучательных электронных переходов в атомах, распространение звука в твердых телах и т.д. Тепловые колебания атомов в кристаллической решетке считаются дефектами в той мере, в какой фононы, возникающие при этом, взаимодействуют с электронами и другими дефектами кристаллической решетки (вакансиями, дислокациями и т.д.), порождая соответствующую «неидеальность».

### 2.3 ЭЛЕКТРОННЫЕ ДЕФЕКТЫ

Электронными дефектами называются нарушения распределения зарядов в твердых телах. К электронным дефектам относятся: избыточные электроны в кристалле, недостаток электронов и экситоны. В связи с различными причинами, в частности, флуктуационными явлениями, в кристалле возможно отклонение от нормальной периодичности в распределении электронов. Избыток электронов может быть привнесен в кристалл примесными атомами.

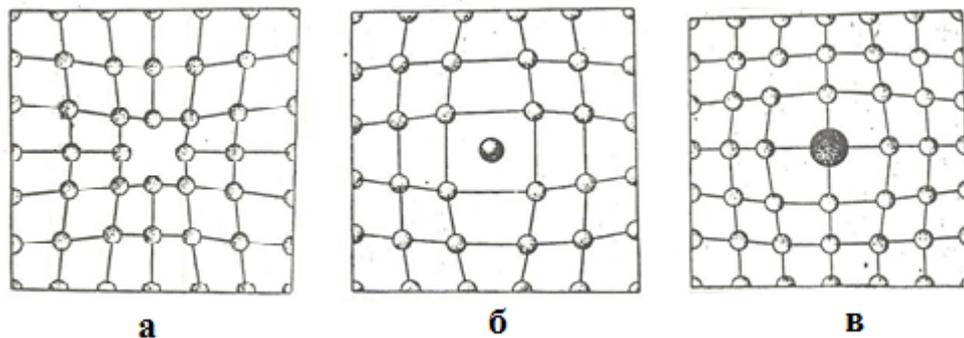
Недостаток электрона в кристалле получило название дырка. Дырка - это квантовое состояние, не занятое электроном в энергетической зоне твердого тела. Она, как и фонон - квазичастица, определяющая наряду с электронами динамические свойства электронной системы кристаллов. Для описания процессов, связанных с дырками, например, электропроводность полупроводников, дырке приписывается положительный заряд, по величине равный заряду электрона. Иначе говоря, в этих случаях дырку можно рассматривать как положительный электрон. Наличие дырок существенно влияет на свойст-

ва материалов: электропроводность, теплопроводность и др. о чем более подробно будет идти речь в последующих главах. Экситоны - это парные дефекты, состоящие из электрона и дырки, которые связаны кулоновскими силами притяжения. Влияние экситонов на свойства материалов более подробно изложено так же в последующем.

#### 6.4 ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ

Точечные дефекты - это дефекты, размеры которых соизмеримы с размерами атомов. Точечные дефекты принято подразделять на: вакансии, атомы внедрения или междоузельные атомы, чужеродные атомы или ионы, дефекты Шотки, дефекты Френкеля, краудионы. Вакансия - это отсутствие частицы (атома, иона, молекулы) в узле кристаллической решетки (рис.6.2 а).

Вакансии находятся в термодинамическом равновесии с кристаллической решеткой. Они возникают и исчезают в результате теплового движения атомов. Чем выше температура, тем больше вероятность того, что атом, под действием энергии колебательного движения, покинет узловое положение, породив вакансию в узле.



а - вакансия; б - междоузельный атом; в - примесный (чужеродный) атом

Рис.17 Точечные дефекты в кристаллах:

Каждой температуре соответствует своя концентрация вакансий, которая может быть вычислена по формуле

$$n_0 = N \exp(-E_v/kT), \quad (2.3)$$

где  $n_0$  - концентрация вакансий в кристалле;  $N$  - количество атомов в кристалле;  $E_v \approx 1 \text{ эВ}$  - энергия, необходимая для образования одной вакансии;  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/град}$  - постоянная Больцмана;  $T$  - абсолютная температура.

При комнатной температуре у алюминия одна вакансия приходится на  $10^{12}$  атомов, а вблизи температуры плавления концентрация вакансий достигает 1-2% от числа атомов.

Причиной возникновения вакансий являются не только тепловые движения атомов, т.е. нагрев, но и другие причины: облучение ультрафиолетовыми, рентгеновскими,  $\gamma$ -лучами; бомбардировка потоками частиц: электронами, протонами, нейтронами; механическими, электрическими и другими воздействиями на материал.

Несмотря на малую концентрацию, вакансии существенно влияют на физические свойства кристаллов: понижают его плотность, увеличивают электропроводность и теплопроводность и т.д. Вакансии, подобно реальным частицам, свободно перемещаются в кристалле в результате обмена местами с соседними атомами, расположенными в узлах или междоузлиях кристаллической решетки. Они являются одной из главных причин диффузии атомов в кристалле. Атомы внедрения или междоузельные атомы также являются точечными дефектами, т.к. они нарушают идеальную периодичность структуры кристалла (Рис.2.2 б). Атомы внедрения - это избыточные атомы, проникшие в решетку, но не занимающие ее узлов. Эти дефекты могут быть двух видов: атомы внедрения такого же типа как в узлах кристаллической решетки и атомы другого типа (примеси). Дефекты этих двух типов могут существовать в любой решетке и даже сосуществовать в одной и той же решетке.

Образование дефекта внедрения из собственных атомов решетки, может происходить в результате перехода атома с поверхности кристалла в объем или же за счет ухода атома из узла в междоузлие. В последнем случае в узле возникает вакансия. При образовании дефекта внедрения энергия кристалла возрастает, т.к. его атом проникает в область, где очень велики силы отталкивания между внедренным атомом и его соседями. Происхождение и величина этой энергии неодинакова для различных решеток, например, для металлов по сравнению с полупроводниками. В плотноупакованных кристаллах с ГЦК или ГПУ решетками энергия образования внедрения велика и достигает 3-5 эВ.

Равновесное количество дефектов внедрения в кристалле, содержащем  $N$  атомов определяется по формуле

$$n_i = a N e^{x p (-E_i/kT)}, \quad (6.4)$$

где  $n_i$  - концентрация дефектов внедрения;  $a$  - константа, характеризующая количество одинаковых междоузлий в расчете на один атом решетки;  $E_i$  - энергия образования внедрения.

Междоузельный дефект может перемещаться в кристаллической решетке, т.к. окружающие соседи будут стремиться «выдавить» его из междоузельного положения в места «посвободнее», например, в места, где есть вакансии. Междоузельный дефект существенно влияет на свойства материалов: твердость, прочность, диффузию и другие физико-механические характеристики материала. Чужеродные атомы, оказавшиеся в кристаллической решетке тоже нарушают идеальную-периодическую структуру кристалла, т.к. это другого сорта атомы, у них иная электронная конфигурация, иной атомный

радиус. Поэтому чужеродный атом тоже является одним из видов точечных дефектов (рис.2.2 в).

Возможны два варианта размещения чужеродных атомов в кристаллической решетке основного материала: в узлах решетки и в междоузлии. Размещение чужеродных атомов в узлах кристаллической решетки (дефект замещения) возможен в тех случаях, когда радиус чужеродного атома немного меньше или немного больше радиуса атомов кристаллической решетки. Понятно, что если радиусы примесных атомов намного будут больше атомов кристаллической решетки, то они попросту не смогут «влезть» в решетку и создать дефект. Если радиусы чужеродных атомов окажутся заметно меньше, чем радиусы атомов кристаллической решетки, то чужеродные атомы могут разместиться в междоузлиях кристаллической решетки и образовывать дефект внедрения чужеродного атома. Его влияние на свойства кристаллической решетки будет иное, чем дефект внедрения «своего» атома, т.к. электронные конфигурации у них разные.

Как дефект замещения, так и дефект внедрения чужеродных атомов в кристаллическую решетку существенно меняют свойства кристалла и, как мы увидим дальше, искусственно создаются для получения различных материалов, в частности, стали и сплавов. В ионных кристаллах дефекты возникают парами. Пара, состоящая из междоузельного иона и оставленной им вакансии, называется дефектом Френкеля, а две вакансии противоположного знака, называются дефектами Шотки. Если кристалл облучается частицами, обладающими энергией достаточной для смещения с узлов не одной, а нескольких атомов, (ионов, молекул), то в кристалле может возникнуть цепочка смещенных атомов, получившая название краудион.

Поскольку точечные дефекты существенно влияют на свойства материалов, причем в лучшую сторону, то разработаны и используются специальные методы увеличения дефектности. К их числу относятся: различные способы термообработки без изменения состава материала - закалка; способы химико-термической обработки, т.е. термообработка с изменением химического состава материала; различные способы бомбардировки материалов элементарными частицами и квантами электромагнитного излучения и т.д., о чем будет подробно говориться в соответствующих разделах и главах.

## ***2.5 ДИСЛОКАЦИИ***

Кроме точечных дефектов в кристаллах наблюдаются линейные дефекты, размеры которых в сотни и тысячи раз превосходят размеры атомов. Такие дефекты получили название дислокаций. В общем случае дислокации - это сложные образования в кристалле, но любую сложную дислокацию можно представить в виде двух простейших ее видов. Простейшими видами дислокации являются краевая (линейная) дислокация и винтовая дислокация.

На рис.18 показано расположение атомов, характерное для краевой дислокации. Как видно, искажение кристаллической структуры вызвано тем, что верхняя часть объема кристалла содержит «лишнюю» атомную полуплоскость, край которой перпендикулярен плоскости чертежа и обозначается знаком « $\perp$ ». В результате этого искажение решетки сосредоточено в основном вблизи нижнего края полуплоскости. Поэтому под дислокацией и понимается линия искажения, которая проходит вдоль края «лишней» атомной полуплоскости. Поэтому о дислокации говорят как о линейном или же как о краевом дефекте.

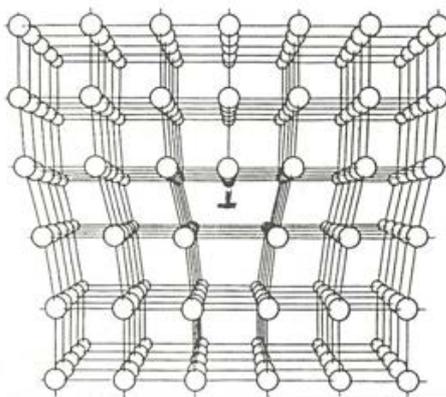


Рис.18- Перспективное изображение расположения атомов вокруг краевой дислокации в простом кубическом кристалле

Схематически образование дислокации можно представить следующим образом. Надрезать кристалл по плоскости ABCD (рис.2.4), сдвинуть нижнюю часть кристалла относительно верхней на один период решетки в направлении перпендикулярном АВ так, чтобы сдвиг произошел только до линии АВ. Тогда внутри кристалла возникает «лишняя» полуплоскость получившая название экстраплоскости (рис. 6 .4.б). Край экстраплоскости представляет собой линию краевой дислокации, простирающейся через всю толщину кристалла. Краевая дислокация обозначается значком  $\perp$ . Следовательно, дислокация - это незавершенный сдвиг одной части кристалла относительно другой на один параметр решетки. Вдали от дислокации кристалл идеален. «Беспорядок» сосредоточен только вдоль дислокационной линии АВ, т.е. вдоль края экстраплоскости, именно поэтому она называется краевой дислокацией и считается линейным дефектом. Кроме формы, дислокация характеризуется вектором Бюргерса, ядром, полем деформации, плоскостью скольжения.

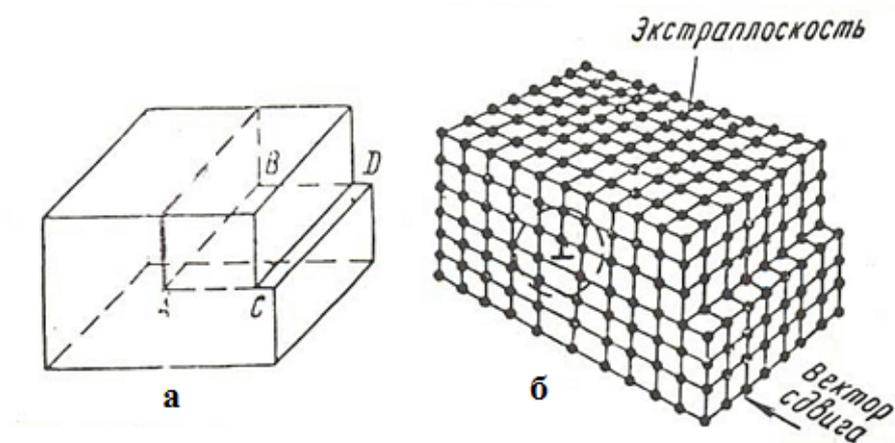


Рис.19- Схема образования краевой дислокации

Вектор Бюргера -  $\vec{b}$  указывает величину и направление сдвига и он, естественно, совпадает с одним из параметров решетки:  $|\vec{b}| = a$  (Рис.20). Из рисунков видно, что направление вектора Бюргера краевой дислокации перпендикулярно самой дислокации АВ, являющейся краем полуплоскости.

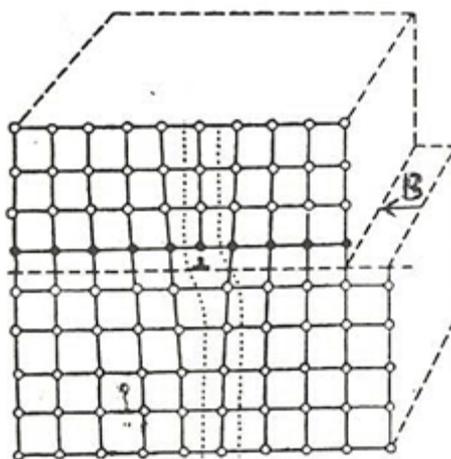


Рис.20- Плоскость скольжения (пунктирная линия), содержащая дислокацию и вектор Бюргера  $\vec{b}$

Важнейшей особенностью всех дислокаций является то, что сильные искажения сосредоточены в непосредственной близости от линии дислокации. На расстоянии всего нескольких атомных диаметров в сторону от края полуплоскости искажения настолько малы, что кристалл имеет почти совершенную структуру. Область вблизи линии дислокации, где искажения и деформации чрезвычайно велики, называется ядром дислокации. Ядро дислокации - это трубка, охватывающая линию дислокации. Ее радиус приблизительно равен величине вектора Бюргера  $\vec{b}$ .

В стороне от ядра деформации настолько малы (несколько процентов и менее), что к ним можно применять теорию упругости. Поэтому область вдали от ядра дислокации, где искажения и деформации малы, называется упру-

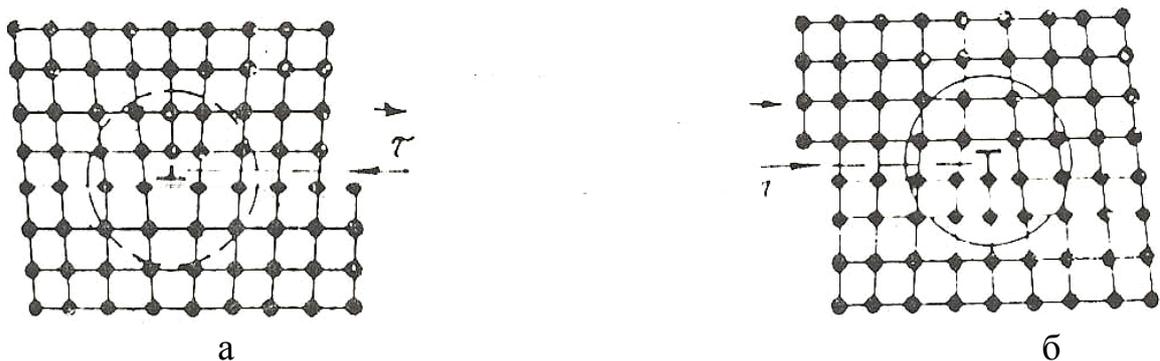
гой областью. В упругонапряженных областях дислокации напряжения убывают обратно пропорционально квадрату расстояния от ядра дислокации.

Поле деформаций  $U(r)$  - это небольшие деформации кристаллической решетки вокруг ядра дислокации. Для простейшей линейной дислокации поле деформации связано с расстоянием от ядра дислокации соотношением:

$$U(\rho) = \frac{\rho}{\sin \eta}, \quad (2.5)$$

где  $\rho$  - двумерный вектор в плоскости, перпендикулярной линии дислокации;  $\varphi$  - угол, отсчитываемый против часовой стрелки. При  $0 < \varphi < \pi$  объем ячеек кристалла чуть меньше нормального, а при  $\pi < \varphi < 2\pi$  - чуть больше, т.е. в «верхней» части кристалл несколько сжат, а в нижней - растянут. Плоскостью скольжения называется плоскость, содержащая вектор Бюргера и линию дислокации. Это - та плоскость, по которой произошел сдвиг, приведший к образованию дислокации. Нетрудно видеть (рис.2.4,6 4.5), что выше плоскости скольжения кристалл находится в сжатом состоянии, а ниже - в растянутом, т.е. дислокация является зоной существования внутренних напряжений в кристалле. Разумеется, наряду с изображенной на рис.4.4, 4.5 дислокаций могут существовать и дислокации с полуплоскостью не в верхней, а в нижней части кристалла. Чтобы различать такие дислокации, им дают разные обозначения:  $\perp$  и  $\top$ , приписывая им положительный и отрицательный знак соответственно.

Если экстраплоскость находится в верхней части плоскости скольжения, то дислокацию называют положительной и обозначают  $\perp$ , (рис.21, а), а если в нижней - то отрицательной и обозначают  $\top$  (рис. 21, б). Однако такое деление условно. Важно то, что их поля напряжений противоположны, что очень существенно при анализе взаимодействий между дислокациями



а – положительной; б - отрицательной дислокаций

Рис.21- Условные обозначения экстраплоскостей

Если вектор сдвига не перпендикулярен, а параллелен границе надреза кристалла, то получается винтовая дислокация. Схема ее получения следующая. В совершенном кристалле делается вертикальный тонкий надрез на не-

которую глубину, а затем надрезанные части сдвигают одну - вверх, другую - вниз на величину  $b$ , чаще всего равную параметру решетки (рис.22).

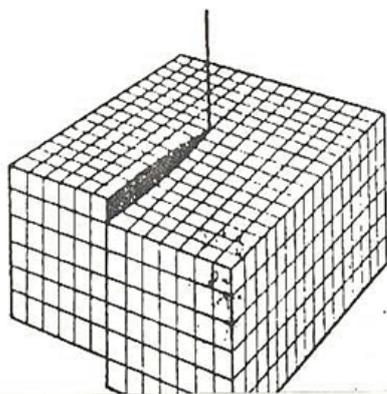


Рис 22- Схема образования винтовой дислокации

Основная особенность винтовой дислокации заключается в том, что кристалл в этом случае состоит из одной атомной плоскости, закрученной в виде геликоида. Она начинается у одного края кристалла и заканчивается у другого, представляя собой винтовую поверхность. Поскольку винтовые дислокации на поверхностях кристалла образуют ступеньки, то рост кристаллов из расплавов, растворов происходит путем присоединения к этим ступенькам новых атомов. В результате этого наблюдается наиболее вероятный механизм роста дислокации - по спирали (рис.6.7).

Количество дислокаций в кристалле оценивается плотностью дислокаций. Плотность дислокаций - это среднее число линий дислокаций, пересекающих площадку в  $1\text{ м}^2$ , установленную внутри материала или же суммарная длина всех дислокаций в объеме  $1\text{ м}^3$ . В наиболее совершенных монокристаллах плотность дислокаций составляет  $10^6 \dots 10^7 \text{ м}^{-2}$ , а в сильно искаженных  $10^{15} \dots 10^{16} \text{ м}^{-2}$ . Одно из важнейших свойств дислокаций состоит в том, что их количество почти не зависит от температуры, т.е. они атермичны. Причина атермичности дислокаций состоит в том, что очень велика их энергия образования.

Точечные и линейные дефекты относятся к категории элементарных дефектов, поскольку они не сводятся к другим более простым типам дефектов. Из них строятся все дефекты, встречающиеся в материалах: из скопления вакансий образуются макропустоты - поры и трещины; границы отдельных зерен в поликристалле - это совокупность большого числа дислокаций; примесные атомы - они, скапливаясь вокруг ядер дислокаций создают дефекты, получившие название атмосфер (облаков) Коттрелла.

## 6.6 ЭНЕРГИЯ И ДВИЖЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ

1. Участки кристалла вблизи дислокации находятся в упруго напряженном состоянии подобно сжатой или растянутой пружине. Величина упругой энергии, обусловленной полем напряжений дислокации, пропорциональна квадрату вектора Бюргерса, т.е.  $b^2$  и составляет в среднем  $\sim 10^{-18}$  Дж или около 6 эВ. Модули упругости и энергия дислокаций для различных материалов различна, данные о которых приведены в таблице 4.1.

Таблица 2.1

Модули упругости и энергия дислокации некоторых материалов

Материал	Модуль Юнга, $E, 10^{10}$ н/м <sup>2</sup>	Модуль сдвига, $\sigma, 10^{10}$ н/м <sup>2</sup>	Энергия (U, эВ) на межатомное расстояние вдоль длины дислокации
Алюминий	2,5	2,85	3,1
Медь	6,0	7,56	5,3
Алмаз	95,0	43,0	29
Вольфрам	50,0	15,1	13

При сближении двух дислокаций поля их напряжений взаимодействуют друг с другом. В результате этого при сближении двух дислокаций с одинаковыми векторами Бюргерса  $\vec{b}$  (рис.23, а), поля упругих напряжений около дислокаций увеличиваются и дислокации отталкиваются. При сближении дислокаций с противоположными векторами Бюргерса, дислокации притягиваются друг к другу (рис. 23, б).

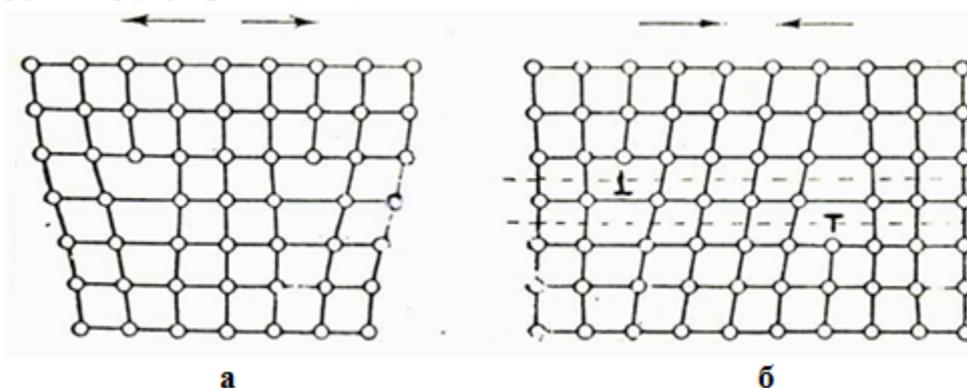
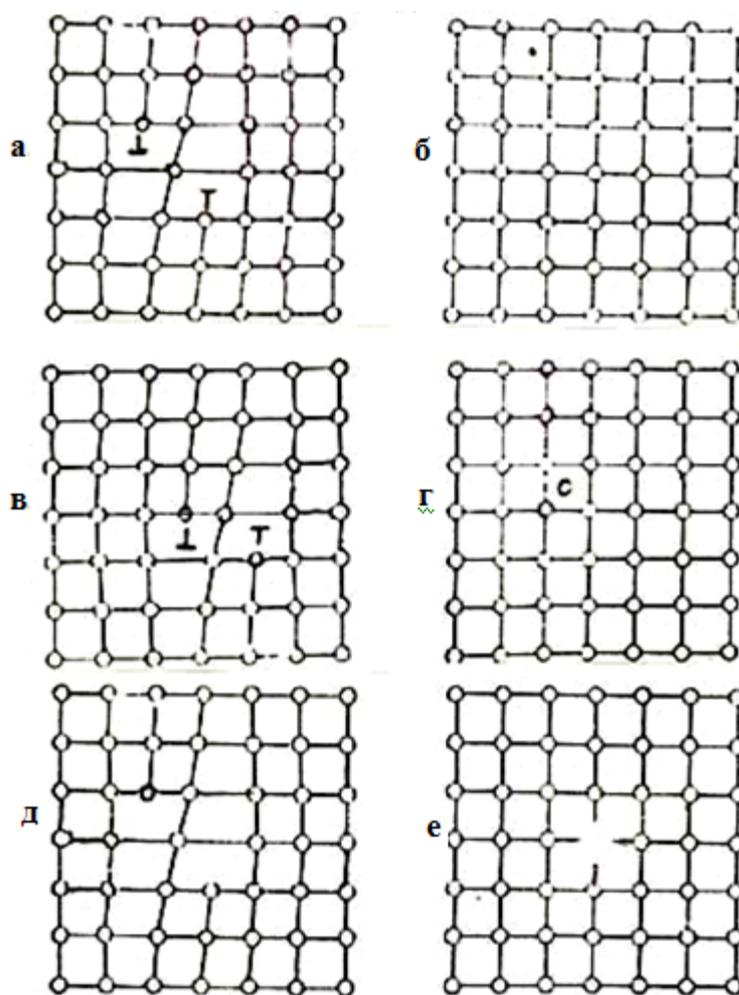


Рис.23- Взаимно отталкивающиеся - а и взаимнопритягивающиеся дислокации – б

При сближении дислокаций с противоположными векторами Бюргерса  $\vec{b}$ , их упругие поля взаимно компенсируются (рис.24,а,б), т.е. дислокации притягиваются друг к другу и аннигилируют. В итоге кристалл становится бездефектным. При аннигиляции дислокаций с противоположными знаками возможно образование точечных дефектов типа внедрения (рис.24, в, г) или вакансии (рис.24,д,е) в зависимости от того, на каком расстоянии друг от друга находятся концы их экстраплоскостей. Под влиянием внешнего воздействия дислокации в кристалле приходят в движение. Различают два основных вида движения дислокаций: переползание и скольжение. Переползанием на-

зывается продвижение экстраплоскости в глубь кристалла или наоборот, выдвигание этой плоскости наружу, т.е. переход края экстраплоскости из одной атомной плоскости на другую.

Механизм переползания не связан с физическим перемещением всей экстраплоскости, а только с удлинением или укорочением его в результате присоединения к краю экстраплоскости атомов из объема кристалла (рис.25, а) или наоборот, ухода атомов из края экстраплоскости в объем кристалла (рис.25, б). Механизм переползания может реализоваться четырьмя путями: экстраплоскость растет в глубь кристалла путем присоединения к ней точечных дефектов внедрения (рис.25, а) или же ближайших атомов из узлов решетки с образованием вакансий, которые могут продиффундировать в объем кристалла. Экстраплоскость укорачивается путем ухода ее атомов в вакантные узлы кристаллической решетки (аннигиляция вакансий) или же в междоузлия решетки (рис.25, б).



а, б - аннигиляция дислокаций; в, г - образование дефекта типа внедрение и д, е - образование дефекта типа вакансия

Рис.24- Результаты взаимодействий взаимно притягивающихся дислокаций

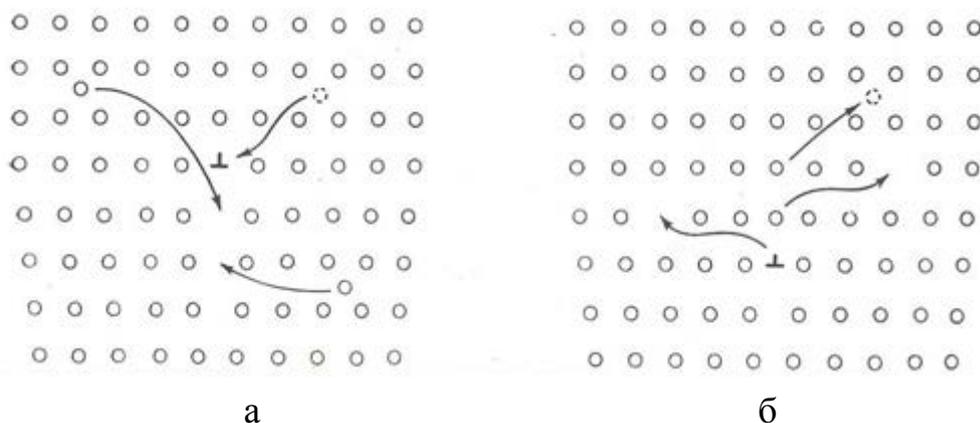


Рис.25-Переползание дислокации с помощью добавления (а) или удаления (б) атомов из экстраплоскости

Скольжением называется перемещение экстраплоскости вдоль плоскости скольжения. При перемещении дислокации в плоскости скольжения в каждый данный момент разрываются и переприсоединяются связи не между всеми атомами на плоскости скольжения, а только между теми атомами, которые находятся у линии дислокации (рис.26). Поэтому сдвиг одной части кристалла относительно другой происходит при сравнительно малых внешних напряжениях. Эти напряжения в тысячи раз меньше тех напряжений, при которых может произойти сдвиг бездефектного, совершенного кристалла путем разрыва всех межатомных связей в плоскости скольжения.

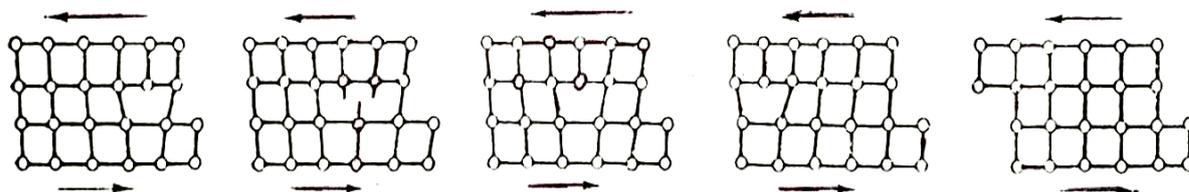


Рис.26- Перемещение дислокации в плоскости скольжения сопровождается разрывом и переприсоединением межатомных связей атомов только у линии дислокации

Движению дислокаций в кристалле препятствуют не только прочность разрываемых межатомных связей, но и многие другие причины. К ним относятся: рассеяние фононов и электронов проводимости в упруго искаженной области кристалла, окружающей ядро движущейся дислокации; упругое взаимодействие дислокации друг с другом, с примесными чужеродными атомами, дефектами внедрения и др. На преодоление всех этих препятствий тратится часть работы внешних сил. Таким образом, кристалл с дислокациями «мягче» бездефектного кристалла, но если в кристалле содержится такое большое количество дефектов, что они мешают друг другу, то кристалл сно-

ва становится «жестким». Следовательно, дислокации играют главную роль в решении вопросов прочности и пластичности материалов.

Поскольку дислокации движутся, то уместно поставить вопрос о скорости их движения. Установлено, что скорость движения дислокации в разных материалах различна и зависит от величины действующих напряжений и температуры. Опыты с монокристаллами чистых веществ показывают, что пластическая деформация может происходить при очень маленьких нагрузках. Чем выше температура, тем нагрузка, вызывающая деформацию, может быть меньше. Следовательно, направленное движение дислокаций при оптимальных напряжениях обусловлено тепловыми флуктуациями.

По мере увеличения напряжения влияние тепловых флуктуаций на возможность смещения дислокации уменьшается и скорость движения определяется величиной действующего напряжения. По экспериментальным данным скорость движения дислокации определяется соотношением

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{A}{\tau T}\right) \quad (2.6)$$

где  $A$  - константа материала;  $T$  - абсолютная температура;  $\tau$  - действующее касательное напряжение;  $V_0$  - скорость звука в данном материале. Графически зависимость (2.6) представлена на рис.27. Как видно из формулы (2.6) и его графика, скорость движения дислокации убывает по мере увеличения напряжения, асимптотически приближаясь к скорости звука.

Мы рассмотрели только два вида дислокаций - краевую и винтовую, векторы Бюргерса которых соответственно перпендикулярны и параллельны оси дислокации. Это - два предельных варианта дислокаций.

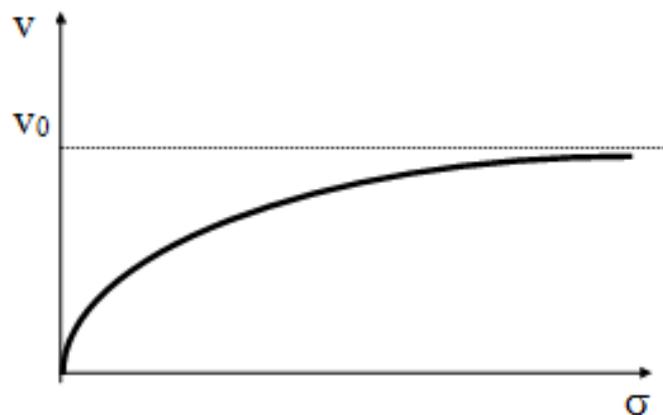


Рис.27- Зависимость скорости движения дислокации от величины приложенного напряжения

Возможны случаи когда вектор Бюргерса дислокации ориентирован под некоторым углом к оси дислокации. Такие дислокации называются смешан-

ными. Смешанная дислокация В может рассматриваться как наложение краевой дислокации с вектором Бюргерса

$$B_{\perp} = B \sin \alpha$$

и винтовой дислокации с вектором Бюргерса

$$B_s = B \cos \alpha ,$$

где  $\alpha$  - угол между осью дислокации и вектором Бюргерса (рис.28, а).

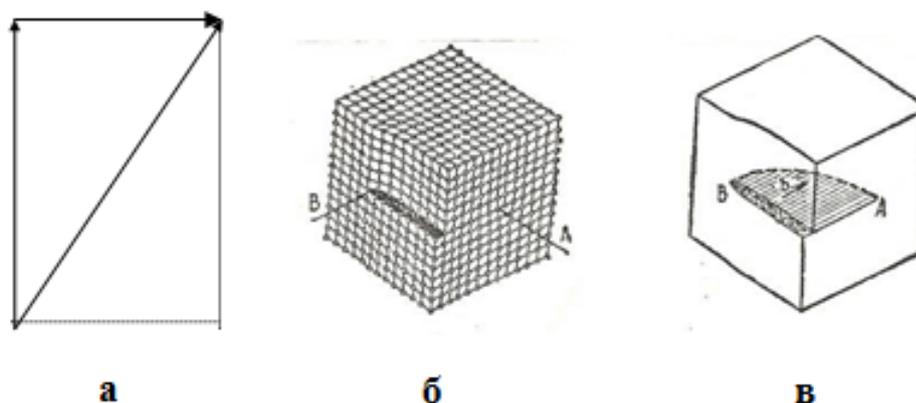


Рис.28- Смешанная дислокация с постоянным (а) и переменным (б) углом ( $\alpha$ ). Часть плоскости, по которой произошел сдвиг в криволинейной дислокации, заштрихована (в)

Если угол  $\alpha$  непостоянен по всей длине дислокации, а в большинстве случаев так оно и есть, дислокация будет криволинейной (рис.2.13 б, в).

## **2.7 ОБРАЗОВАНИЕ И РАЗМНОЖЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ**

Наиболее вероятной причиной появления дислокаций в материалах является зарождение и рост кристаллов из расплава или же раствора. В процессе зарождения и роста реальные кристаллы всегда имеют неоднородности распределения примесей, которые меняют параметры решетки и на границах областей разного состава возникают внутренние напряжения. Эти напряжения приводят к образованию дислокаций и трещин.

При кристаллизации из расплава, дислокации возникают как результат термоупругих напряжений в неравномерно нагретом кристалле, а также на-

ростания более горячих новых слоев на более холодную поверхность. Дислокации могут наследоваться из затравки в выращиваемый кристалл. Посторонние газы, растворимые в маточной среде, но плохо захватываемые растущим кристаллом, образуют на фронте роста пузырьки газа, которые захватываются кристаллом, если скорость роста превосходит некоторую критическую. Это может привести к образованию дислокаций. Маточная среда является поставщиком посторонних примесей, которые становятся затем источником внутренних напряжений в кристалле, приводящих к образованию дислокаций.

Особенно богатым источником образования дислокаций является массовый рост кристаллов, приводящий к возникновению поликристаллического материала. При образовании поликристалла многочисленные мелкие кристаллы, имеющие разные ориентации, срачиваются в единый конгломерат. В результате этого срачивания образуются переходные зоны, являющиеся границами кристаллических зерен металла. Таким образом зерна - это мелкие кристаллики поликристалла, а граница - это переходные зоны от одного зерна к другому, обеспечивающие срачивание зерен в единое целое - поликристаллический материал.

Границы зерен практически полностью состоят из скоплений дислокаций, что хорошо видно из рис.29, они представляют собой симметричное скопление дислокации, обеспечивающих более или менее плавный переход ориентации структуры одного кристаллита (зерна) в ориентацию структуры соседнего кристалла. Поскольку поликристалл состоит из огромного количества мелких зерен, то он буквально «забит» дислокациями, обеспечивающими его монолитную структуру, т.к. на границах зерен в переходных областях от одного зерна к другому атомы расположены иначе, чем в объеме зерна.

Поскольку дислокации - это области с повышенной энергией по сравнению с менее дефектной частью кристалла (зерна), то с энергетической точки зрения поликристалл состоит из многочисленных участков с пониженной (зерна) и повышенной (границы) энергией. Это обстоятельство, как мы увидим дальше, играет очень важную роль в проблемах прочности, пластичности и коррозионной стойкости материалов.

Однако дислокации могут образоваться не только в процессе кристаллизации, но и в процессе эксплуатации и обработки материала.

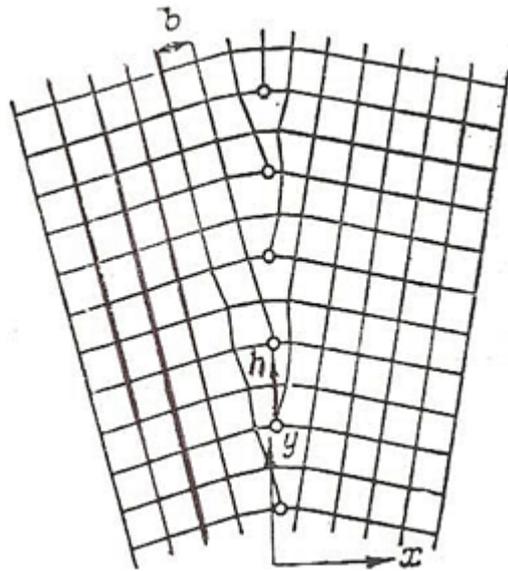


Рис.29- Схема строения границ зерен в поликристалле

При эксплуатации и обработке материала в результате действия внешних сил дислокации приходят в движение. При этом дислокации противоположного знака при встрече аннигилируют и, казалось бы, число дислокаций в кристалле должно уменьшиться. На самом деле их число возрастает. Чтобы понять причину этого явления рассмотрим механизм обработки и эксплуатации материала на атомно микроскопическом уровне. Предположим, что по всему объему кристалла приложено однородное напряжение сдвига. Если в кристалле нет дислокаций, то приложенное напряжение возрастает до тех пор, пока атомы верхней плоскости не «перекажутся» по атомам нижней плоскости в следующие узлы решетки (рис.30).

Ясно, что силы, препятствующие смещению атомов друг относительно друга действуют на расстояниях, равных приблизительно половине параметра решетки

$$\Delta a = \frac{1}{2} a$$

Когда деформация решетки достигнет этой величины, атомы оказываются в положении неустойчивого равновесия (рис.2.15.б).

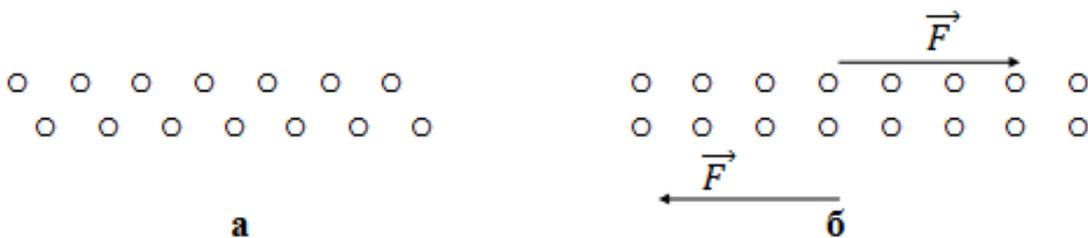


Рис. 30- Идеальная кристаллическая решетка (а) - до, (б) - в момент пластической деформации, когда верхний атомный ряд сместится относительно нижнего на половину параметра решетки, при котором

достигается критическое положение неустойчивого равновесия

Если напряжение уменьшится, атомы возвращаются обратно. Деформация будет упругая. Если напряжение хоть немного возрастет, атомы переместятся в новые узлы решетки. Деформация будет пластической.

По закону Гука напряжение  $\sigma$  определяется условием

$$\sigma = \mu \cdot \varepsilon, \quad (2.7)$$

где  $\mu$  - модуль сдвига;  $\varepsilon$  - относительная деформация.

Для различных материалов модуль сдвига имеет разную величину, но по порядку величины он равен  $10^{11}$  Па. В нашем случае

$$\varepsilon = \frac{\Delta a}{a} \approx 1/2$$

Следовательно, напряжение, необходимое для начала пластической деформации, составляет в отсутствие дислокаций примерно  $10^{11} \dots 10^{10}$  Па.

Экспериментально доказано, что все реальные монокристаллы испытывают пластические деформации при напряжениях  $10^5 \dots 10^6$  Па, т.е. почти в  $10^5$  раз меньших. Такое громадное расхождение можно объяснить только наличием в материале дислокаций, подвижность которых обеспечивается незначительными напряжениями, способными вызвать скольжение. Например, в отожженном кристалле алюминия или цинка, скольжение начинается при касательном напряжении в плоскости скольжения равном  $10^{-4}\mu$ , где  $\mu$  - модуль сдвига.

Действительно, чтобы дислокация переместилась от одного атомного ряда решетки к следующему, необходимы лишь очень малые изменения в расположении атомов (рис.31) В ядре дислокаций атомы значительно смещены относительно своих нормальных мест в решетке. Поэтому некоторые из этих атомов расположены так, что их можно перемещать один за другим уже с помощью очень малой силы. Иначе говоря, при движении дислокации перемещается не вся экстраплоскость, а только атомы ядра дислокации. Поэтому напряжение сдвига, необходимое для перемещения дислокации вдоль плоскости скольжения, зависит от размеров ядра дислокации.

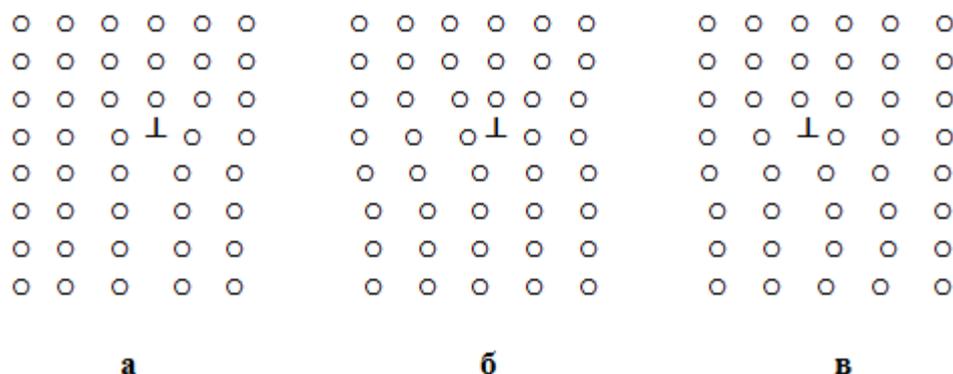


Рис.31 Скольжение дислокаций путем небольших согласованных перемещений атомов лишь в ядре дислокации, что эквивалентно движению дислокации из одного места решетки в другое

Если ядро велико по сравнению с параметром решетки, то напряжения сдвига, необходимые для перемещения дислокаций, становятся исчезающе малыми. Если размер ядра дислокации равен только одному параметру решетки, то сдвиговые напряжения приближаются к модулю сдвига. Движение дислокации скольжением легко можно понять с помощью последовательных схем движения дислокации вдоль плоскости скольжения (рис.32).

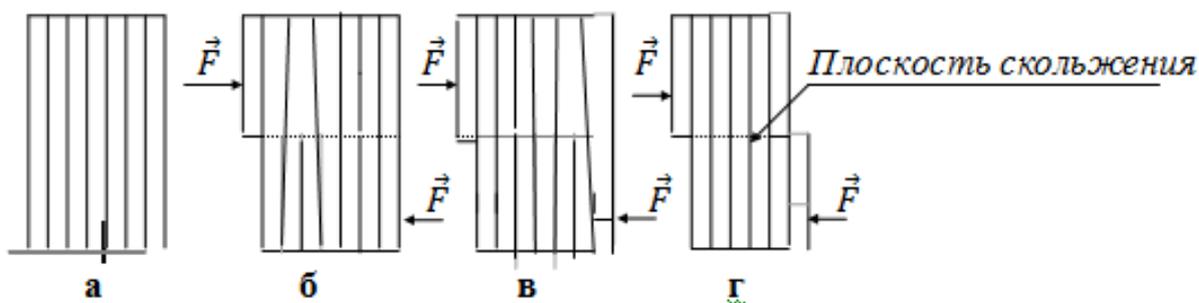


Рис.32- Схема движения краевой дислокации через кристалл вдоль ее плоскости скольжения (пунктир). В результате этого верхняя часть кристалла сдвигается по отношению к нижней на расстояние, равное длине вектора Бюргерса. На поверхности кристалла возникает «ступенька»

Предположим, что на поверхности идеального кристалла (рис.32, а) в результате действия сил  $\vec{F}$  возникла дислокация, которая «вогналась» внутрь кристалла (рис.32, б) и при этом на поверхности кристалла слева образовалась одна «ступенька». Под действием сил  $\vec{F}$  дислокация будет перемещаться слева направо внутри кристалла и в конечном счете выйдет на поверхность кристалла образовав «ступеньку» справа (рис.32, г). Отсюда ясно, что как об-

разование дислокации, так и выход ее на поверхность кристалла, порождает «ступеньки». Высота «ступеньки» равна параметру решетки, т.е. порядка  $10^{-10}$  м., вследствие чего увидеть эти «ступеньки» даже под микроскопом на поверхности кристалла невозможно из-за малости их размеров.

Однако, при пластической деформации (эксплуатации, обработке и других воздействиях) пластичных металлов, например, алюминия, меди, цинка, на их поверхности возникают «следы скольжения» или «полосы скольжения» (рис.33), появление которых невозможно объяснить если не предположить, что дислокации в процессе деформации размножаются.

Тогда выход каждой дислокации на поверхность кристалла породит ступеньку на один параметр решетки, а выход большого количества дислокации породит ступеньку, высота которой будет соответствовать многим параметрам решетки, т.е. «ступенька» может стать видимой. Это предположение оказалось правильным. Теперь мы точно знаем, что полосы скольжения - это результат выхода на поверхность кристаллов дислокаций изнутри кристалла при его пластической деформации. Отсюда следует очень важные выводы:

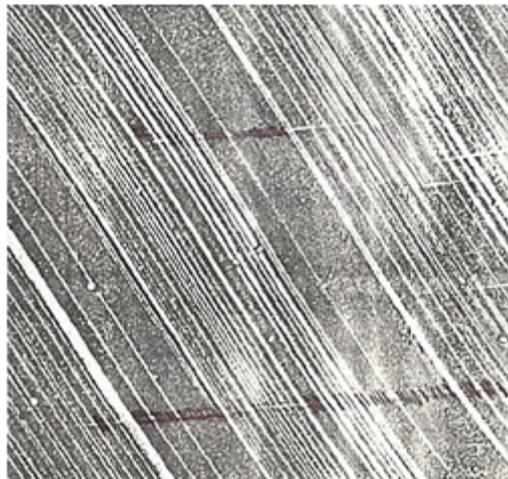


Рис.33 Полосы скольжения на пластически деформированном моно-кристалле сплава меди с 30% цинка

- пластическая деформация - это результат движения дислокаций скольжением и, наоборот, движение дислокаций скольжением всегда порождает пластическую деформацию;
- при пластической деформации дислокации могут выходить на поверхность кристаллов с образованием «ступенек», способных образовать «полосы» или «следы» скольжения.

Существует много механизмов размножения дислокации при внешнем воздействии на кристалл. Одним из наиболее распространенных являются источники Франка-Рида, функционирование которых поясняет рис.34. Прямой участок дислокации ВС расположен внутри кристалла в плоскости скольжения (плоскость рисунка). Смежные участки лежат вне плоскости.

Точки выхода дислокаций В и С закреплены. При внешнем воздействии на кристалл дислокация ВС будет выгибаться, принимая последовательно формы 1,2,3,4,5, указанные на рис.34. Развитие формы 4 в форму 5 происходит при слиянии и взаимном уничтожении отрезков линии, сближающихся под ВС. При этом в плоскости скольжения образуется замкнутая петля дислокации вокруг ВС и, кроме того, отрезок, соединяющий В и С, откуда процесс может начаться снова. Этот механизм будет действовать лишь при определенном критическом напряжении, т.к. прежде чем начнется распространение дислокации, первоначально прямая линия ВС должна изогнуться почти в полуокружность (стадия 2). Это напряжение:

$$\sigma \approx \frac{\mu b}{l}, \quad (2.8)$$

где  $\mu$  - модуль сдвига,  $b$  - вектор Бюргерса,  $l$  - расстояние между В и С.

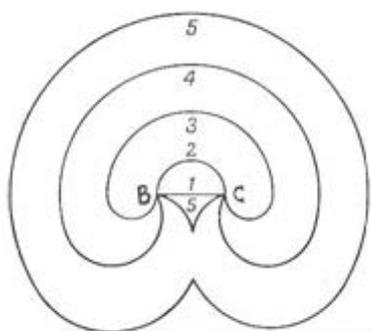


Рис.34- Источник Франка – Рида Под действием внешнего напряжения закрепленная дислокация ВС «выгибается» и начинает работать

Работа источников Франка-Рида позволяют хорошо объяснить возникновение макроскопических, по сравнению с параметрами решетки сдвигов, которые на поверхности кристаллов проступают в виде полос скольжения при эксплуатации и обработке материалов. Полосы скольжения - это результат работы источников Франка-Рида, создающие сдвиги не на один, а на большое число параметров решетки.

## 2.8 ПОВЕРХНОСТНЫЕ ДЕФЕКТЫ

Поверхностные дефекты - это поверхности раздела между отдельными кристаллитами в поликристаллических материалах, а также поверхности раздела между блоками кристаллитов как в поли, так и в монокристаллах (рис. 35).

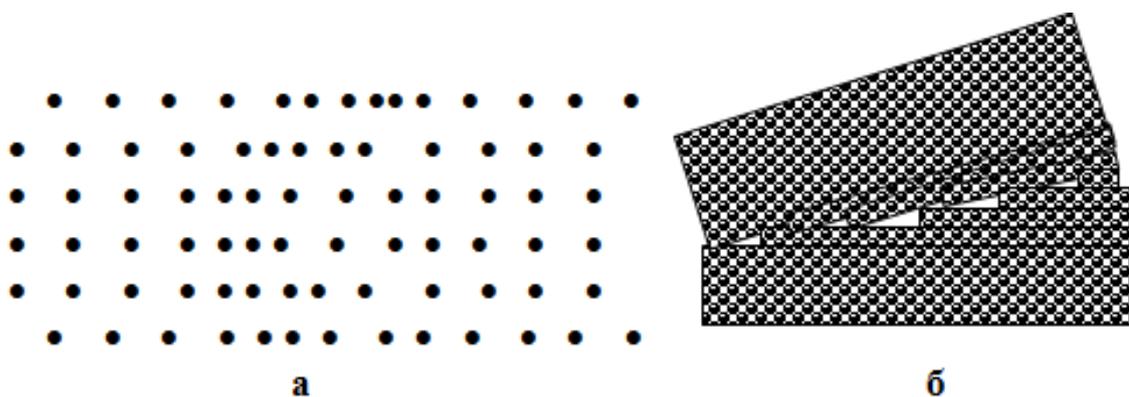


Рис.35- Поверхностные дефекты кристаллов: **а** - большеугловые границы зерен; **б**- малоугловые границы субзерен

Поликристалл содержит огромное количество сросшихся мелких кристаллов-зерен. В соседних зернах решетки ориентированы различно, поэтому граница между сросшимися зернами представляет собой переходную зону шириной 1...5 мкм. В ней нарушена правильность расположения атомов, имеются скопления дислокаций, повышена концентрация примесей (рис 35, а). Аналогичные переходные зоны меньших размеров имеются как в монокристаллах, так и в зернах поликристаллов. Они называются блоками мозаики и тоже относятся к числу поверхностных дефектов (рис. 35, б).

Поверхностные дефекты влияют на механические и физические свойства материалов. Чем мельче зерно металла, тем больше поверхностных дефектов, тем выше предел текучести, вязкость, меньше опасность хрупкого разрушения. Вдоль границ зерен и блоков во много раз быстрее протекает диффузия, взаимодействие дефектов, изменение скорости движения дислокаций и концентрации дефектов. Все это отражается на свойствах материала и имеет большое практическое значение.

## ***2.9 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ДИСЛОКАЦИЯМИ И ДРУГИМИ ДЕФЕКТАМИ***

1.В предыдущих параграфах мы видели, что дислокации взаимодействуют между собой в результате чего если они имеют противоположные знаки, возможна их аннигиляция, возможно порождение или же уничтожение точечных дефектов. Нам также известно, что с краевыми и смешанными дислокациями связаны поля напряжений - области сжатия или растяжения кристаллической решетки. Локальные напряжения создают и примесные атомы, вакансии, внедренные атомы, объемы которых отличаются от объемов атомов основного вещества.

Если  $R_0$  - атом основного вещества,  $R$  - радиус примесного атома, то разницу между их размерами можно выразить через параметр

$$\varepsilon = \frac{R - R_0}{R_0} \quad (2.9)$$

откуда

$$R = R_0(1 + \varepsilon) \quad (2.10)$$

Расчеты показывают, что все атомы примеси, растворенные по типу замещения с радиусом  $R > R_0$  ( $\varepsilon > 1$ ), а также все внедренные атомы стремятся к области растяжения, а замещающие атомы с радиусом  $R < R_0$  ( $\varepsilon < 1$ ) – притягиваются к области сжатия. В результате этого в областях сжатия или растяжения краевых и смешанных дислокаций возникают скопления разнородных по размерам атомов примесей, получивших название «атмосфер» или «облаков» Коттрелла.

Количество атомов, скапливающихся в зонах растяжения или сжатия и представляющих собой атмосферу Коттрелла характеризуется концентрацией  $C$

$$C = C_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (2.11)$$

где  $C_0$  – средняя концентрация атомов примеси;  $U$  – энергия дислокации;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура. Отсюда видно, что с повышением температуры, концентрация атмосфер Коттрелла убывает.

Атмосфера Коттрелла является для дислокации своеобразным «якорем», удерживающим ее движение. Под действием внешнего приложенного напряжения дислокация может оторваться от этого якоря, или же тащить ее за собой. В первом случае на очень коротком пути, порядка одного вектора Бюргерса, будет совершена работа со стороны внешних сил, равная общей энергии связи всех атомов примесной атмосферы. Это требует довольно высоких напряжений. Во втором случае движение дислокации будет очень затрудненным, медленным. Оба эти случая в сильной степени зависят от температуры. Рассмотренный механизм называется блокировкой дислокаций атмосферами Коттрелла.

Сузуки выдвинул идею о существовании в случае расщепленных дислокаций особого типа блокировки. Такие дислокации состоят из дефекта упаковки, заключенного между частичными дислокациями. Дефект упаковки имеет гексагональную структуру в ГЦК кристаллах и, наоборот, кубическую структуру в ГЦК кристаллах. Так как растворимость примесей в этих двух структурах различаются, то примесные атомы или диффундируют в области дефекта упаковки, или, наоборот, уходят из нее. Оба случая приводят к блокировке как краевых, так и винтовых дислокаций получившей название бло-

кировки дислокаций по Сузуки. При растворении примесей по типу внедрения, в ОЦК – решетке появляются тетрагональные искажения, которые различаются своими направлениями, но являются эквивалентными. При внешнем воздействии эта эквивалентность исчезает, в результате чего тетрагональные искажения ориентируются так, чтобы энергия взаимодействия с растворенным атомом была минимальной. Это приводит к возникновению дополнительной энергии связи, а следовательно, и к блокировке дислокаций, особенно сильной для винтовых дислокаций. Наиболее ярким примером блокировки данного типа, получившей название блокировки по Сноэку, является поведение атомов внедренного углерода в железе, где тетрагональность ОЦК – решетки возникает при закалке, т. е. образовании мартенсита. Растянутые области в металлических кристаллах несут небольшой отрицательный заряд, а сжатые – положительный. Поэтому краевая и смешанная дислокации являются слабыми электрическими диполями. На этот диполь накладывается еще один слабый отрицательный электрический заряд, обусловленный расширением ядра дислокации, которое существует в случае любой дислокации. Следовательно, между дислокациями в кристалле и заряженными примесными атомами существует электрическое взаимодействие. В ионных кристаллах вышеприведенный эффект является не основным, но и в них ядра дислокаций и особенно ступеньки, несут ионный заряд. Примесные атомы, взаимодействуя с дислокациями, тоже порождают блокирование их движения. Основной составляющей внутреннего трения в металле при высоких частотах являются колебания свободных участков дислокаций между точками закрепления, которыми являются примесные атомы (Рис.36, а). Отрыв дислокаций от этих точек закрепления, возможен при больших амплитудах колебаний (Рис. 36, б). Таким образом, значительная доля внутреннего трения обусловлена прогибанием закрепленных дислокаций.

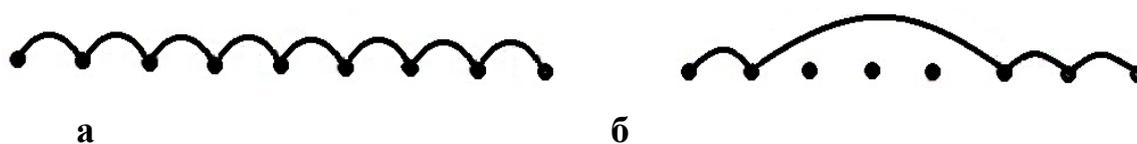


Рис.36- Дислокации выгибаются между точками закрепления под влиянием небольшого приложенного напряжения (а) и после частичного отрыва от закрепляющих ее атомов при напряжениях выше критического (б)

Дислокации взаимодействуют не только с примесными атомами, но и с вакансиями. В реальных кристаллах, в силу различных причин, например, закалки, появляется большое количество избыточных вакансий, которые концентрируются на линиях дислокаций, образуя поры. Если краевая дислокация под влиянием внешнего воздействия движется в направлении, перпендикулярном плоскости скольжения, то экстраплоскость должна или укорачивать-

ся, или удлиняться. При этом дислокация увлекает за собой «приставшие» к ней поры. Если дислокация при своем движении укорачивается, то она как бы «рождает» атомы из числа тех, которые находились на краю экстраплоскости. Эти атомы, обретая самостоятельность, в первую очередь заполняют поры, то есть залечивают пористость. В этом случае поры являются местами стока атомов.

Если краевая дислокация не укорачивается, а наоборот, удлиняется при своем движении перпендикулярно плоскости скольжения, то она не «рождает» атомы, а наоборот, «поглощает» их. Поэтому поры являются не стоками, а источниками атомов и объем пор будет возрастать. Если этому ничего не помешает, совместное движение дислокаций с растущими порами может завершиться их слиянием и тогда вдоль дислокационной линии образуется большой полый канал – цилиндрическая пора. По отношению к поре дислокация может выступать в роли соломинки, на который сидит мыльный пузырь, который сжимаясь под действием поверхностного натяжения, выдавливает себя через соломинку, если отверстие в другом конце соломинки не закрыта.

Аналогично этому, если на одном конце дислокации находится пора, а другой конец дислокации выходит на поверхность образца, то пора «повакансионно» будет «вытекать» через дислокацию на поверхность образца, в результате чего пора залечивается.

Совокупность «дислокация - пора» обладает той удивительной особенностью, что она способна двигаться при отсутствии всякого внешнего воздействия. Механизм этого явления заключается в том, что пора, испуская вакансии, залечивается, а дислокация, поглощая их, движется. Перемещаясь дислокация увлекает за собой поры, залечиваясь, поры поддерживают движение дислокаций и так далее до того времени, пока пора полностью не залечится и вся ее энергия не израсходуется на движение совокупности «дислокация - пора».

## ***2.10 РОЛЬ ДИСЛОКАЦИЙ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ ПРОЧНОСТИ И ПЛАСТИЧНОСТИ МАТЕРИАЛОВ***

Дислокации имеют исключительно важное значение для решения теоретических проблем, поскольку механическая прочность и пластичность главным образом зависят именно от дислокаций.

Допустим, что длинный и тонкий монокристалл закреплен в устройстве, с помощью которого его можно вытянуть под действием приложенной силы. Построим диаграмму растяжения кристалла как зависимость напряжения, определяемого как сила, деленная на площадь поперечного сечения кристалла  $\sigma$ , от относительной деформации  $\varepsilon$ , определяемой как отношение удлинения проволоки к ее общей длине (рис.37).

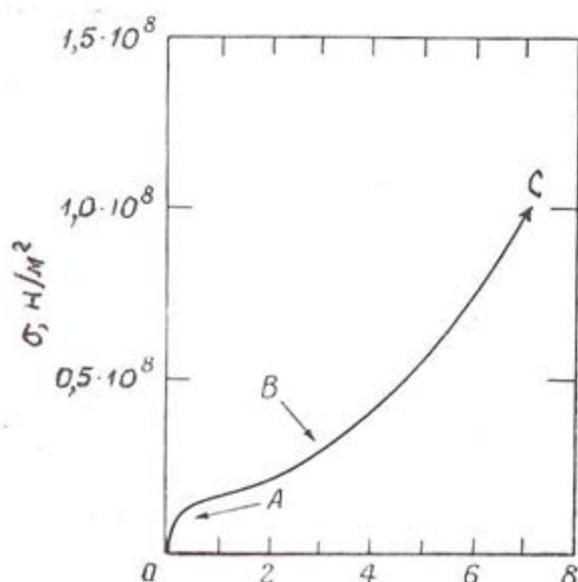


Рис.37- Диаграмма растяжения (напряжение - деформация) монокристалла меди при комнатной температуре

Диаграмма растяжения монокристалла имеет несколько характерных участков. Во-первых, при малых напряжениях диаграмма имеет прямолинейный участок OA, что согласуется с законом Гука. Это - область упругой деформации, где напряжения прямо пропорциональны деформациям  $\sigma = f(\epsilon)$ . При снятии напряжения кристалл вновь приобретает свою первоначальную форму и размеры.

Во-вторых, за пределами упругой деформации диаграмма начинает резко изгибаться и переходит в пластическую область АВ. Теперь, после снятия нагрузки, кристалл уже не сокращается до первоначальной длины. В начальном участке пластической области АВ диаграмма имеет гораздо меньший наклон, чем в упругой области, однако с увеличением деформации наклон кривой постепенно возрастает и кристалл разрушается - ВС.

Как правило величина упругих деформаций в монокристаллах мала и составляет около  $10^{-3}$  и поэтому основную часть диаграммы составляет область пластической деформации. Хотя область упругих деформаций мала, некоторые монокристаллы металлов без разрушения можно деформировать на большую величину: длина их может возрасти по сравнению с исходной до 10 раз. Наиболее важная особенность пластических деформаций состоит в их необратимости. В результате этого возникает остаточная деформация. Это различие между упругой и пластической деформациями кристалла имеет фундаментальное значение и отражается на течении процессов, происходящих в атомном масштабе.

В упругой области каждый атом кристалла лишь слегка смещается от своего узлового положения в решетке. В однородном поле напряжений упругая деформация всего кристалла тоже однородна.

Напротив, пластическая деформация крайне неоднородна и эта неоднородность четко проявляется металлографически в возникновении полос скольжения на поверхности кристалла (рис.33). Полосы скольжения - это

близко расположенные плоскости кристалла, вдоль которых произошли большие сдвиговые перемещения благодаря работе источников Франка-Рида. Обычно это плоскости кристалла с высокой степенью симметрии. Вместе с тем сдвиговые перемещения происходят обычно в кристаллографических направлениях с высокой степенью симметрии. Характерные плоскости и направления скольжения некоторых кристаллов приведены в таблице 2.2.

Прохождение одной дислокации через кристалл приводит к образованию сдвига на один параметр решетки. При этом на поверхности кристалла образуется одна «ступенька» атомных масштабов (рис.32). При работе источника Франка-Рида величина ступеньки может быть значительной и составлять много атомных масштабов, что проявляется в виде полос скольжения. Следовательно, полосы скольжения можно рассматривать как результат прохождения большого числа одинаковых дислокаций в близко расположенных плоскостях скольжения.

Таблица 2.2

Плоскости и направления скольжения в кристаллах различных материалов

Кристалл	Тип кристаллической решетки	Плоскость скольжения	Направление скольжения
Al	ГЦК	(111)	[110]
Cu	ГЦК	(111)	[110]
Fe	ОЦК	(110), (112), (123)	[111]
NaCl	NaCl	(110)	[110]
Si	Структура алмаза	(111)	[110]
Zn	ГПУ	(0001)	[1120]

Из всего вышесказанного следует, что пластическая деформация - это результат движения дислокаций в кристалле. Теперь рассмотрим влияние дислокаций на прочность. Прочность идеального кристалла можно рассчитать как силу, необходимую для того, чтобы оторвать атомы (ионы, молекулы) друг от друга, либо сдвинуть их, преодолев силы межатомного сцепления. Следовательно, прочность идеального кристалла должна определяться произведением величины межатомной связи на количество атомов, приходящихся на единицу площади соответствующего сечения кристалла.

Прочность реальных кристаллов на 3-4 порядка ниже прочности идеальных кристаллов, что объясняется наличием различных дефектов в реальных кристаллах, главным образом дислокаций. С другой стороны, прочность монокристаллов, во всем объеме которых сохраняются приблизительно единая ориентация кристаллографических осей, значительно ниже прочности поликристаллического материала. Известно также, что в ряде случаев кристаллы с

большим числом дефектов обладают более высокой прочностью, чем кристаллы с меньшим количеством дефектов. Например, сталь - это железо, кристаллическая решетка которой «испорчена» примесью углерода. Она обладает более высокими механическими свойствами, чем чистое железо.

Отсюда вытекает двойное влияние дефектов кристаллической решетки на прочность кристалла. Эту двойственность позволила разрешить дислокационная теория пластической деформации. По дислокационной теории пластической деформации процесс скольжения атомных слоев кристалла при пластической деформации происходит не по всей плоскости сечения кристалла, а начинается на нарушениях, дефектах кристаллической решетки - дислокациях. Уже при небольших напряжениях дислокации начинают скользить, перемещаться, частично аннигилировать, частично выходить на поверхность кристалла, если не встречаются на своем пути препятствий. Выход краевой дислокации на поверхность кристалла эквивалентен сдвигу части кристалла на величину, равную периоду решетки. Если бы в кристалле было очень небольшое количество дислокаций, то и в этом случае начальная прочность кристалла оказалась бы во много раз меньше прочности идеального, бездефектного кристалла. Зато после пластической деформации в результате аннигиляции, а также выхода всех дислокаций на поверхность, кристалл избавился бы от дислокаций и стал бы идеально прочным.

Но в реальных кристаллах такая ситуация не наблюдается, т.к. плотность дислокаций и других дефектов достаточно велика (в самых совершенных реальных кристаллах плотность дислокаций составляет  $10^2 \dots 10^3 \text{ см}^{-2}$ ) и поэтому мала вероятность беспрепятственного выхода дислокации на поверхность кристалла. Кроме того, существенную роль играет размножение дислокаций. Все это не приводит к «очищению» кристалла от дислокаций и увеличению его прочности, а наоборот, снижает прочность. Однако уменьшение прочности кристалла при увеличении плотности дефектов имеет место только до определенного предела, до  $10^9 \dots 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . При дальнейшем возрастании плотности дефектов до  $10^{12} \dots 10^{13} \text{ см}^{-2}$  наблюдается существенное увеличение прочности. Этот факт связан с тем, что наличие большого числа дефектов затрудняет движение дислокаций. Следовательно, затрудняется пластическая деформация, а это уже упрочнение. Дальнейшее увеличение плотности дислокаций до  $10^{14} \dots 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , приводит к разрушению материала. Это связано с потерей устойчивости из-за внесения в решетку материала слишком большого количества энергии, связанной с дислокациями.

Из вышесказанного вытекает два направления получения высокопрочного материала: создание бездефектных кристаллических материалов и создание материалов с оптимальной концентрацией дефектов. Создание бездефектных кристаллов, обладающих прочностью, близкой к теоретической, пока не вышло за пределы лабораторных методов. На этом пути имеются большие трудности состоящие в том, что полученные бездефектные кристаллы

имеют очень маленькие размеры, не более 10...15нм. Увеличение их размеров приводит к появлению дефектов причем, дефектов оказывается тем больше, чем больше размеры кристалла. Отсюда ясно, что до получения реальных деталей машин, состоящих из бездефектного монокристалла, далеко. Однако, работы в этом направлении продолжаютсЯ.

Создание наиболее прочных материалов в настоящее время пошло по второму пути, а именно, по пути создания однородных материалов с оптимальной плотностью дефектов. Это достигается комбинацией различных технологических операций, таких как легирование - введение небольшого количества посторонних атомов, которые, сильно взаимодействуя с дислокациями, затрудняют их движение; закалка - создание с помощью термической обработки мелкозернистой структуры, что создает на многочисленных границах зерен труднопроходимые для дислокаций препятствия; наклеп - создание с помощью различных методов прокатки, волочения, растяжения и др. видов деформации. Эти технологические приемы позволяют достичь оптимальной плотности дислокации в материале, обеспечивающей максимальную прочность.

## **2.11 ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ**

Дислокации влияют не только на такие механические свойства материалов как пластичность и прочность, для которых присутствие дислокаций является определяющим, но и на другие физико-химические свойства материалов, поскольку наличие или отсутствие дислокаций, их концентрация, существенно меняют количество энергии в материале от которой, в конечном счете, зависит устойчивость материала. В частности, дислокации влияют на внутреннее трение в материалах, изменяют оптические свойства, электросопротивление, теплопроводность, химическую стойкость и т.д.

Внутреннее трение - это необратимое превращение в теплоту механической энергии, сообщенной материалу в процессе его деформирования. Оно связано с двумя различными группами явлений - неупругостью и пластической деформацией. Неупругость - это отклонение от свойств упругости при деформировании, когда остаточные деформации практически отсутствуют. Это связано с тем, что часть упругой энергии превращается в тепло - тепловая релаксация.

Тепловая релаксация является не единственной причиной потери упругой энергии. Рассеяние упругой энергии может происходить из-за перераспределения различных по размерам атомов в сплаве при упругих деформациях. Восстановление равновесного распределения атомов путем диффузии является примером диффузионной релаксации. Аналогично этому существует целый ряд других релаксаций, связанных с температурой, химсоставом, величиной зерен, с появлением и исчезновением различных видов дефектов

кристаллической решетки в пределах действия упругой энергии. Это приводит к многообразию релаксационных явлений, каждое из которых вносит свой вклад во внутреннее трение.

Если в материале происходит несколько релаксационных процессов, каждый из которых характеризуется своим релаксационным временем  $\tau_i$ , то их совокупность образует релаксационный спектр этого материала. Каждое структурное изменение в материале меняет релаксационный спектр. Следовательно, релаксационный спектр является источником сведений о процессах, возникающих в материале, в частности, в чистых металлах и сплавах, подвергнутых различным механическим и тепловым обработкам.

Если силы, действующие на материал превосходят предел упругости и возникает пластическое течение, то можно говорить о квазивязком сопротивлении течению, сопровождающемся превращением механической энергии в тепловую. Этот процесс характеризуется вязкостью пластического течения, достигающего величины  $10^{13} \dots 10^{15}$  Па·с, что на 5-7 порядков выше вязкости упругого течения, достигающего величины  $10^7 \dots 10^8$  Па·с. Это различие связано с различием механизмов рассеяния энергии на различных видах дефектов при неупругом и пластическом видах деформации.

В качестве примера влияния дефектов на оптические свойства материалов можно привести время релаксации полупроводника после выключения освещения. Релаксация определяется временем рекомбинации электронов и дырок, возникающих при освещении. Время релаксации существенно меняется в зависимости от дефектности.

Теплопроводность диэлектрика пропорциональна длине свободного пробега фононов, а электропроводность металлов и полупроводников - длине свободного пробега электронов проводимости. При увеличении дефектности кристаллов увеличивается рассеяние как фононов, так и электронов, что приводит к изменению как теплопроводности диэлектриков, так и электросопротивления проводников и полупроводников.

Дефекты кристаллической решетки существенно влияют на среднюю скорость диффузии в кристалле, ускоряют процессы старения и другие процессы, связанные с диффузией.

Поскольку наличие дефектов, в частности дислокаций, увеличивает энергию кристаллической решетки, то они уменьшают его устойчивость, ускоряют химическое разрушение. На этом основан принцип металлографического выявления дислокаций путем травления материала соответствующими растворами. Дислокации являются основной причиной межкристаллитной коррозии, приводящей к разрушению материала, т.к. именно границы зерен являются зонами скопления дислокаций, повышающих энергию границ и способствующих их неустойчивости.

## ***2.12 АТОМНО - КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ***

Разрушение материалов до последнего времени считалось конечным этапом его эксплуатации, происходящем практически мгновенно. Однако исследования на микроуровне показали, что процесс разрушения происходит не мгновенно. Его продолжительность может составлять до 80 -90% долговечности конструкции. На атомно - микроскопическом уровне разрушение представляет собой разрыв межатомных связей с образованием новых поверхностей. Следовательно, разрушение - это процесс создания в монолитном материале новых поверхностей.

Образование новых поверхностей может происходить по-разному: сколом и отрывом, сдвигом и скольжением. В зависимости от этого различают два вида разрушения: хрупкое и вязкое. Хрупкое разрушение, например, при деформации растяжением, происходит в том случае, когда силы, приложенные к материалу, строго перпендикулярны к плоскости разрушения, т.е. образование новой поверхности происходит только отрывом (рис. 2.23).

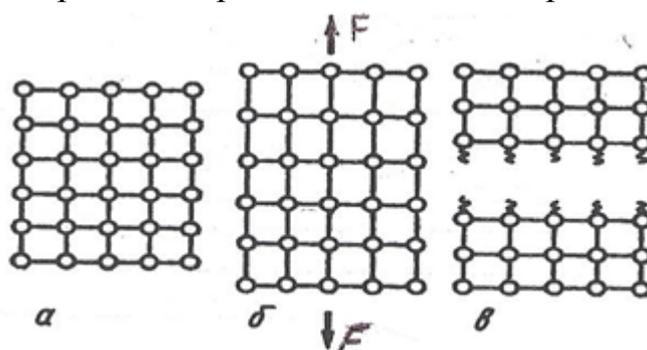


Рис. 2.23 Атомно-микроскопическая схема хрупкого разрушения

При растяжении материала межатомные расстояния возрастают вдоль направления действия сил в последовательности  $d_0 < d_1 < d_2 \dots < d_n$ , а соответствующие им энергии связи убывают в последовательности  $E_0 > E_1 > E_2 > E_3 \dots E_n$  (рис.2.24). Предельное межатомное расстояние  $d_n$ , при котором энергия межатомной связи обращается в нуль, т.е.  $E_n = 0$ , соответствует разрушению материала. Рассмотренная картина справедлива для бездефектного материала. В материале, содержащем различные дефекты (вакансии, дислокации и т.д.) обращение в нуль энергии связи может произойти раньше достижения предельного расстояния  $d_n$ .

В этом случае разрушение начинается именно с этого дефекта, последовательно распространяясь на все остальные, лежащие на пути развития разрушения.

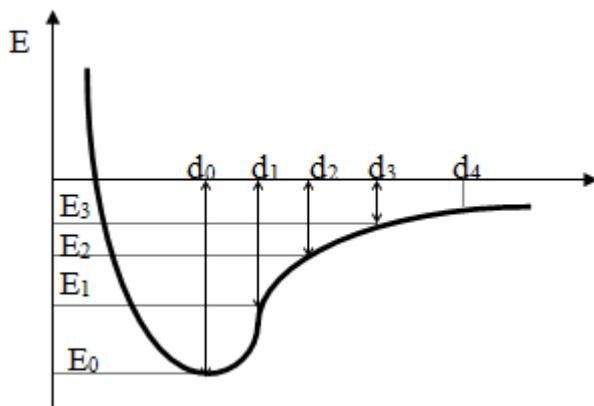


Рис.2.24 Уменьшение энергии связи с увеличением межатомного расстояния при деформации монокристалла

Вязкое разрушение происходит в том случае, когда растягивающие силы, приложенные к материалу, параллельны плоскости разрушения (рис.2.25). В этом случае деформация может быть только скольжением, а образование новой поверхности происходит путем сдвига одной части кристалла относительно другой. Как видно из схемы (рис. 2.25 б), по мере возрастания деформации количество взаимодействующих пар атомов вдоль плоскости сдвига непрерывно уменьшается. Соответственно этому уменьшается и энергия межатомных связей в кристалле, приводящая в конечном итоге к разрушению, т.е. образованию новых поверхностей.

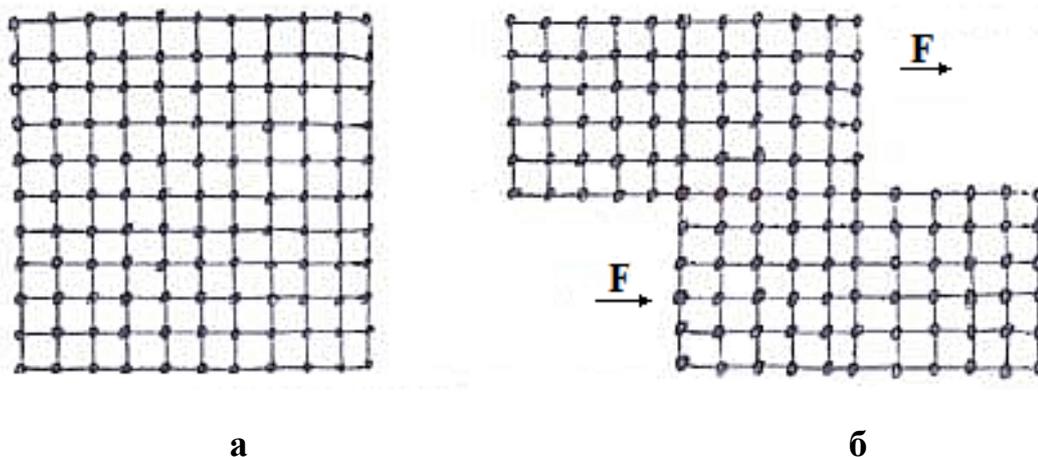


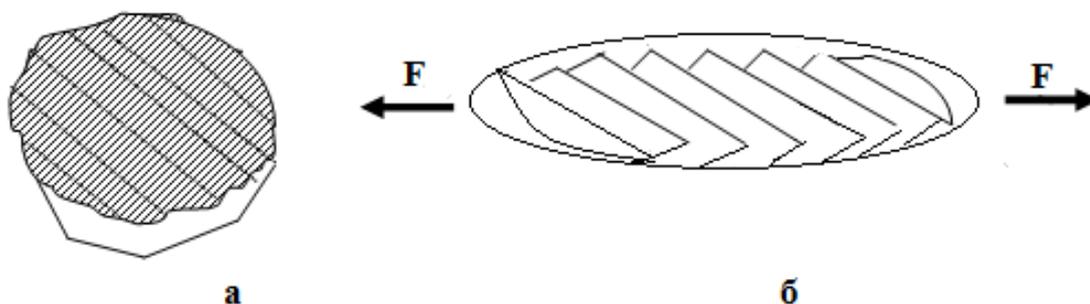
Рис.2.25 Схема механизма вязкого разрушения монокристалла

Описанная картина вязкого разрушения весьма приближенная, т.к. на самом деле из-за наличия дефектности материалов и других причин она значительно сложнее. Однако приведенная схема в общем дает верное представление о вязком разрушении монокристалла только с одной системой скольжения. В поликристаллическом материале зерна (кристаллики) по разному

ориентированы по отношению к действующей силе. Поэтому пластическая деформация не может протекать одновременно и одинаково во всех зернах, составляющих поликристалл. Поэтому поликристалл можно рассматривать как однородный по составу материал, состоящий из зерен с разной пластичностью: «более пластичные» и «менее пластичные».

Первоначально скольжение происходит в более пластичных зернах, которые наиболее благоприятно ориентированы своими системами скольжения по отношению к действующей силе. Это обстоятельство под микроскопом на предварительно полированных поверхностях металла наблюдаются в виде взаимно параллельных линий скольжения в пределах отдельных зерен. В «менее пластичных» зернах, системы скольжения которых ориентированы менее благоприятно к направлению действующей силы, скольжение возникает позднее.

При большой деформации процесс скольжения охватывает все большее число зерен. При этом зерна меняют свою форму, вытягиваясь вдоль направления действующей силы. Схематически изменение формы зерна при пластической деформации можно представить так, как указано на рис.2.26.а и б: округлые зерна в результате смещения по плоскостям скольжения становятся вытянутыми. Вытягивание «более пластичных» зерен в поликристалле не может происходить без влияния на «менее пластичных» соседей, поскольку они тесно взаимосвязаны в поликристалл - монолит из большого количества зерен. При вытягивании зерна происходит поворот соседей вдоль направления действующей силы, в результате чего они становятся «более пластичными» и в свою очередь, вытягиваясь, делает своих соседей «более пластичными» и т.д.

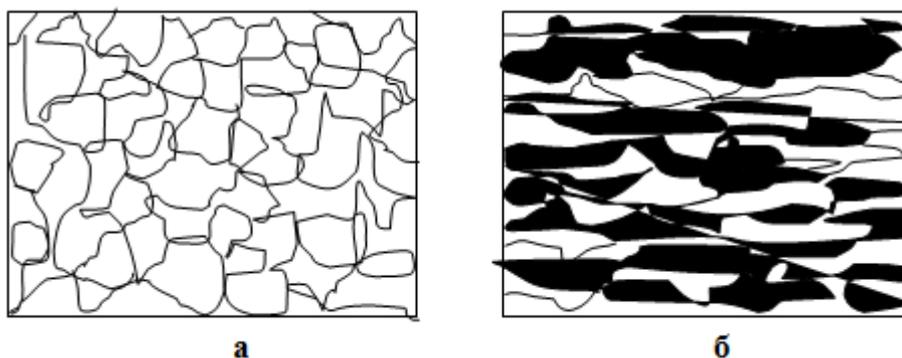


а - до деформации, б - после деформации

Рис.2.26 Схема изменения формы зерна металла при пластической деформации

Иначе говоря, вытягивание «пластичных» зерен приводит к разворотам и поворотам «менее пластичных» соседей. В итоге при больших степенях деформации почти все зерна вытягиваются вдоль направления действующей

силы. Возникает текстура деформации (рис.2.27, а,б).Поскольку в каждом зерне поликристалла существует несколько пересекающихся систем скольжения, то при значительных степенях пластической деформации внутри каждого зерна происходит формирование субструктуры - дробление объема каждого зерна и увеличение угла разориентировки между субструктурами, что выявляется и оценивается методами рентгенографического, электронографического, электронномикроскопического анализов.



а - до, б - после деформации

Рис. 2.27 Изменение микроструктуры поликристаллического металла при пластической деформации

При значительных пластических деформациях в наиболее дефектном участке материала возникает «шейка» - местное утоньшение, т.е. локальное уменьшение поперечного сечения материала. В шейке практически сосредотачивается вся пластическая деформация, приводящая материал к разрушению. Хрупкое и вязкое разрушения отличаются друг от друга видом трещины разрушения и скоростью его распространения, энергоемкостью, т.е. величиной работы разрушения, видом поверхности разрушения.

Механизм зарождения трещины как при хрупком, так и при вязком разрушении один и тот же. Трещина возникает благодаря скоплению дислокации (пластической деформации) перед каким-нибудь препятствием, например, границей зерен, межфазными границами, включениями и т.д. При большой плотности дислокаций происходит их слияние с образованием микротрещины. Трещина образуется в плоскости, перпендикулярной плоскости скольжения, когда плотность дислокаций достигает  $10^{12} - 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , а касательные напряжения у вершины скопления достигнут величины порядка  $\sigma_k = 0,7E$ , где  $E$  - модуль сдвига. Эта величина характеризует уровень прочности материала.

Хрупкое разрушение происходит в том случае, если трещина, возникшая в результате слияния микротрещин, достигнет критического размера, а вершина трещины острая, т.е. радиус ее закругления у вершины соизмерим с размером атомов. Критический размер трещины характеризуется concentra-

цией напряжений в ее вершине, получившей название пикового напряжения. При достижении пикового напряжения у вершины трещины  $\sigma_k \cong 0,7E$ , где  $E$  - модуль сдвига, происходит разрыв межатомных связей и трещина распространяется спонтанно, т.е. сама по себе, без внешнего воздействия со скоростью около 0,4 скорости распространения звука в данном материале. Например, для стали скорость звука около 2000 м/с. Тогда скорость распространения трещины составит 800 м/с, т.е. практически мгновенная. Поэтому хрупкое разрушение считается опасным, катастрофическим.

Вязкое разрушение происходит в том случае, если трещина, возникшая в результате слияния микротрещин, у вершины окажется «тупой», т.е. радиус закругления у вершины окажется во много раз больше атомных размеров. В этом случае концентрация напряжения у вершины трещины окажется недостаточной для разрыва межатомных связей ( $\sigma_k < 0,7E$ ) и спонтанного, т.е. самопроизвольного распространения трещины не происходит. Для того, чтобы трещина продолжала расти необходимо обеспечить дальнейшее движение дислокации и их скопление, т.е. обеспечение дальнейшей пластической деформации. Скорость распространения трещины в этом случае небольшая.

Трещина разрушения в случае хрупкого и вязкого разрушения существенно отличаются. При хрупком разрушении трещина имеет малый угол раскрытия (острая трещина), а пластическая деформация по стенкам трещины незначительная. При вязком разрушении трещина имеет большой угол раскрытия (тупая), а область пластической деформации по стенкам трещины значительная.

Поскольку хрупкое разрушение протекает спонтанно, т.е. самопроизвольно за счет высвобождения накопленной в материале упругой энергии, то энергия, необходимая для хрупкого разрушения, определяется энергозатратами на зарождение трещины, т.е. образование новых поверхностей при раскрытии трещины и незначительной пластической деформации краев трещины. Поэтому энергозатраты при хрупком разрушении невелики. При вязком разрушении энергозатраты на зарождение трещины такие же, как и при хрупком разрушении, но развитие зародившейся трещины требует энергозатрат на значительную пластическую деформацию материала и преодоление возникающего при этом наклепа у вершины трещины. Поэтому вязкое разрушение более энергоемко, чем хрупкое разрушение. Поверхности излома при хрупком и вязком разрушениях имеют различный вид. При хрупком разрушении поверхность излома гладкая, блестящая, а при вязком - волокнистая, матовая, без металлического блеска. Причина такого различия хрупкого и вязкого изломов раскрывается при металлографических исследованиях. Металлографические исследования показывают, что существует два вида разрушения: транскристаллитное и интеркристаллитное. Такое деление разрушения условное, поскольку в большинстве случаев наблюдается и тот и другой вид разрушения. Оценка на транскристаллитное и интеркристаллитное разрушение проводится по тому, который из них преобладает.

Если разрушение происходит преимущественно по телу зерна, разрушение называется транскристаллитным. Если разрушение происходит преимущественно по границам зерен, то разрушение называется интеркристаллитным. Визуальное исследование структуры поверхности разрушения называется фрактографией. Изучение поверхности разрушения материалов с использованием микроскопов - оптических, электронных - называется микрофрактографией. Микрофрактография позволяет уверенно установить тонкую структуру разрушения и определить характер разрушения материала.

Микрофрактография вязкого разрушения с использованием электронного микроскопа раскрывает тонкую структуру разрушения. Она показывает, что вязкое разрушение характеризуется «чашечным» изломом, представляющим микроуглубления в виде ямок на поверхности излома (рис.2.28.а).



**абв**

а - вязкое разрушение с хорошо видимым «чашечным» изломом; б - хрупкое, «ручьистое» разрушение; в – полухрупкое разрушение

Рис. 2.28 Микрофрактограмма разрушения стали

«Чашечки» - это микроуглубления на поверхности разрушения, которые возникают в результате образования, роста и слияния микропустот. Размеры «чашек» зависят от способности зерен металла к локальной пластической деформации. Поскольку зерна в поликристаллическом металле имеют неодинаковую возможность к пластической деформации из-за их неодинаковости ориентировки по отношению к действующей силе, размеры чашек на микрофрактограмме оказываются разными.

Микрофрактография хрупкого разрушения с использованием электронного микроскопа раскрывая тонкую структуру показывает, что хрупкое разрушение проходит по границам зерен, т.е. носит интеркристаллический характер. Разрушение выявляется в виде гладких поверхностей, получивших

название фасеток зернограничного скола и с выделением по границам зерен мелких частиц хрупкой фазы. Установлено, что чем больше частиц хрупкой фазы по границам зерен, тем легче протекает хрупкое разрушение. При хрупком разрушении излом имеет «ручьистую» структуру. Ручьи – это система сходящихся ступенек скола, возникающих в результате разрушения перемычек между хрупкими трещинами, распространяющимися путем скола по параллельным близко расположенным кристаллографическим плоскостям.

Во многих случаях разрушение носит как интер, так и транскристаллитный характер. Такое разрушение называется смешанным. На микрофрактограмме тонкая структура такого разрушения носит как «ручьистый», так и «чашечный» характер.

### **2.13 ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ ТИПА ТРЕЩИН НА РАЗРУШЕНИЕ МАТЕРИЛОВ**

Кроме дефектов атомно-кристаллического строения - вакансий, междоузельных атомов, дислокаций, материалы содержат дефекты типа микро- и макротрещин, которые по существу являются порождениями движения дислокаций в материале при внешнем воздействии на него. Отсюда ясно, что любой реальный материал нельзя рассматривать как бездефектный и при расчетах его прочностных характеристик необходимо учитывать этот факт.

Однако, все инженерные расчеты прочности деталей машин и конструкции производятся по формулам сопротивления материалов без учета их дефектности, что в ряде случаев является причиной аварийных поломок, т.к. бездефектных материалов не существует. Если в материале микро- и макротрещин нет, то в результате его эксплуатации эти дефекты обязательно появятся и непременно окажут свое влияние на поведение материала. Поэтому формулы расчета сопротивления материалов не отражают реальной прочности. Рассмотрим произвольную трещину в материале, которая могла появиться или в результате торможения движения дислокаций или в результате слияния микротрещин. Всякую трещину можно уподобить эллипсу с большой осью  $2c$  и малой осью  $2b$  (рис.2.29) и радиусом при вершине эллипса  $\rho$ . Расчеты показывают, что такая трещина действует как концентратор напряжений с коэффициентом

$$k = 2 \sqrt{\frac{c}{\rho}}, \quad (2.12)$$

отсюда видно, что чем длиннее (больше  $c$ ) и острее вершина (меньше  $\rho$ ) трещины, тем коэффициент концентрации напряжений больше, тем опаснее трещина. Вследствие этого при острой и длинной трещине напряжения у вершины трещины могут достигать значений, превышающих разрушение материала даже при сравнительно небольших внешних нагрузках. Иначе гово-

ря, разрушение материала может при наличии трещины произойти при внешних нагрузках, намного меньших предела прочности материала.

Для предсказания того как поведет себя та или иная трещина, возникающая при эксплуатации материала, необходимо предвидеть ее поведение, заранее рассчитать ее влияние на прочность материала. Для этой цели вводится понятие коэффициента интенсивности напряжений  $K$ , который характеризует интенсивность поля напряжений перед трещиной

$$K = \sigma \sqrt{\pi \cdot c} , \quad (2.13)$$

где  $\sigma$  - среднее значение приложенного внешнего напряжения;  $c$  - половина длины эллиптической трещины. Размерность этого коэффициента [ $\text{МПа м}^{1/2}$ ].

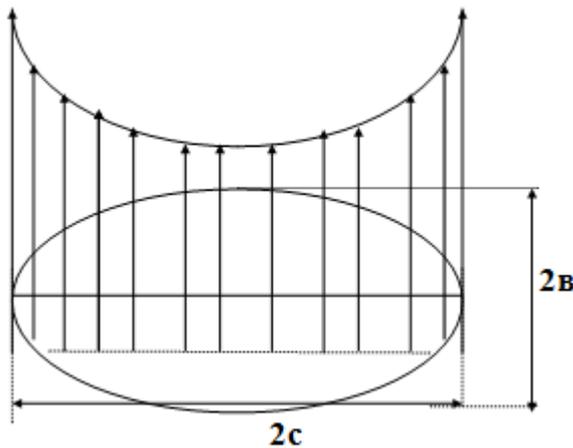


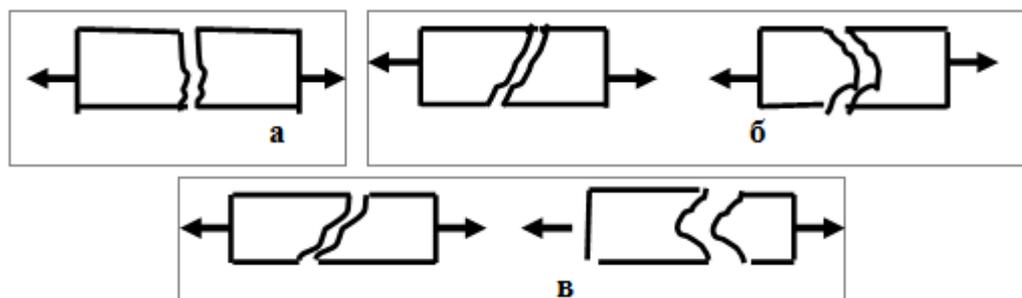
Рис.2.29 Распределение напряжений в трещине эллиптической формы

При эксплуатации реального дефектного материала появляется множество трещин, но большинство из них не опасны, т.к. появившись они не растут, т.е. являются устойчивыми. Опасными являются неустойчивые трещины, которые растут. В результате этого коэффициент интенсивности напряжений  $K$  достигает критических размеров. Коэффициент интенсивности напряжений критической величины  $K_c$ , приводящий к разрушению материал, называется вязкостью разрушения. Вязкость разрушения  $K_c$  является важнейшей характеристикой материала в механике разрушения. Из определения  $K_c$  и формулы (2.13) вытекает, что

$$K_c = \sigma_p \sqrt{\pi c_k} , \quad (2.14)$$

где  $K_c$  - вязкость разрушения,  $\sigma_p$  - разрушающее напряжение,  $c_k$  - половина критического размера трещины, приводящая к разрушению. Из (2.14) видно, что вязкость разрушения связывает величину напряжения в момент разрушения  $\sigma_p$  и критический размер трещины  $c_k$ . Для удобства прочностных расчетов, трещины разрушения условно разбиты на три типа, для которых коэффициенты интенсивности напряжения обозначаются  $K_I$ ,  $K_{II}$ ,  $K_{III}$ , а коэффициенты вязкости разрушения -  $K_{Ic}$ ,  $K_{IIc}$ ,  $K_{IIIc}$ , соответственно. Трещины I типа со-

ответствуют разрушению отрывом, когда растягивающие напряжения перпендикулярны к плоскости трещины (рис.2.30 а). Трещины II типа соответствуют разрушению, когда существует поперечный сдвиг относительно плоскости трещины (рис.2.30 б). Трещины III типа соответствуют разрушению, когда сдвиговые напряжения параллельны фронту трещины (рис.2.30 в).



а – путем отрыва под действием нормальных напряжений;  
б – с частичным сдвигом; в – путем сдвига

Рис.2.30 Схематическое изображение различных типов разрушения.

Из трех видов трещин разрушения наиболее часто встречаются трещины первого типа. В связи с этим из трех коэффициентов вязкости разрушения  $K_{Ic}$ ,  $K_{IIc}$ ,  $K_{IIIc}$ , наибольшее значение имеет  $K_{Ic}$ . Коэффициент вязкости разрушения  $K_c$ , не является константой материала, т.к. зависит от размеров (толщины, диаметра) образца, тогда как критический коэффициент интенсивности разрушения  $K_{Ic}$ , при плоской деформации не зависит от геометрии образца и является константой материала. Коэффициент  $K_{Ic}$  - это предельная характеристика, определяемая при наиболее жестких условиях испытания, к которой стремится  $K_c$  по мере увеличения толщины образца.

Нередки случаи, когда с виду доброкачественный материал по механическим свойствам оказывается непригодным для изготовления детали машин из-за низких показателей сопротивления развитию трещин, например, из-за трещиноватости, которая легко выявляется с помощью дефектоскопии - рентгеновской, ультразвуковой, магнитной и др. В этих случаях роль играет размер трещин и уровень максимальных напряжений при эксплуатации материала. Если размеры трещин в материале, установленные дефектоскопией, меньше критического значения, то для оценки надежности материала нужно установить могут ли условия ее эксплуатации вызвать развитие трещины. Например, большое число незначительных трещин до критических размеров возможно при коррозии материала, приложении знакопеременных циклических нагрузок, проникновении в кристаллическую решетку материала атомов водорода (водородном охрупчивании).

Если в конструкции детали имеются трещины определенных размеров, величина которых установлена дефектоскопически, то знание вязкости разрушения  $K_{Ic}$ , позволяет определить максимально допустимые напряжения

$\sigma_{д.н.}$ . Эти напряжения должны быть ниже разрушающего напряжения, найденного с помощью известного  $K_{Ic}$  по формуле

$$\sigma_{д.н.} = \frac{K_{Ic}}{\sqrt{\pi c_K}} \quad (2.15)$$

Экспериментальное определение сопротивления развитию трещины (вязкости разрушения) осуществляется путем искусственного создания трещины на образцах определенной формы и размеров с последующим нагружением их и одновременной записью нагрузки и смещения краев трещины. Увеличение прочностных характеристик материала ( $\sigma_y, \sigma_T, \sigma_B$ ), приводит к снижению вязкости разрушения из-за снижения пластичности ( $\delta, \psi$ ). Чем выше прочность материала, тем ниже пластичность, т.е. тем разрушение происходит с меньшим поглощением энергии. В этом случае пластическая деформация у вершины трещины минимальна, т.е. разрушение хрупкое. Отсюда ясно, что снижение вязкости разрушения, увеличение прочностных характеристик, приводит к снижению надежности материала.

Материалы низкой и средней прочности при нормальных условиях обладают более высокой вязкостью разрушения  $K_{Ic}$ , чем высокопрочные материалы, т.е. на первый взгляд более низкопрочные выглядят надежнее высокопрочных. На самом деле это не всегда так. Дело в том, что для высокопрочных материалов эффект снижения вязкости разрушения существенно перекрывается увеличением прочности, что вполне оправдывает использование высокопрочных материалов там, где это уместно, с достаточно высокой надежностью.

Поскольку прочностные и пластические характеристики материалов меняются в противоположных направлениях - рост прочности снижает пластичность и надежность - то получение материала с высокой прочностью и пластичностью, а значит, и надежностью, кажется невозможной. На самом деле решение проблемы не так безнадежно. Есть возможность одновременного повышения как прочности, так и пластичности. Рассмотрим некоторые из них.

Одним из основных параметров прочности и пластичности является микроструктурный параметр материала - размер зерна. Изменение размеров зерна позволяет одновременно увеличить и прочность и вязкость разрушения. Для этой цели используются такие технологические приемы, как быстрое охлаждение горячедеформированного металла, термоциклирование - многократный циклический нагрев и быстрое охлаждение, особые приемы выплавки и раскисления стали и др. Одновременного увеличения и прочности и пластичности можно достичь легированием, причем, не всякое легирование дает положительный эффект. Причина этому кроется в следующем. При легировании стали, как правило, может образоваться или твердый рас-

твор, или химическое соединение. В обоих случаях налицо увеличение дефектности, т.е. искажение кристаллической решетки основного материала и возможность изменения как прочности так и пластичности. В случае образования при легировании твердого раствора возможны два случая: легирование приводит к измельчению зерна основного материала и, как следствие этого, увеличение как прочности, так и пластичности. Эффект положителен.

Легирование не приводит к измельчению зерна основного материала. Это приводит к увеличению прочности и снижению пластичности. Эффект отрицателен. Если при легировании стали образуются химические соединения, например, карбиды в результате химических реакций между углеродом стали и легирующим элементом, то эти мелкие карбидные включения способны существенно измельчить зерно основного металла и привести к одновременному повышению и прочности и пластичности исходного материала. Причины возрастания вязкости разрушения и прочности в случае легирования с образованием твердых растворов и химических соединений различны. При образовании твердых растворов дефектность решетки основного металла может возрасти настолько, что возможность образования крупных зерен сильно затормаживается, что и приводит к мелкозернистой структуре, обуславливающей рост как прочности, так и пластичности. При образовании химических соединений, например, карбидов при легировании стали ванадием, ниобием, титаном и др. карбидообразующими элементами, углерод вступает в химическую реакцию с атомами легирующего элемента с образованием карбидов по реакции:



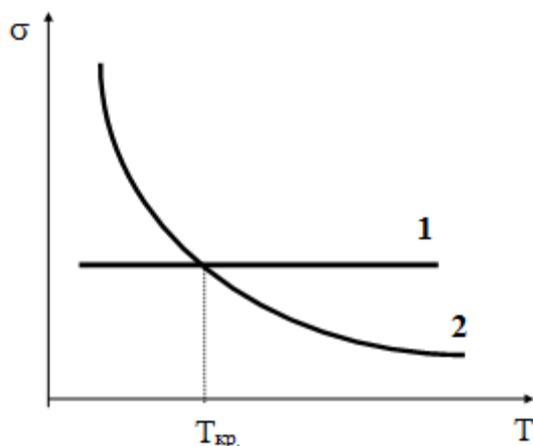
где **Me**- атом легирующего элемента, **C** - атом углерода,  $\text{Me}_n\text{C}_m$  - карбид. В результате этого значительная часть атомов углерода связывается атомами легирующего элемента в карбиды. Это приводит к снижению концентрации углерода в стали, т.е. к увеличению его пластичности. Наряду с этим образование мелких карбидных включений в объеме стали приводит к уменьшению возможности образования крупных зерен железа. Получается мелкозернистая структура. Оба фактора - снижение концентрации углерода в железе, мелкозернистость, приводят к возрастанию пластичности. Наряду с этим наличие в железе мелких карбидных включений, значительная зернограничная протяженность мелкозернистой структуры, являются причиной торможения движению дислокаций и увеличения прочности материала.

Непрерывный прогресс техники и производства требуют создания материалов с высокой степенью надежности. Поэтому знание параметров вязкого разрушения играет основную роль в прогнозировании и обеспечении безусловной надежности машин, конструкций, агрегатов.

## **2.14 ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ХАРАКТЕР РАЗРУШЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА**

Один и тот же материал, в зависимости от условий его эксплуатации, может разрушаться как вязко, так и хрупко. Например, многие металлы ( $\alpha$  - Fe, WMo, Zn и др.), имеющие ОЦК или ГПУ кристаллические ячейки и разрушающиеся в нормальных условиях вязко, при понижении температуры ниже нуля разрушаются хрупко. Хрупкое разрушение вязких материалов наблюдается при больших скоростях деформации. Наличие концентраторов напряжений типа острых выточек, отверстий, резких переходов, надрезов, также приводят к хрупкому разрушению вязких материалов. Следовательно, механизм разрушения материала зависит не только от его состава, но и от условий деформации. Из анализа факторов, влияющих на характер разрушения, логически вытекает наличие двух факторов разрушения: внешних и внутренних. Внешние факторы, определяющие характер разрушения - это температура, скорость деформации, форма и размеры детали, форма концентраторов напряжений, условия и состав окружающей среды в которой производится нагружение материала. К внутренним факторам, определяющим характер разрушения относятся - химический состав, тип кристаллической решетки, форма и размеры зерна материала.

Экспериментально и теоретически установлено, что разрушающее напряжение отрывом -  $\sigma_{отр}$  практически не зависит от температуры и графически выражается прямой, параллельной оси температур (Рис.2.31), тогда как предел текучести  $\sigma_T$  с повышением температуры быстро уменьшается. Как видно, температурная зависимость этих двух величин совершенная разная.



1 - сопротивление отрыву;  
 2 - сопротивление сдвигу;  
 $T_{кр}$  - критическая температура хрупкости

Рис.2.31 Схема вязко-хрупкого перехода по Иоффе-Давиденкову

По схеме, предложенной А.Ф.Иоффе и развитой Н.Н.Давиденковым изменение характера разрушения зависит от соотношения значений напряжения отрыва -  $\sigma_{отр}$  и предела текучести  $\sigma_T$ . Из схемы Иоффе-Давиденкова (Рис.2.31) следует, что существует такая температура  $T_{п.х.}$ , получившая название порога хладноломкости или критической температуры хрупкости  $T_{кр.}$ , при которой

$$\sigma_{отр} = \sigma_T \tag{2.16}$$

Из схемы видно, что при

$$T < T_{п.х.} = T_{кр}, \quad \sigma_T > \sigma_{отр}, \quad (2.17)$$

т.е. при температурах меньше порога хладноломкости предел текучести всегда больше напряжения отрыва и материал разрушается хрупко. Явление перехода вязкого разрушения материала в хрупкое, в результате понижения температуры, называется хладноломкостью. При

$$T > T_{п.х.}, \quad \sigma_T < \sigma_{отр}, \quad (2.18)$$

т.е. при температурах выше порога хладноломкости предел текучести меньше напряжения отрыва и материал разрушается вязко.

Порог хладноломкости -  $T_{п.х.}$ , т.е. температура, при которой вязкое разрушение материала переходит в хрупкое, не является константой материала, т.к. он зависит от многих параметров: наличия концентраторов напряжений, скорости деформации, состава окружающей среды, в которой проводится нагружение материала, размеров кристаллической структуры материала, размеров зерна материала.

Любые нарушения сплошности и однородности материала, например, трещины, надрезы, сторонние включения, сварные швы, царапины, следы обработки при резании, волочении, штамповке, сквозные отверстия, выточки и т.д., являются концентраторами напряжений, поскольку они являются препятствием для свободного движения дислокаций. Торможение движения дислокаций приводит к их скоплению, образованию микротрещин, слиянию микротрещин в трещины, которые могут привести к хрупкому разрушению даже пластичного материала. Концентраторы напряжений являются одним из основных факторов, определяющих характер разрушения материала. Поэтому при изготовлении деталей машин необходимо избегать острых надрезов, выточек, царапин, следов обработки и т.д. путем максимального закругления краев надрезов, выточек, ликвидации царапин и следов обработки шлифовкой, полировкой и другими методами.

Влияние формы детали на характер разрушения непосредственно связано с наличием или отсутствием концентраторов. Формы деталей, во избежание хрупкого разрушения, должны быть такими, чтобы на них было минимальное количество концентраторов напряжений, а неизбежные выточки, изгибы и др. концентраторы, а также поверхности деталей должны быть максимально сглажены, закруглены. Влияние размеров детали на характер разрушения проявляется в том, что чем больше размер детали, тем больше вероятность наличия в нем опасных дефектов, связанных с условиями кристаллизации и обработки металла. Увеличение размеров детали приводит к затруднению протекания пластической деформации, т.е. к стесненности и порождению объемного напряженного состояния, что неизбежно приводит к повышению предела текучести, т.е. увеличению хрупкости. Влияние скорости деформации на разрушение материала проявляется в том, что весьма пластичные материалы при больших скоростях нагружения, например, ударом, взры-

вом, разрушаются как хрупкий материал. Причина хрупкого разрушения пластичных материалов при больших скоростях деформации заключается в запаздывании текучести материала. Дело в том, что течение материала зависит от скорости движения дислокаций, которая имеет определенный предел. Хрупкость разрушения пластичных материалов при больших скоростях деформации объясняется тем, что процессы разрыва межатомных связей начинаются раньше, чем дислокации могут обеспечить достаточно большие сдвиги. Иначе говоря, хрупкое разрушение произойдет в том случае, когда скорость деформации -  $V_d$  превысит максимальную скорость дислокаций в данном материале -  $V_{max}$ .

$$V_d > V_{max} \quad (2.19)$$

Влияние окружающей среды на характер разрушения происходит из-за изменения поверхностной энергии разрушения под действием окружающей среды. Благодаря этому действию может измениться химический состав, а следовательно и свойства материала. Например, в условиях работы металла в среде, содержащей водород, происходит диффузионное проникновение атомов водорода в металл. При этом происходит изменение межатомных связей. В частности, при работе стали в среде, содержащей водород, из-за диффузионного проникновения атомов водорода в сталь происходит охрупчивание. Химический состав материала влияет на характер разрушения по той причине что атомы, составляющие материал, имеют различную электронную конфигурацию, от которой зависит сила и энергия связи в материале. Отсюда очевидно, что материалы, имеющие разный химический состав, имеют различный характер разрушения. Наиболее пластичными, способными сохранять свою пластичность даже при низких температурах, являются металлы с ГЦК решеткой. Это - аустенитные стали на основе  $\gamma$  - железа, медь, алюминий, никель. У металлов с ОЦК решеткой,  $\alpha$  - железа, хрома, молибдена и др. пластичность с понижением температуры, падает. Аналогично ведут себя металлы с ГПУ решеткой - цинк, магний, кадмий. В отличие же от них титан, имеющий ГП решетку, сохраняет свою пластичность и при низких температурах. Причиной влияния типа кристаллической решетки на характер разрушения материала является то, что материалы с разными типами решетки имеют различное число систем скольжения. Наибольшее число систем скольжения у ГЦК и ГП решеток, тогда как у металлов с ОЦК решеткой число систем скольжения меньше.

Размер зерна металла является одним из важных факторов, влияющих на характер разрушения материала - переход вязкого разрушения в хрупкое. Этот переход наглядно иллюстрируется зависимостью разрушающее напряжение отрывом  $\sigma_{отр}$  и предела текучести  $\sigma_T$  от размера зерна (Рис.2.32). Из анализа видно, что:

-при некотором параметре зерна

$$d^{-1/2} = d_{кр}^{-1/2}, \quad \sigma_{отр} = \sigma_T, \quad (2.20)$$

т.е. при критическом размере зерна разрушающее напряжение отрывом (хрупкое разрушение) равняется пределу текучести;

- при  $d^{-1/2} < d_{кр}^{-1/2}$ ,  $\sigma_{отр} < \sigma_T$  разрушение будет хрупкое;

- при  $d^{-1/2} > d_{кр}^{-1/2}$ ,  $\sigma_{отр} > \sigma_T$  разрушение будет вязкое.

Отсюда ясно, что чем крупнее зерно металла, тем вероятность хрупкого разрушения меньше, т.е. пластические характеристики возрастают, а прочностные - убывают.

18. Пластичность металла зависит от среднего расстояния, на которое могут перемещаться дислокации прежде чем они будут заблокированы. Основными блокираторами являются границы зерен. Чем мельче зерно металла, тем меньше среднее расстояние, на которое могут перемещаться дислокации, тем меньше пластичность, больше прочность.

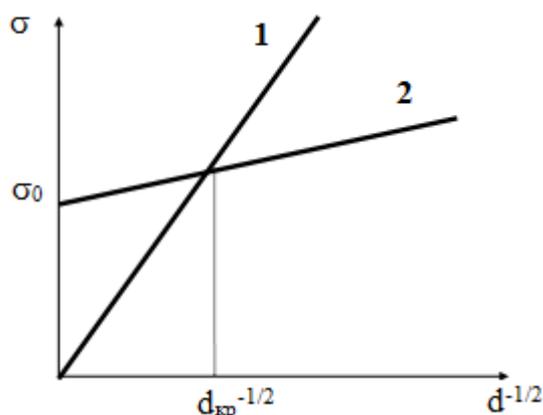


Рис.2.32 Влияние размера зерна на: 1 - разрушающее напряжение, 2 - предел текучести

Изменяя различными технологическими приемами размер зерна - технологией выплавки, разлива, термической обработки, деформацией - можно управлять размером зерна и, следовательно, влиять на факторы определяющие характер разрушения металла.

### **2.15 МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ АМОРФНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПРИМЕРЕ НЕОРГАНИЧЕСКОГО СТЕКЛА**

В начале 1970 годов было доказано, что массивному промышленному листовому стеклу присуща такая же высокая прочность (2...3 ГПа) как и тонким стеклянным волокнам или же некоторым рядовым металлам. В связи с этим возникли две главные проблемы:

- Какие структурные особенности стекла обуславливают его высокую прочность;
- Каким образом можно стабилизировать высокопрочное состояние стекла и использовать его на практике.

В отличие от кристаллических материалов, где между структурой и свойствами существует определенная связь, в стеклах такую связь проследить не удастся из-за чрезмерного многообразия и сложности структур стек-

ла. Оказалось, что в ряде случаев стекло ведет себя как полимерный, т.е. не кристаллический материал, а в других - как металл, т.е. как кристаллический материал. Поэтому для описания механических свойств стекол существует двойной подход. С точки зрения механических свойств при нагружении любого материала протекает два основных процесса: деформация и разрушение, причем, эти процессы протекают с преодолением физически разных потенциальных барьеров в случае кристаллических и аморфных материалов. Деформация кристаллических материалов связана с движением дислокаций, а в аморфных, например, полимерных материалах - с преодолением сил межмолекулярного взаимодействия. В обоих случаях деформация протекает под действием касательных напряжений.

Разрушение, как хрупкое, так и пластическое, связано с нормальным растягивающим напряжением. Разрушение силикатных стекол происходит по термофлуктуационному механизму и определяется энергией активации, близкой к энергии связи Si-O, если действие окружающей среды исключено.

Если в процессе нагружения в явлении разрушения могут участвовать молекулы воды, то благодаря гидролизу энергия активации снижается до 4 раз. Для неорганических стекол характерны две фазы роста трещин разрушения: начальная и конечная. В начальной фазе трещина разрушения растет с ускорением и описывается уравнением

$$V_t = V_0 \exp(-U_0 - \gamma\sigma/kT) \quad (2.21)$$

где  $V_t$  - скорость роста трещины;  $U_0$  - энергия активации процесса, равная в вакууме 330 кДж/моль, а во влажной среде 80 кДж/моль;  $k$  - постоянная Больцмана;  $T$  - температура;  $\gamma$  - коэффициент;  $\sigma$  - напряжение.

В конечной фазе разрушения скорость роста трещины достигает постоянной величины

$$V_t = \sigma_{\pi} / \rho c \quad (2.22)$$

где  $\sigma_{\pi}$  - предельная (теоретическая) прочность стекла;  $\rho$  - плотность;  $c$  - скорость звука.

Поскольку стекла могут разрушаться и как кристаллический материал, то допустимо применение к ним дислокационной теории разрушения. Если акт элементарного сдвига протекает локально, то в непосредственной близости от него изменяется химический состав и напряженное состояние. Поэтому при обычных температурах повышается вероятность того, что другой акт сдвига будет протекать вблизи места первого сдвига, а это означает возникновение дислокационной линии, которая продолжает существовать и перемещаться до тех пор, пока не аннигилирует с другой дислокацией или же со свободной поверхностью. В настоящее время высокопрочное стекло получают как изменением химсостава с использованием специальных технологий, так и полировкой, созданием сжимающих остаточных напряжений в поверх-

ностных слоях стекла. Стекло является перспективным материалом особенно для конструкций, испытывающих высокие центробежные нагрузки.

### 3. ЭЛЕМЕНТЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ

#### 3.1 ДВОЙСТВЕННОСТЬ ЭЛЕКТРОНОВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ ВЕЩЕСТВА

До сих пор мы рассматривали различные характеристики материалов: типы кристаллических решеток, возможность полиморфных превращений и т.д., но нигде не дали ответа на такие важные вопросы как, почему одни вещества имеют простую кубическую решетку, другие - решетку объемноцентрированного куба, третьи – гранецентрированного куба, четвертые – гексагональную, в чем причина полиморфных превращений и т.д. Получение ответа на эти и другие вопросы невозможно на основе классической физики, а иметь ответ необходимо, т. к. громадный комплекс физико-химических свойств материалов во многом связан с типом симметрии кристаллической решетки.

Например, главным отличием твердого тела от аморфных тел, жидкостей, является его кристаллическое строение, обусловленное симметрией расположения атомов в кристалле. Изменение этой симметрии непременно сопровождается изменением таких свойств, как плотность, предел прочности и пластичности, электропроводность, твердость, магнетизм и т.д. По этой причине раскрытие механизмов и закономерностей формирования материалов и закономерностей весьма важно как с теоретической, так и с практической точки зрения. В самом общем виде стабильность кристаллической структуры определяется значением соответствующей ей свободной энергии. При данных условиях наиболее устойчива та модификация, которая обладает минимальной свободной энергией. Однако, такой подход не объясняет, например, почему для кристаллов NaCl минимум свободной энергии достигается при простой кубической решетке, а для кристаллов CsCl – при ОЦК решетке.

Для ответа на этот и многие другие вопросы необходимо построение каких-то физических моделей, учитывающих особенности электронного строения материалов, а они могут быть созданы только на основе квантовой механики, т.к. речь идет о поведении элементарных частиц, в частности, электронов в пределах атомных масштабов. На этом пути в начале было разработано два квантовомеханических подхода: зонная теория Блоха, основанная на позициях коллективизированных электронов и модель локализованных состояний Гайтлера-Лондона. Использование зонной теории стало предпочтительней при рассмотрении физических проблем, вследствие чего она стала основой физики твердого тела, а метод Гайтлера-Лондона оказался более удобным при решении проблем химии и поэтому этот подход лег в основы квантовой химии. Если в теории локализованных состояний Гайтлера-Лондона заполнение электронных состояний электронами идет по правилу Хунда, т.е. по максимальному спину, то в зонной теории коллективизированных состоя-

ний заполнение квантовых уровней электронами идет по правилу низшего спина, т. е. по антихундовской схеме. В результате этого фундаментальное свойство, определяющее химическую индивидуальность элемента полностью теряется. Последнее обстоятельство достаточно четко объясняет, почему не зонная теория, а модель Гайтлера-Лондона легла в основы квантовой химии.

Эти достаточно хорошо разработанные две теории электронного строения кристаллических веществ – зонная теория, основанная Блохом и модель Гайтлера – Лондона, удовлетворительно объясняют большинство закономерностей, характерных для кристаллических тел элементов первых трех периодов таблицы Менделеева, где атомы имеют относительно простое электронное строение. Применение же этих теорий к описанию свойств d-переходных металлов, а также свойств f-элементов не дали положительных результатов, хотя обе эти теории базируются на квантовомеханических представлениях. Причиной неудач в объяснении свойств кристаллов, состоящих из атомов с f- и d-электронными состояниями оказалось в том, что зонная теория описывала только коллективизированные состояния электронов, а атомная – только локализованные, т. е. каждая из теорий описывала состояния двух предельных концепций, являющихся в какой-то мере взаимно исключающими друг друга.

На самом деле природа электронных состояний при конденсации атомов в кристалл оказалась двойственной: и локализованной, и коллективизированной. Возникла ситуация, аналогичная тому, как это было в теории света, когда было установлено, что свет имеет двойственную природу – и волновую, и корпускулярную, хотя эти два понятия взаимно исключают друг друга. На основе этих двух противоречивых подходов появился третий подход к решению электронной структуры конденсированного состояния – конфигурационный подход. Из вышесказанного следует, что ни зонную, ни атомную теорию нельзя считать неправильными, бесплодными, т. к. реальность существования, например, зон, доказана экспериментально. Теоретические и экспериментальные результаты зонной теории легли в основу развития физики твердого тела. То же самое можно сказать и о атомной теории, которая легла в основу квантовой химии. Это по своему существу две хорошо разработанные области науки, объясняющие довольно широкий круг вопросов. В частности, зонная теория довольно плодотворно и резонно объяснила существование проводников, полупроводников, диэлектриков, смогла предсказать некоторые принципы получения полупроводниковых и диэлектрических материалов, вследствие чего на протяжении почти полувека была основой построения физики твердого тела. То же самое можно сказать о теории локализованных состояний Гайтлера – Лондона, которая легла в основу квантовой химии.

Таким образом, если исходить из основы квантовой механики – уравнения Шредингера – намечается три подхода к решению электронной структуры конденсированного состояния: атомный, зонный и конфигурацион-

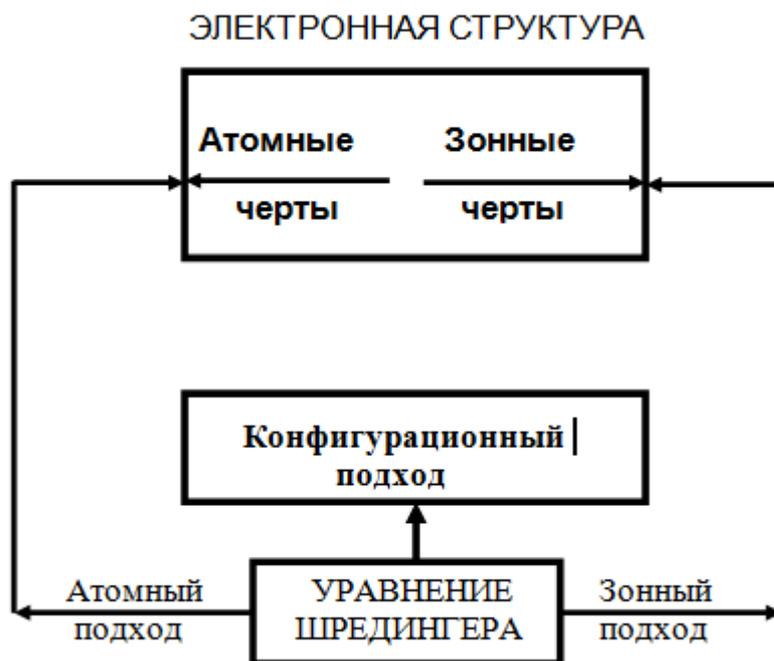


Рис.3.1 Три подхода к решению электронной структуры

ный (рис. 3.1.), причем последний решает проблему электронной структуры в целом, а первые два – в частных чертах.

Отсюда ясно, что в науке не может быть неправильных, «бросовых» результатов. Просто эти результаты имеют определенную, ограниченную область применения, как это имеет место в классической и квантовой физике, а также в только что рассмотренном случае. Существенно отметить и то обстоятельство, что энергетический спектр конденсированного состояния вещества носит в первом приближении «зонный» характер. Учитывая все эти обстоятельства, рассмотрим элементы зонной теории

### ***3.2 ПРОХОЖДЕНИЕ ЧАСТИЦЫ ЧЕРЕЗ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ БАРЬЕР. ТУННЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ***

Большинство физико-химических процессов, происходящих в материалах, связаны с движением электронов в переменных потенциальных полях, т.е. фактически с преодолением разнообразных потенциальных барьеров. Примером такого случая является любой кристалл, периодическое расположение атомов в котором является системой потенциальных барьеров. В связи с этим уместно рассмотреть задачу прохождения микрочастицы через потенциальный барьер конечной ширины. Потенциальным барьером называется резкое изменение потенциальной энергии на границе нескольких областей, например, изменение потенциала вдоль оси  $X$  на рис.2.2. Для упрощения

расчетов предположим, что барьер имеет прямоугольную форму, а ширина ее равна  $d$ .

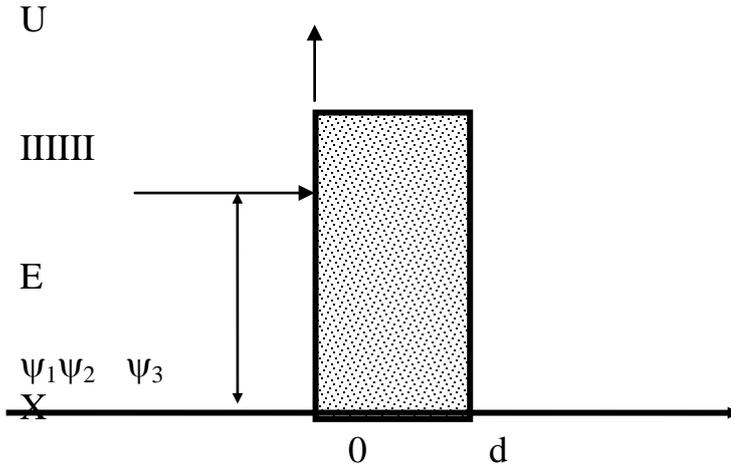


Рис. 3.2 Потенциальный барьер прямоугольной формы

2. Для простоты предположим, что частица с энергией  $E$  движется вдоль оси  $X$  слева направо, а потенциал вдоль оси  $X$  меняется следующим образом.

$$\left. \begin{array}{l} \text{I область, } x < 0, \text{ потенциальная энергия } U = 0 \\ \text{II область, } 0 \leq x \leq d, U \neq 0 - \text{const} \\ \text{III область, } x > d, \text{ потенциальная энергия } U = 0 \end{array} \right\} \quad (7.1)$$

3. В каждой из этих областей поведение частицы будет описываться соответствующими волновыми функциями  $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3$ , а уравнения Шредингера будут иметь вид одномерной задачи.

$$\frac{d^2 \Psi_1}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \Psi_1 = 0, \quad (7.2)$$

$$\frac{d^2 \Psi_2}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \Psi_2 = 0, \quad (7.3)$$

$$\frac{d^2 \Psi_3}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \Psi_3 = 0. \quad (7.4)$$

5. Решениями этих уравнений будут соответственно

$$\Psi_1 = a_1 \exp(ik_1x) + b_1 \exp(-ik_1x), \quad (7.5)$$

$$\Psi_2 = a_2 \exp(ik_2x) + b_2 \exp(-ik_2x), \quad (7.6)$$

$$\Psi_3 = a_3 \exp(ik_3x), \quad (7.7)$$

где  $a_1, b_1$  - амплитуды падающей и отраженной волн на границу I и II областей, соответственно;  $a_2, b_2$  - амплитуды падающей и отраженной волн на границе II и III областей, соответственно;  $a_3$  - амплитуда волны в III области. При этом

$$\kappa_1 = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE} \quad , \quad (7.8)$$

$$\kappa_2 = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m(E - U)} \quad , \quad (7.9)$$

$$\kappa_3 = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE} \quad (7.10)$$

6. Из (7.5) видно, что частица в I области описывается волновой функцией  $\Psi_1$ , состоящей из двух слагаемых из которых первая - это падающая на границу I и II областей волна с амплитудой  $\mathbf{a}_1$ , вторая - отраженная на этой границе волна с амплитудой  $\mathbf{v}_1$ . При прохождении частицы из I области во II поведение ее будет описываться волновой функцией  $\Psi_2$  тоже состоящей из двух слагаемых (7.6.), из которых первое - это прошедшая во II область волна с амплитудой  $\mathbf{a}_2$ , второе - отраженная на границе II и III областей волна с амплитудой  $\mathbf{v}_2$ . Прошедшая в III область волна описывается волновой функцией  $\Psi_3$  (3.7.) Ее амплитуда  $\mathbf{a}_3$ .

7. Отражение частицы и изменение ее волновой функции происходит всюду, где происходит изменение потенциала поля, в котором движется частица. Это изменение выражается не только изменением амплитуд, но и экспоненты, куда входят коэффициенты  $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3$ . В нашем случае нетрудно видеть, что коэффициенты  $\kappa_1$  и  $\kappa_3$  одинаковы ( $\kappa_1 = \kappa_3$ ), т.к. в обоих случаях  $U = 0$ .

8. Пользуясь граничными условиями (3.1) можно вычислить все амплитуды ( $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$ ), коэффициент отражения  $\mathbf{R}$  и прозрачность барьера  $\mathbf{D}$ , т.е. вероятность прохождения частицы из I области в III. Расчеты показывают, что прозрачность  $\mathbf{D}$  барьера шириной  $\mathbf{d}$

$$D \approx \exp\left(-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m(U - E)} d\right) \quad (3.11)$$

9. Из (3.11) следует, что прозрачность барьера в очень сильной степени зависит от его ширины  $\mathbf{d}$ , что легко можно доказать, отдельно вычислив фактор экспоненты для частицы массой  $\mathbf{m}$  при разность между высотой барьера и энергией электрона  $U - E = V$

$$\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m(U - E)} = 1,08 \sqrt{mV}$$

Действительно, прозрачность барьера для электрона с  $\mathbf{m} = 9,1 \cdot 10^{-31}$  кг и разностью  $U - E = V$  от 1 до 5 эВ даст следующую зависимость прозрачности  $\mathbf{D}$  от ширины барьера  $\mathbf{d}$  (таблица 6.1).

Таблица 3.1

Зависимость прозрачности от ширины потенциального барьера

Ширина барьера,		1	1,5	1,8	2	5,0
-----------------	--	---	-----	-----	---	-----

d, Å		,3			,0	
Прозрачность, D	,1	,04	0,3	0,0	0,0	5,54 · 10 <sup>-7</sup>

Из таблицы 3.1. следует, что при ширине барьера  $d = 1\text{Å}$  (порядок размера атома, межатомных расстояний в кристаллической решетке) прозрачность достигает 0,1 т.е.10%, а при  $d = 5\text{Å}$ , прозрачность ничтожно мала и составляет  $5,54 \cdot 10^{-7}$

10. Уравнение прозрачности потенциального барьера (3.11) справедливо для барьера прямоугольной формы (Рис.3.2). На самом деле форма барьера чаще всего не прямоугольная, а какой-то произвольной формы, например, такой, как указано на рис.6.3. В таких случаях прозрачность барьера можно рассчитать по формуле

$$D \approx \exp \left[ -\frac{4\pi}{h} \int_{X_1}^{X_2} \sqrt{2m(U-E)} dx \right] \quad (3.12)$$

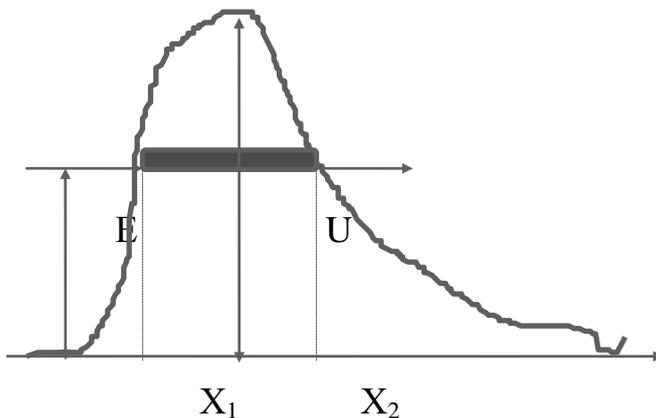


Рис.3.3 Потенциальный барьер произвольной формы

11. Из рис.3.3 и формулы прозрачности (3.12) следует, что чем больше энергия частицы  $E$ , чем ближе друг к другу пределы интегрирования  $X_1$  и  $X_2$ , тем больше прозрачность барьера, сужающегося кверху.

12. Однако самым замечательным и совершенно непонятным с точки зрения классической физики является факт прохождения частицы из I области в III область при  $E < U$ , т.е. когда энергия частицы меньше высоты потенциального барьера. С точки зрения классической физики такое совершенно невозможно. Этот очередной, несовместимый с классическими представлениями квантовомеханический эффект называется **туннельным эффектом**.

**Туннельный эффект** - это прохождение микрочастицы **сквозь** потенциальный барьер конечной ширины, когда энергия ее меньше чем высота потенциального барьера.

13. Название «туннельный» эффект было дано из представления, что частица проходит **сквозь** барьер как по туннелю, т.к. ее энергии не хватает перевалить через вершину барьера.

14. Туннельный эффект является основой для объяснения многочисленных физических и химических процессов: свойств проводников и диэлектриков, контактной разности потенциалов, холодной и горячей эмиссии электронов, явлений флюоресценции и фосфоресценции, протекания ряда химических реакций, распада атомных ядер и др.

### **3.3 ОБРАЗОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН В КРИСТАЛЛАХ**

1. Подавляющее большинство материалов, применяемых в машиностроении - это кристаллические материалы, обладающие способностью сопротивляться как сжатию, так и растяжению. В обычной практике такие материалы принято называть твердыми телами. Поэтому в дальнейшем под **твердым телом** мы будем всегда подразумевать **кристаллические материалы**, преимущественно металлы.

2. Для того, чтобы определить свойства твердого тела необходимо знать характер и величину взаимодействия всех частиц, составляющих этот материал, каковыми являются атомы, молекулы, ионы и их составляющие - ядра атомов, электроны. Поскольку в состав только  $1\text{см}^3$  материала входит  $10^{23} \dots 10^{24}$  частиц, то точное описание их взаимодействия является неразрешимой задачей не только из-за того, что нужно решить астрономически большое число уравнений, порядка  $10^{23} \dots 10^{24}$ , но и потому, что эти частицы находятся в непрерывном движении, что существенно усложняет проблему.

Однако, квантовая механика позволяет сформулировать задачу взаимодействия всех частиц, составляющих кристалл в виде уравнения Шредингера и, сделав ряд вполне приемлемых упрощений, решить проблему многоэлектронных атомов, давших весьма ценные результаты.

3. Любой атом для электронов, связанных с его ядром, является потенциальной ямой с дискретными энергетическими уровнями (Рис. 2.11, табл.2.5, 2.6. и др.)

Распределение электронов по этим уровням определяется принципом Паули. При образовании твердого тела из большого количества атомов, т.е. при кристаллизации, всегда происходит уменьшение свободной энергии. Это уменьшение происходит за счет изменений энергетических состояний атомов, составляющих кристалл. Очевидно, что наибольшие изменения происходят на внешних, т.е. валентных энергетических состояниях, тогда как внутренние энергетические состояния, заполненные электронами, практически не меняются.

4. Для того чтобы понять сущность изменения энергетического спектра атомов при образовании из них кристалла, рассмотрим следующий пример. Энергетический спектр **изолированного** атома представлен на рис.3.4. Если

два атома находятся на больших расстояниях друг от друга, то энергетические спектры **каждого** из них будет выглядеть так, как указано на рис.3.4 а.

Каждый атом представляет собой для электронов потенциальную яму с криволинейными стенками, содержащую систему энергетических уровней, а электроны атома - «запертыми» в этой потенциальной яме.

5. Если атомы начнут сближаться, то начиная с некоторого расстояния **d** между ними возникнут силы взаимодействия, которые будут проявляться в форме конкуренции двух сил: сил отталкивания между электронами сближающихся атомов и сил притяжения электронов одного атома к ядру соседнего атома. Очевидно, что кристаллизация произойдет только в том случае, если силы притяжения «победят». При этом энергия атомов понизится на величину  $\Delta E$  в связи с уменьшением свободной энергии при кристаллизации (Рис76.4 б). Если этого не произойдет, то кристалл просто не образуется.

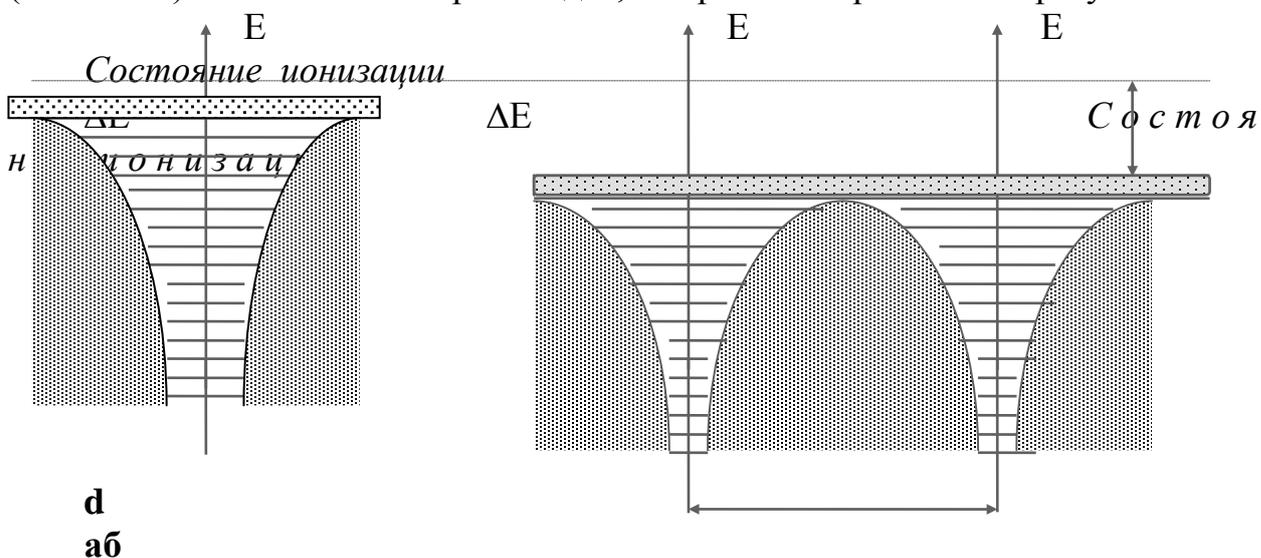


Рис.3.4 Энергетический спектр: **а** - изолированного атома, **б** – двух сближающихся атомов

6.Поскольку **каждый** атом в узле кристаллической решетки можно рассматривать как потенциальную яму, в которой «заперты» электроны, распределенные по энергетическим состояниям, то с этой точки зрения кристалл, состоящий из **N** атомов - это система периодических **N** потенциальных ям, разделенных друг от друга потенциальными барьерами. Это на рис. 3.5. схематически представлено в виде одной атомной плоскости, каковых в кристалле великое множество.

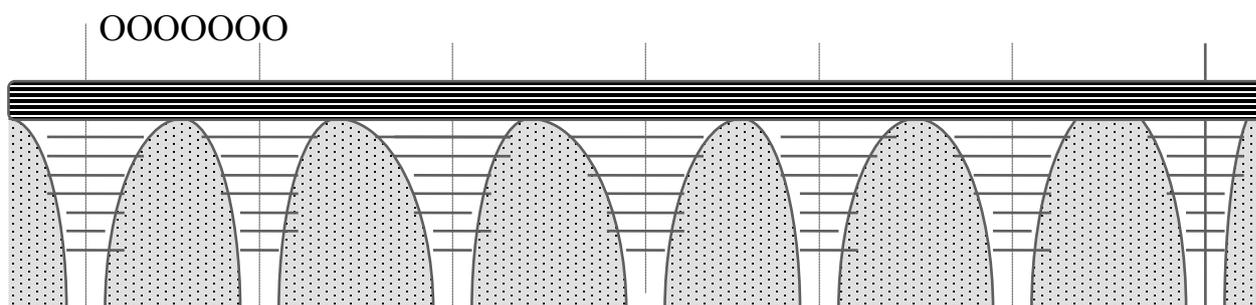




Рис.3.5 Изменение потенциальной энергии атомов в кристаллической решетке, позволяющей рассматривать кристалл как систему потенциальных ям

Прозрачность барьера определяется уравнением (3.12)

$$D \approx \exp\left[-\frac{4\pi}{h} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U-E)} dx\right], \quad (3.12)$$

поэтому вероятность обычного и туннельного перехода электрона от атома к атому достаточно велика и она обусловлена двумя причинами: понижением высоты барьера и уменьшением ширины барьера к вершине.

7. При кристаллизации происходит заметное понижение свободной энергии, т.к. кристаллизация всегда сопровождается выделением энергии. Это снижает высоту потенциального барьера в результате чего разность между высотой барьера  $U$  и полной энергией электрона в атоме  $E$  заметно убывает. Из формулы (3.12) видно, что уменьшение разности  $(U - E)$  - увеличивает прозрачность барьера.

8. Увеличению прозрачности барьера способствует и тот факт, что потенциальные барьеры к вершине имеют сужение, что приводит к увеличению туннельного эффекта для валентных электронов и уменьшению его для электронов внутренних оболочек атома.

9. Эти две причины приводят к тому, что электроны наружных оболочек атомов, составляющих кристалл, приобретают возможность перемещаться от одного узла кристаллической решетки к другому узлу. Это и есть обобществленные электроны, т.к. они не принадлежат ни одному из атомов, а находятся в непрерывном движении со скоростью, получившей название трансляционной скорости.

10. Трансляционная скорость электронов имеет порядок  $\sim 10^5$  м/с. Учитывая, что размер атома имеет порядок  $\sim 10^{-10}$  м нетрудно подсчитать время, в течение которого электрон пребывает в пределах каждого узла кристаллической решетки. Оно равно  $\Delta t = \sim 10^{-15}$  с.

11. При кристаллизации происходит не только увеличение прозрачности барьеров, приводящего в конечном счете к возрастанию туннельного эффекта, но и качественное изменение энергетических уровней электронов в атомах. Это утверждение основано на соотношении неопределенности Гейзенберга (1.2)

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

где  $\Delta t$  - время нахождения электрона в энергетическом состоянии с энергией от  $E$  до  $E \pm \Delta E$ .

Величина  $\Delta E$  определяет ширину энергетического уровня, если время пребывания электрона на нем составляет  $\Delta t$ . Для электрона, находящегося в

основном состоянии время пребывания электрона на нем может быть бесконечно большим, т.е.  $\Delta t \rightarrow \infty$ , вследствие чего по (1.2) ширина энергетического уровня  $\Delta E$  может быть сколь угодно малой,  $\Delta E \rightarrow 0$ .

12. В кристалле время пребывания электрона в пределах каждого атома составляет  $\Delta t \sim 10^{-15}$  с. Следовательно, ширина энергетического уровня для этого случая

$$\Delta E \geq \frac{\hbar}{\Delta t} = \sim 1 \text{ эВ} ,$$

т.е. энергетический уровень электрона при образовании кристалла существенно расширяется, превращаясь в систему близко расположенных энергетических уровней, получивших название зоны. Отсюда следует, что каждый энергетический уровень изолированного атома при кристаллизации расщепляется в зону, представляющую собой систему дискретных, близко расположенных друг к другу энергетических уровней.

13. Причиной расщепления энергетических уровней атомов при кристаллизации является снятие вырождения энергетических уровней. Дело в том, что когда атомы сближаются друг с другом, образуя твердое тело, взаимодействие между ними оказывает возмущающее действие, в результате чего вырожденные (совпадающие) энергетические уровни в атоме расщепляются, образуя зону (Рис.3.6.).

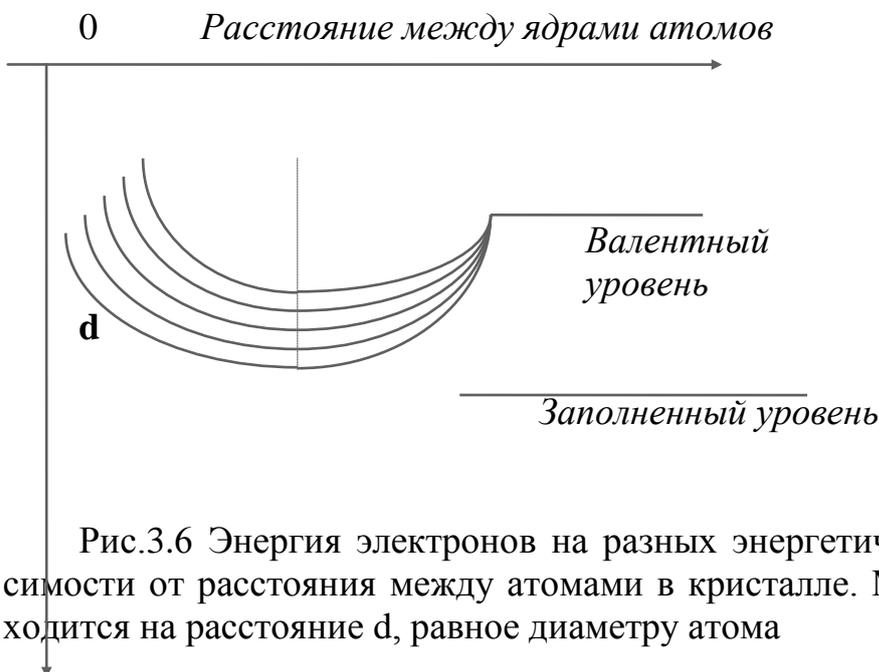


Рис.3.6 Энергия электронов на разных энергетических уровнях в зависимости от расстояния между атомами в кристалле. Минимум энергии приходится на расстояние  $d$ , равное диаметру атома

14. Энергетические зоны обладают следующими свойствами:

- При кристаллизации атомов в твердое тело энергетические уровни должны смещаться вниз из-за уменьшения свободной энергии подобно тому, как это происходит при образовании химической связи;

- Больше всего подвергаются внешнему возмущающему действию наружные, валентные энергетические уровни.

Экспериментальным подтверждением тому, что при образовании молекул и твердых тел из изолированных атомов происходит снижение свободной энергии, является наличие энергии связи в молекулах (энергия диссоциации) и энергии атомизации (разрушения) кристаллической решетки, данные о которых приведены в таблице 3.2.

15. Ширина зоны не зависит от размера кристалла, а определяется природой атомов, образующих кристалл и строением кристалла - межатомными расстояниями в нем. Отсюда ясно, что в общем случае ширина энергетической зоны в одном и том же кристалле различна в разных направлениях **a**, **b**, **c**, а для кубических кристаллов - одна и та же.

Таблица 3.2

Энергия связи в молекулах и энергия атомизации кристаллической решетки

Металл	A g	A l	C u	L i	M g
Энергия диссоциации молекулы, кДж/моль	1 68	1 89	20 1,6	1 05	30 ,2
Энергия атомизации металла, кДж/моль	2 85,6	3 26,8	84 6,7	1 59,6	14 7

16. Энергетические состояния изолированных атомов (левая часть рис.3.7) при кристаллизации расщепляется на **s**, **p**, **d**, **f** – зоны (правая часть рис.3.7), которые разделены промежутками  $\Delta E$ , получивших название запретных зон и ли энергетических щелей. В пределах каждой зоны энергетические уровни расположены близко друг к другу и поэтому электроны могут легко переходить с одного уровня на другой.

17. Запретные зоны или энергетические щели имеют значительную величину  $\Delta E$ , поэтому переход электронов из одной зоны в другую связан с преодолением значительного энергетического барьера шириной  $\Delta E$ .

18. При конденсации атомов в твердое тело электроны занимают наименее свободные энергетические уровни в соответствии с принципом Паули. Поэтому некоторые зоны окажутся полностью заполненными (**s**-зона), некоторые полупустыми (**p**-зона), а некоторые полностью пустыми (**d**-зона).

19. Полузаполненная зона (**p**-зона) называется валентной. Она характеризуется тем, что электроны из нижней заполненной части могут под внеш-

ним воздействием, например, нагрева, легко перейти на пустые уровни, оставаясь в пределах той же зоны.

20. Однако, если внешнее воздействие достаточно велико, то электроны **p**-зоны могут преодолеть энергетическую щель  $\Delta E$  и перейти в следующую **d**-зону, где имеются свободные энергетические уровни.

21. Поскольку переход из заполненной части зоны в незаполненную связан с энергетическими затратами, то эти зоны называются зонами возбуждения или зонами проводимости.

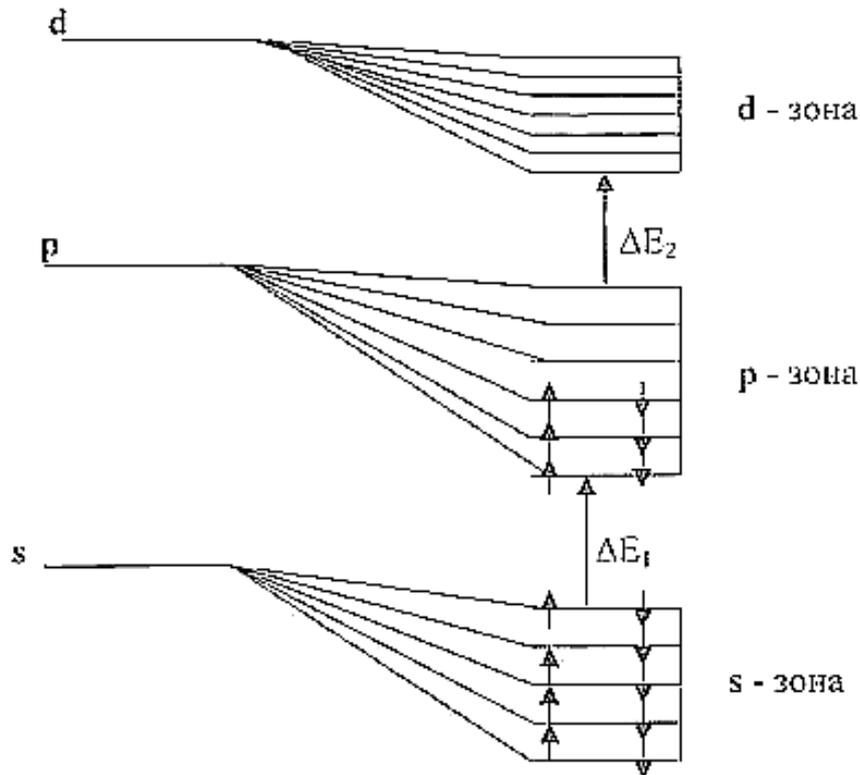


Рис. 3.7 Схема расщепления энергетических состояний изолированных атомов в зоны при переходе в конденсированное состояние

### 3.4 ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА ЭЛЕКТРОНА

1. Перекрывание волновых функции атомов в кристалле, приводящее к возникновению энергетических зон, проявляется в наибольшей степени у электронов внешних оболочек атома. В результате этого появляются коллективизированные электроны, не связанные с определенными атомами решетки. В первом приближении коллективизированные электроны можно рассматривать как свободные, движущиеся в эффективном поле потенциалов атомных остовов. Поэтому понятие «свободный электрон» - это понятие от-

носительное, т.к. он движется не абсолютно свободно, а в поле атомных остовов, т.е. ионов.

2. Рассеяние свободных электронов на потенциалах атомных остовов является очень трудной и не всегда разрешимой задачей. Эту трудность можно преодолеть, если вместо свободного электрона ввести новую квазичастицу с эффективной массой  $m^*$ , отличной от массы действительно свободного электрона.

Величина  $m^*$  определяется характером рассеяния свободных электронов на периодическом потенциале атомов решетки.

3. Формально  $m^*$  можно определить следующим образом. Запишем 2-ой закон Ньютона для электрона с массой  $m_e$ , движущегося в кристалле под действием внешней силы  $F_{вн.}$ . Очевидно, что при своем движении электрон обязательно будет сталкиваться с атомами в узлах решетки, т.е. со стороны атомных остовов на электрон будет действовать еще одна сила  $F_{ат.ост.}$ . Поэтому уравнение движения примет вид

$$m_e a = F_{вн.} + F_{ат.ост.} \quad (3.13)$$

Это уравнение можно заменить эквивалентным уравнением

$$m^* a = F_{вн.}, \quad (3.14)$$

в котором действие сил со стороны атомных остовов учитывается заменой массы свободного электрона  $m_e$  на эффективную массу  $m^*$ .

4. Эффективная масса  $m^*$  является важной характеристикой новой частицы, называемой по прежнему «электроном» и, естественно, зависит от типа кристаллической решетки, от вида потенциала атомных остовов и, вообще говоря, от энергии квазичастицы - электрона.

5. Расчеты показывают, что эффективная масса

$$m^* = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{1}{d^2 E / dk^2}, \quad (3.15)$$

где  $d^2 E / dk^2$  - вторая производная кинетической энергии по волновому вектору  $k = 2\pi/\lambda$ ,  $\lambda$ - длина волны де Бройля для электрона. Эффективная масса не определяет ни инерционных, ни гравитационных свойств. Введение этой величины дает возможность учитывать сложный характер взаимодействия электрона с кристаллической решеткой при его движении под действием силы внешнего электрического поля, пользоваться привычными формулами, определяющими состояние электрона и характеризующими его движение:

$$a = \frac{F}{m^*}, \quad (3.16)$$

$$E = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m^*} k^2, \quad (3.17)$$

$$p = m^* v = \frac{\hbar}{2\pi} k \quad (3.18)$$

### 3.5 ПРИМЕРЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН В КРИСТАЛЛАХ

1. Рассмотрим несколько примеров образования энергетических зон в кристаллах и как эти зоны заполняются электронами. Предположим, что кристалл образуется из  $N$  атомов, а каждый энергетический уровень изолированного атома имеет кратность вырождения, равное  $g$ . Напомним, что под кратностью вырождения энергетического уровня подразумевается число электронов, которые могут находиться на этом уровне с соблюдением принципа запрета Паули. Следовательно, число близко расположенных друг к другу энергетических уровней в зоне равно произведению числа атомов в кристалле на кратность вырождения, т.е.  $Ng$ . Например, состояние  $s$  расщепится на  $2N$ , состояние  $p$  - на  $6N$ , состояние  $d$  - на  $10N$ , состояние  $f$  - на  $14N$ , т.к.  $s, p, d, f$  состояниях **каждого** атома может разместиться **2, 6, 10, 14** электронов соответственно.

Уяснив это перейдем к рассмотрению конкретных примеров.

**Кристалл лития**, атомы которого имеют электронную конфигурацию  $1s^2 2s^1$ , в одноквантовом слое содержит  $2N$  электрона, а в двухквантовом слое  $N$  электронов. Следовательно, одноквантовый слой заполнен полностью, а в 2-х квантовом слое  $s$ - состояние заполнено только наполовину, т.к. по принципу Паули там может быть  $2N$  электрона. Диаграмма энергетического состояния атома лития приведена в правой стороне рис.3.8. При образовании кристалла лития происходит расширение и расщепление электронных состояний  $1s$  и  $2s$ , схема которых приведена в левой части рисунка 3.8

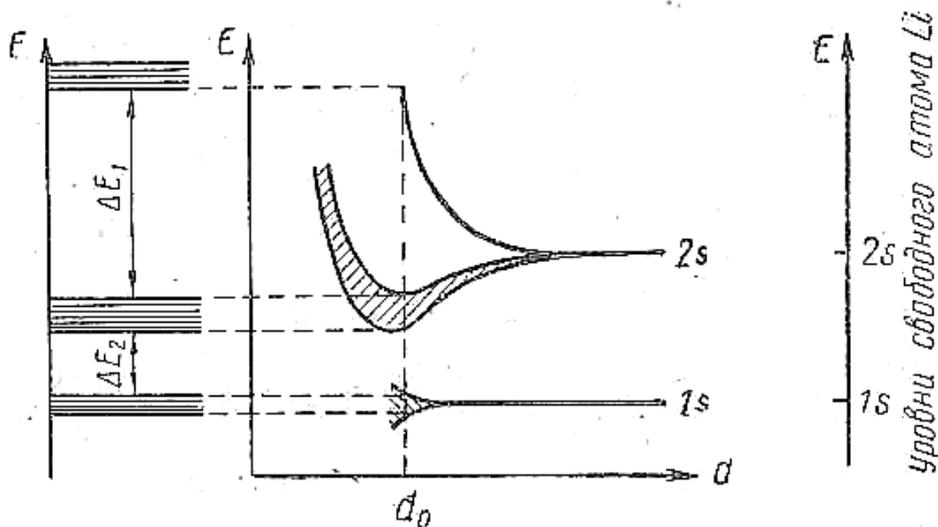


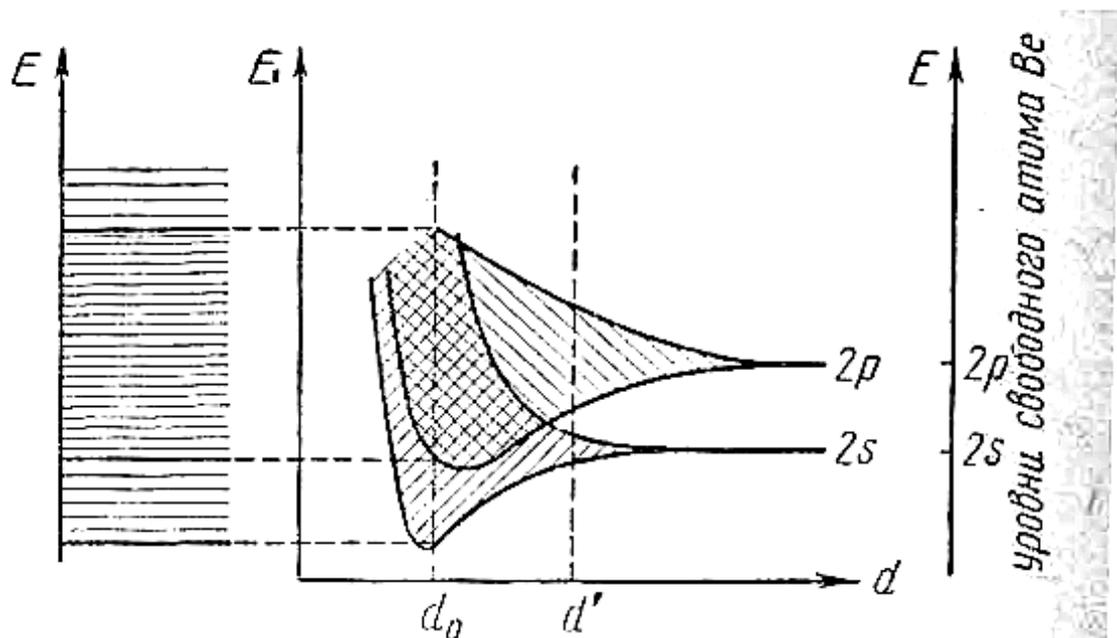
Рис.7.8 Образование энергетических зон при кристаллизации атомов лития

В зоне  $1s$  имеется  $N$  энергетических уровней, которые заполнены  $2N$  электронами, т.е. все уровни этой зоны заполнены электронами полностью. В  $2s$  зоне из  $N$  энергетических уровней, способных вместить  $2N$  электронов, заполнена только половина, а половина зоны пустая. Внешнее поле может легко изменить состояние электронов этой зоны, например, распарить спаренные спины, перевести электроны на более высокие энергетические уровни в пределах зоны  $2s$ , т.к. расстояние между уровнями в зоне невелики. Иначе говоря, электроны  $2s$  зоны обладают удобоподвижностью. Этим и объясняется то, что кристаллы лития - хорошие проводники электрического тока, тепла, обладают характерным для металлов блеском и т.д.

3. Для остальных элементов I группы таблицы Менделеева: **Na, K, Rb, Cs** механизм образования зон и заселение их электронами такая же, как у лития. Разница только в главных квантовых числах валентных уровней, которые для указанных элементов 3, 4, 5, 6 соответственно.

4. Кристалл бериллия, атомы которого имеют электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2$ , в одноквантовом слое содержит  $2N$  электронов, а в двухквантовом слое тоже  $2N$  электронов. Очевидно, что при кристаллизации бериллия обе зоны -  $1s$  и  $2s$  будут полностью заполненными, а зона  $2p$  в этом же двухквантовом слое, способная вместить  $6N$  электронов - полностью пустая. Благодаря такой структуре зон бериллий должен быть диэлектриком. Однако вследствие того, что полностью заполненная  $2s$  зона и полностью пустая зона  $2p$  расположены в **одном и том же квантовом слое**, а период решетки бериллия равен  $d_0$ , зоны  $2s$  и  $2p$  **перекрываются** и электроны из  $2s$  зоны могут легко переходить в  $2p$  зону. Этим объясняется хорошая электропроводность и теплопроводность бериллия, т.е. его металлические свойства.

5. Если бы период решетки бериллия был равен не  $d_0$ , а  $d'$  (рис.3.9.), то перекрытия зон  $2s$  и  $2p$  не было бы и бериллий не был бы металлом, не обладал бы хорошей проводимостью электричества и тепла. Аналогичная картина наблюдается при кристаллизации остальных элементов **IIА** подгруппы: **Mg, Ca, Sr, Ba**.



### 3.9 Образование энергетических зон при кристаллизации атомов бериллия путем расщепления энергетических уровней атома в зоны

6. На рис. 3.10 приведена схема образования энергетических зон углерода при кристаллизации его в алмаз. Электронная конфигурация углерода  $1s^2 2s^2 2p^2$ . При кристаллизации энергетические уровни  $2s$  и  $2p$  расщепляются на две обособленные зоны  $2s$  и  $2p$ . В  $2s$  зоне все  $N$  уровней заполнятся  $2N$  электронами, а в  $2p$  зоне, содержащей  $3N$  уровней, т.е.  $6N$  вакантных мест, заполнятся только  $2N$  места, а  $4N$  места останутся пустыми.

7. Если при кристаллизации расстояние между атомами  $d$  будет в пределах между  $d_1$  и  $d_2$ , т.е.  $d_1 < d < d_2$ , то зоны  $2s$  и  $2p$  сливаются с образованием единой зоны ( $2s + 2p$ ). В этом случае полученный материал будет проводником, т.к. из  $4N$  уровней с  $8N$  вакантными местами заполненными окажутся только  $4N$ , т.е. только половина.

Если при кристаллизации атомы углерода сблизятся до расстояний  $d_0 < d_1$ , то ранее слившиеся зоны  $2s$  и  $2p$  с  $4N$  уровнями расщепляются на две зоны с  $2N$  уровнями в каждой. В результате этого все 4 валентных электрона атома углерода располагаются в нижней зоне, а верхняя зона окажется пустой. Разрыв между этими зонами  $\Delta E$  определяет ширину запрещенной зоны, которая для алмаза равна  $5,6$  эВ. Наличие этой запрещенной зоны  $\Delta E = 5,6$  эВ делает алмаз хорошим изолятором, т.е. непроводником электрического тока и тепла.

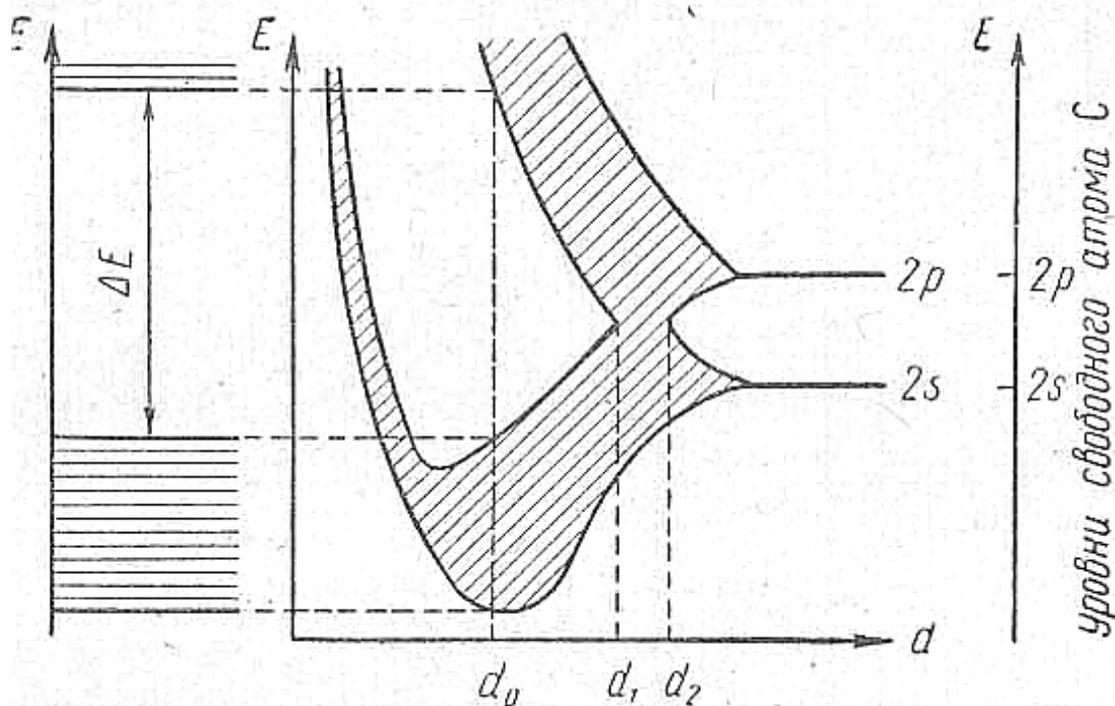


Рис.3.10 Образование энергетических зон при кристаллизации атомов углерода в алмаз

8. Аналогичная картина образования энергетических зон наблюдается в кристаллах других элементов IV группы периодической системы элементов: германия, кремния. Ширина запрещенной зоны для германия равна **0,7 эВ**, для кремния **1,1эВ**. Так как ширина запрещенной зоны для германия и кремния значительно меньше, чем у алмаза, являющегося изолятором, перечисленные элементы являются полупроводниками. Следовательно, проводники и полупроводники различаются только шириной запрещенной зоны, которая для полупроводников значительно меньше, чем для изоляторов.

9. Все вышерассмотренные примеры относятся к образованию зон и заселению их электронами для атомных (ковалентных) кристаллов. Теперь рассмотрим пример образования зон и заселения их электронами в случае ионных кристаллов. Рассмотрим образование кристалла щелочно-галлоидной соли, например, фтористого лития, состоящего из **N** атомов фтора и **N** атомов лития. Очевидно, что энергетические уровни с одинаковыми квантовыми числами для этих атомов не будут совпадать, т.к. заряды ядер лития и фтора различны

$$E_n = -\frac{2\pi^2 mZ^2 e^4}{n^2 h^2}$$

Как видно из формулы, из-за того что для лития **Z= 3**, а для фтора **Z = 9**, расположение уровней **1s, 2s, 2p** и т.д. для лития и фтора не совпадают. Для лития

$$(E_n)_{Li} = -\frac{2\pi^2 n9 e^4}{n^2 h^2} = -\frac{18\pi^2 m e^4}{n^2 h^2},$$

а для фтора

$$(E_n)_F = -\frac{2\pi^2 m81 e^4}{n^2 h^2} = -\frac{162\pi^2 m e^4}{n^2 h^2},$$

т.е. расположение одноименных уровней энергии различаются в 9 раз.

10. Это обстоятельство на рис.6.11 (без соблюдения масштаба, схематически) представлено в виде энергетических диаграмм лития (слева) и фтора (справа) с указанием числа электронов на каждом энергетическом состоянии, соответственно электронным конфигурациям лития **1s<sup>2</sup>2s<sup>1</sup>** и фтора **1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sub>5</sub>**. Очевидно, что при образовании кристалла **LiF** уровни **1s** и **2s** атома фтора расщепляются в зоны. При этом порядок заполнения электронами зон будет следующий. Зона **1s** фтора (**1sF**) заполнится **2N** электронами фтора, **2s** зона фтора - **2sF**, заполнится **2N** электронами фтора, **1s** зона лития- **1sLi** заполнится

$2N$  электронами лития,  $2p$  зона фтора -  $2pF$  заполнится  $5N$  электронами фтора. Но в  $2p$  зоне фтора -  $2pF$  может разместиться  $6N$  электронов, поэтому в этой зоне остается  $N$  вакантных мест. Далее,  $2s$  зона лития -  $2sLi$ , должна заполниться  $N$  электронами лития, но это энергетически невыгодно и неустойчиво, так как в  $2p$  зоне фтора, лежащей ниже и поэтому энергетически более выгодной, имеется  $N$  вакантных мест. Поэтому  $N$  электронов лития заселят не  $2sLi$ , а  $2pF$  зону фтора, в результате чего  $2pF$  зона фтора окажется **полностью заполненной**, а  $2sLi$  - **полностью пустой**.

Между этими зонами возникает широкая запретная зона  $\Delta E$ . Поэтому кристаллы фтористого лития непроводники электрического тока, т.е. изоляторы и плохие проводники тепла.

Аналогично рассмотренному можно легко доказать, что все щелочно-галлоидные кристаллы: **NaCl, LiCl, NaF, KBr** и т.д. являются изоляторами не только электрического тока, но и тепла.

**11. Из рассмотренных примеров вытекает роль зонной теории в предсказании свойств материалов, т.к. она позволяет заранее рассчитать и предвидеть, какими свойствами будет обладать тот или иной**

**материал, электронная конфигурация атомов которого нам известна.**

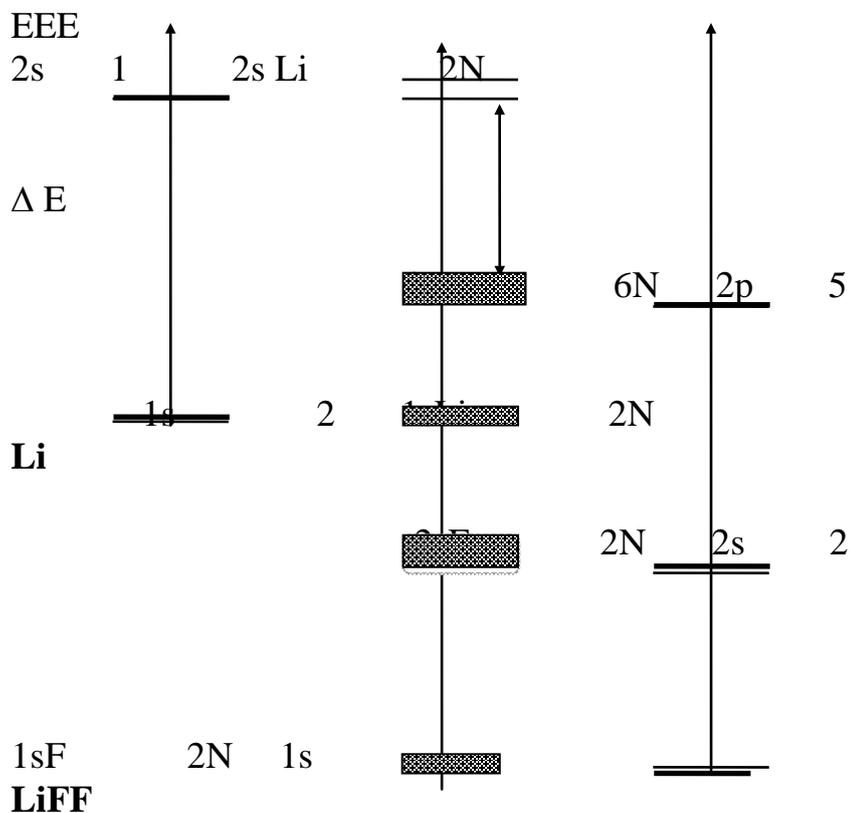


Рис. 3.11 Образование энергетических зон при кристаллизации фтористого лития

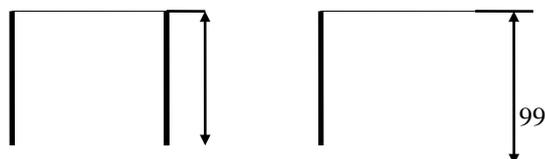
12. При установлении зонной структуры необходимо внимательно рассматривать характер взаимодействия между частицами, образующими кристалл. На первый взгляд, например, может показаться, что кристалл водорода подобен кристаллам лития, натрия, калия и др. щелочных металлов и должен быть проводящим. На самом деле водород в твердом состоянии не проводит электрического тока. Объясняется это тем, что кристалл водорода состоит из молекул водорода ( $H_2$ ), сравнительно слабо связанных между собой. Следовательно, его энергетические зоны мало отличаются от соответствующих уровней молекулы. Но в этой молекуле, как известно, энергетические уровни разделяются на две группы, энергетически далеко стоящие друг от друга. В молекуле водорода электроны размещаются на энергетических уровнях нижней группы. Соответственно в кристалле водорода оказывается целиком заполненной нижняя зона и свободной верхняя и потому водород в твердом состоянии является изолятором.

### 3.6 КЛАССИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ ПО СТРУКТУРЕ ЗОН

1. В соответствии с зонной теорией электропроводность, теплопроводность, оптические и др. свойства материалов объясняются структурой энергетических зон и характером заполнения их электронами. По этим признакам различают следующие четыре типа зонной структуры материалов: проводники, проводники с перекрытием зон, диэлектрики, полупроводники.

2. Проводники характеризуются тем, что **валентная зона заполнена электронами частично**, а от следующей зоны, расположенной выше и полностью пустой, называемой **зоной возбуждения или зоной проводимости**, разделена запрещенной зоной, именуемой **энергетической щелью  $\Delta E$**  (рис.3.12 а). Такую структуру зон имеют все металлы I группы таблицы Менделеева: литий, натрий, калий, рубидий, цезий у которых валентные уровни имеют конфигурацию  $ns^1$ , где  $n$ - главное квантовое число

3. К числу проводников относятся также и такие материалы, у которых валентная зона и зона возбуждения перекрываются (рис.3.12 б). Примером такого материала, как мы уже рассматривали, является бериллий и остальные элементы этой подгруппы: **Mg, Ca, Sr, Ba**, имеющие конфигурацию валентного состояния  $ns^2$ . Особенность этих кристаллов заключается в том, что в области перекрытия зон густота расположения энергетических уровней существенно выше, чем в не перекрытых частях зон. Это обуславливает более легкий переход электронов из основных состояний в возбужденные состояния именно в зоне перекрытия.



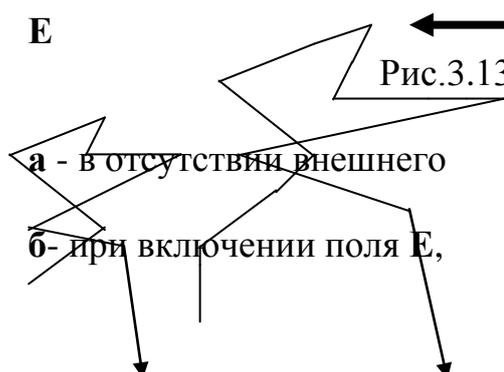


4. Твердые тела из атомов **IA** и **IIA** подгрупп таблицы Менделеева, характеризующиеся зонами типа рис.3.12 являются хорошими проводниками электрического тока по той причине, что их зоны не полностью заполнены электронами. Это хорошо видно из следующего.

5. В случае металлов **IA** подгруппы в валентной зоне, содержащей  $N$  уровней и вмещающей  $2N$  электронов, заполненными электронами оказывается только половина уровней, т.к. каждый из  $N$  атомов содержит в  $s$  состоянии только по одному электрону. Поэтому половина уровней зоны оказываются пустыми.

6. В случае металлов **IIA** подгруппы основная, или как еще называют, валентная  $s$  зона и  $p$ - зона перекрываются. Поэтому число уровней в этой двойной зоне равно  $4N$ , вмещающей  $8N$  электронов. Однако заполненными оказываются только  $N$  уровней, т.к. каждый из  $N$  атомов содержит в  $s$  состоянии по 2 электрона. Следовательно,  $3N$  уровней оказываются пустыми.

7. Электроны не полностью заполненной зоны кристалла в отсутствие внешнего электрического поля движутся хаотично. Если на кристалл воздействовать внешним электрическим полем  $E$ , то на каждый электрон будет действовать сила  $f = eE$ . По этой причине если в отсутствие внешнего электрического поля электрон за некоторое время, пройдя сложный путь (рис.3.13а) перешел бы из точки  $A$  в точку  $B$ , то при действии электрического поля  $E$  он пройдя такой же сложный путь сместится из точки  $A$  в точку  $B'$  (рис.3.13б). Результирующее его смещение в последнем случае будет больше, чем в первом ( $AB < AB'$ ). Такое хаотичное и вместе с тем направленное движение называется дрейфом, а скорость этого движения - дрейфовой скоростью.





приводящего к появлению дрейфовой скорости в нап-

8. Поскольку дрейфовое движение создается внешним электрическим полем  $E$  и оно обеспечивает направленное движение электронов, то это и есть не что иное, как электрический ток. Следовательно, электрический ток обеспечивается не простым направленным движением электронов под действием электрического поля, а сложным, дрейфовым движением.

9. Рассмотренный механизм электрического тока в проводниках не будет полным, если не дополнить его влиянием температуры на ток. Повышение температуры проводника увеличивает хаотичность движения электронов, а внешнее электрическое поле, создающее ток, наоборот, стремится упорядочить движение электронов. Таким образом, рост температуры стремится нивелировать упорядоченность движения зарядов, созданную электрическим полем. В результате противоборства этих двух факторов ( $T$  и  $E$ ) при данных значениях температуры  $T$  и напряженности внешнего поля  $E$  в проводнике установится некоторая дрейфовая скорость зарядов, т.е. стационарный электрический ток.

10. Чем выше температура, тем сильнее нивелирующее действие теплового движения, тем меньше сказывается на движении зарядов влияние внешнего поля  $E$ , т.е. тем меньше электрический ток при данном значении  $E$ .

11. Кроме теплового движения на электропроводность существенно влияют дефекты кристаллической решетки, например, примесные атомы. В чистых металлах длина свободного пробега электронов ограничена только тепловыми колебаниями решетки, нивелирующими асимметрию импульса. В металлах с большим числом примесных атомов, длина свободного пробега обратно пропорциональна концентрации примесей и слабо зависит от температуры. Электропроводность чистых металлов всегда больше, чем электропроводность сплавов, которые по существу являются металлом с примесными атомами. В подтверждение сказанного в таблице 6.3 приведены значения удельного электросопротивления  $\rho$  и температурного коэффициента сопротивления для некоторых материалов.

Таблица 3.3

Удельное электросопротивление и температурный коэффициент сопротивления чистых металлов и сплавов

Металл или сплав	Удельное электросопротивление, $\rho \cdot 10^8 \text{ ом} \cdot \text{м}$	Температурный коэффициент сопротивления, $\alpha \cdot 10^4 \text{ град}^{-1}$
Медь	1,59	42,8

Никель	6,8	62
Цинк	6,1	37
Латунь (70%Cu+30%Zn)	6,9	10
Константан(60%Cu+40%Ni)	49,0	0,4
Нейзильбер (63%Cu+22%Zn+15%N)	34,4	2,5

12. К числу материалов, не проводящих электрический ток, относятся такие, которые при кристаллизации образуют зоны, полностью заполненные электронами и полностью пустые. Как возникают такие зоны, мы видели на примере щелочно-галлоидных кристаллов, в частности фтористого лития. В этих материалах **полностью заполненная электронами зона именуется валентной или основной зоной**, а полностью пустая - **зоной возбуждения или зоной проводимости**. Зона проводимости и валентная зона разделены запретной зоной, получившей название **энергетической щели  $\Delta E$**  (рис.3.14).

13. Материал с такой структурой зон является диэлектриком. Он может стать проводником только в том случае, если электроны из валентной зоны будут переброшены в зону проводимости. Для этого электронам валентной зоны нужно извне сообщить энергию, которая была бы достаточна, чтобы преодолеть щель  $\Delta E$ . Источниками такой энергии может быть нагрев, облучение, освещение, электрическое поле и т.д.

14. У разных материалов ширина щели различна. Если ширина щели диэлектрика невелика, то такой диэлектрик называется полупроводником (рис.3.14.б). Ширина щели в полупроводниках находится в пределах от со



тых долей до 2-3 эВ. Если ширина щели превышает 2-3 эВ, то такие материалы относятся к диэлектрикам (изоляторам).

15.Свое название полупроводники получили благодаря тому, что по величине удельной электропроводности они занимают промежуточное положение между проводниками и изоляторами (диэлектриками).

16.В качестве полупроводников могут быть как неорганические, так и органические материалы, которые условно делятся на две группы: элементарные полупроводники, состоящие из атомов только одного вида и полупроводниковые соединения, состоящие из атомов двух и более видов.

17.В группу элементарных полупроводников входят 12 химических элементов, которые образуют компактную группу, расположенную в середине таблицы Менделеева (рис.3.15). Цифры в кружке справа от символа химического элемента указывают на ширину щели в электрон-вольтах в кристалле данного химического элемента. Как видно, ширина щели закономерно меняется: она возрастает в **каждом периоде** при переходе от элемента к элементу сверху вниз. Эта закономерность не является неожиданной, т.к. полупроводниковые свойства вещества определяются структурой электронной конфигурации внешних оболочек атома.

18.Вторая группа полупроводниковых материалов очень обширна и включает как неорганические, так и органические соединения. Среди них наиболее интересными и изученными являются кристаллы из двойных соединений атомов III и V групп таблицы Менделеева, обозначаемые  $A^{III}B^V$ , например, **GaAs, ZnAs, GaSb, ZnSb, AlSb** и др.Эти соединения по своей зонной структуре похожи на такие элементарные полупроводники как германий, кремний. Соединения  $A^{III}B^V$  широко применяются в настоящее время для изготовления различных полупроводниковых приборов.

19.Большие перспективы сулит использование полупроводников из органических соединений, количество которых очень велико. Это позволяет среди них выбрать материалы с необходимыми свойствами

Группы \ Периоды	II	III	IV	V	VI	VII	
2	4 Be	5 B (1.0)	6 C (5.5)	7 N	8 O		
3		13 Al	14 Si (1.1)	15 P (1.5)	16 S (2.4)	17 Cl	
4		31 Ga	32 Ge (0.7)	33 As (1.15)	34 Se (1.8)	35 Br	
5		49 In	50 Sn (0.08)	51 Sb (0.1)	52 Te (0.35)	53 J (1.36)	54 Xe
6			82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	

Рис.3.15 Расположение группы из 12 элементарных полупроводников в таблице Менделеева

20. Умение создавать искусственные соединения на основе знаний об электронных конфигурациях атомов и закономерностей формирования зон, является залогом успешного решения одной из важнейших проблем - проблем получения полупроводниковых материалов с требуемыми, т. е. наперед заданными свойствами.

21. Поскольку в современной науке и технике полупроводники получили наибольшее распространение и применение, уместно этому классу материалов уделить несколько повышенное внимание. В связи с этим рассмотрим микромеханизмы, обуславливающие особенности этих материалов.

### 3.7 СОБСТВЕННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

1. При отсутствии любых внешних воздействий при  $0^{\circ}\text{K}$  полупроводник не проводит электрического тока, т.е. все электроны находятся в валентной зоне, а вся зона проводимости – пустая (рис.3.16). При повышении температуры полупроводника электроны смогут преодолеть энергетическую щель, часто называемую энергетическим барьером, и перейти в зону проводимости, находясь в которой они станут проводниками электрического тока.

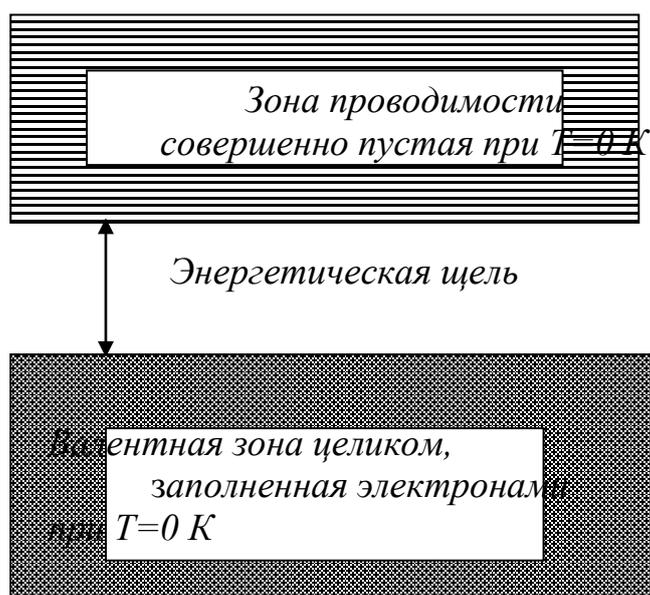


Рис.3.16 Зонная структура чистого полупроводника при абсолютном нуле температур

2. При любой температуре выше абсолютного нуля атомы (ионы) в узлах кристаллической решетки обладают средней энергией, равной  $kT$ , где  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - абсолютная температура. Электроны, в результате частого столкновения с атомами приобретают такую же энергию. Однако, в кристаллической решетке всегда существуют флуктуации энергии, в результате чего отдельные электроны могут получить энергию, превышающую  $kT$ , что позволит им преодолеть энергетическую щель  $\Delta E$  и перейти из валентной зоны в зону проводимости.

3. Число электронов  $n$ , преодолевших энергетическую щель  $\Delta E$  при температуре  $T$  и перешедшие из валентной зоны в зону проводимости по закону Больцмана возрастает следующим образом:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (3.19)$$

где  $n_0$  - концентрация электронов в валентной зоне;  $\Delta E$  - ширина запрещенной зоны;  $k$  - постоянная Больцмана;  $T$  - абсолютная температура.

При ширине запрещенной зоны  $\Delta E \sim 10^{-1} \text{эВ}$  и более, число электронов, перешедших из валентной зоны в зону проводимости при температурах, близких к комнатным, очень мала, но с ростом температуры она быстро растет.

4. При переходе электрона из валентной зоны в зону проводимости образуется **дырка**, которая ведет себя как электрон с положительным зарядом. Следовательно, переход электрона из валентной зоны в зону проводимости, одновременно создает два свободных носителя заряда: электрон - в зоне проводимости и дырку - в валентной зоне.

5. Поскольку зона проводимости является состоянием с повышенной энергией, то оно неустойчиво, вследствие чего может произойти обратный переход электрона в валентную зону, в результате чего исчезают (аннигилируют) и свободный электрон в **зоне проводимости** и дырка в **валентной зоне**.

6. Процесс аннигиляции свободных зарядов в кристалле называется **рекомбинацией**.

7. Количество электронов, возвращающихся в валентную зону из зоны проводимости, пропорционально числу свободных электронов и числу свободных дырок. Так как число свободных дырок в валентной зоне равно числу свободных электронов в зоне проводимости, то интенсивность рекомбинации свободных носителей заряда растет пропорционально **квадрату** числа свободных электронов.

8. В результате действия двух конкурирующих процессов - генерации и рекомбинации свободных зарядов - в полупроводнике устанавливается при данной температуре некоторая равновесная концентрация свободных носителей заряда.

9. Свободные носители электрического заряда, возникающие благодаря переходу электронов из валентной зоны в зону проводимости полупроводни-

ка, называются **собственными носителями**, а проводимость, обусловленная ими - **собственной проводимостью**.

### **3.8 ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ НА ЗОННУЮ СТРУКТУРУ ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

1. До сих пор мы рассматривали структуру зон кристаллов, не имеющих дефектов, т.е. идеальных кристаллов. Реальные кристаллы содержат различные дефекты, в частности, точечные дефекты в виде вакансий, междоузельных атомов, примесных атомов, вследствие чего энергетическая структура реальных кристаллов существенно отличается от энергетической структуры идеальных кристаллов.

2. Если в одном из узлов ионного кристалла отсутствует **положительный** ион, то такой пустой узел будет вести себя как **отрицательный** заряд, т.е. отталкивать электроны атомов в ближайших узлах, увеличивая их энергию. В результате этого энергетические уровни этих электронов могут быть «вытеснены» в расположенную выше запрещенную зону. Подобному «вытеснению» подвергаются не только занятые электронами энергетические уровни, но и свободные уровни. **В результате этого в запрещенной зоне возникают энергетические уровни либо занятые электронами, либо свободные от них.**

3. Отсюда ясно, что **отсутствие положительного иона в узле ионного кристалла - это отрицательная вакансия.**

4. Если в узле решетки ионного кристалла **отсутствует отрицательный ион**, то такой пустой узел будет притягивать электроны соседних узлов, уменьшая их энергию. В результате энергетические уровни этих электронов могут сместиться **из разрешенной зоны** в расположенную ниже **запрещенную зону.**

5. Отсюда ясно, что **отсутствие отрицательного иона в узле ионного кристалла - это положительная вакансия.**

6. Энергетические уровни в запрещенной зоне кристалла могут возникнуть и тогда, когда в нем имеются чужеродные (примесные) атомы. Энергетические уровни электронов в этих атомах в результате взаимодействия с атомами кристалла могут оказаться в запрещенной зоне.

7. Когда концентрация дефектов в кристалле невелика и дефекты расположены на расстояниях, значительно превышающих межатомные, прямого и туннельного перехода электронов между дефектами не происходит. Уровни остаются **локализованными** в участках расположения дефектов. Эти локальные энергетические уровни F и D на энергетической схеме изображаются пунктирными линиями в запрещенной зоне кристалла (рис.3.17).



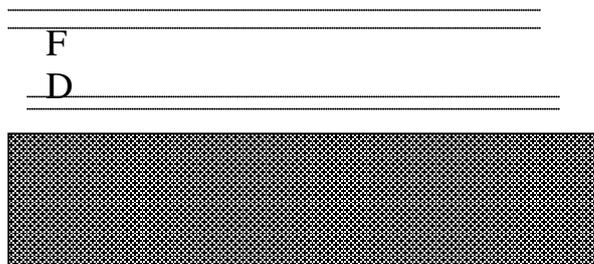


Рис.3.17 Образование локальных энергетических уровней

8. В тех случаях, когда концентрация дефектов в кристалле велика и расстояния между дефектами сравнима с межатомными расстояниями, становится возможным переход электронов между соседними дефектами и локальные уровни **расширяются в энергетические зоны**, которые могут в отдельных случаях перекрываться с разрешенными энергетическими зонами кристалла.

Рассмотрим образование локальных уровней на конкретных примерах наиболее широко применяемого полупроводника - кремния с электронной конфигурацией **валентного** слоя  $3s^2p^4$ . На рис.3.18 а представлена двумерная модель кристалла кремния, каждый атом которого связан ковалентными связями с четырьмя ближайшими соседями.

Валентные электроны кремния ( $3p^4$ ), прочно связаны с кристаллической решеткой (энергия их связи  $\approx 1,1$ эВ) и поэтому в **нормальном** состоянии они не могут участвовать в проводимости кристалла. Если в кристалле атомы кремния будут частично замещены примесными атомами элементов V группы периодической системы Менделеева (**P, As, Sb**), имеющими электронную конфигурацию валентного слоя  $np^5$ , т.е. пятиявалентными, то

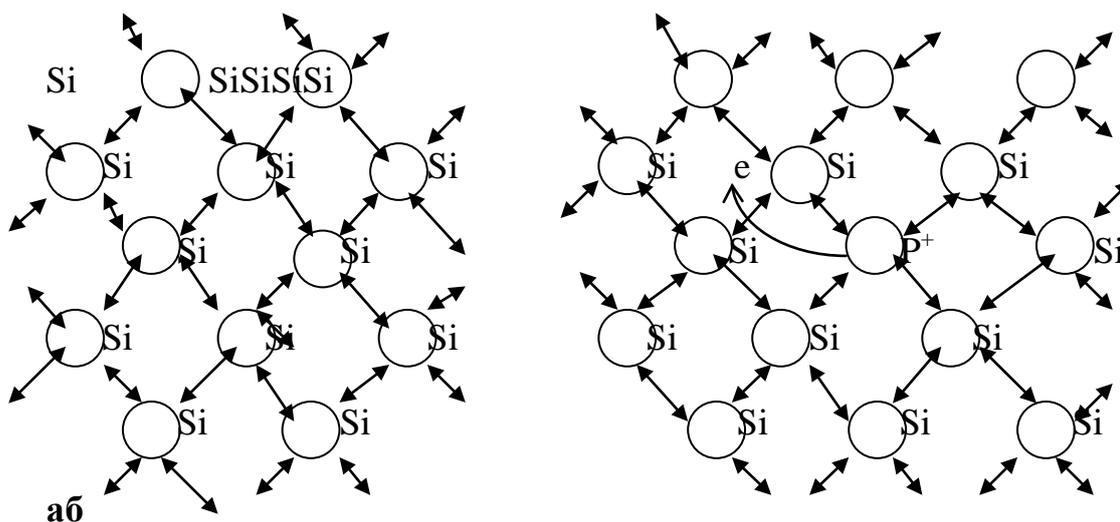


Рис.3.18 а-схема ковалентной связи в кристалле кремния; б - атом фосфора из V группы таблицы Менделеева в кристалле кремния

четыре из этих электронов заполняют валентные связи с четырьмя соседними атомами кремния, а пятый окажется «лишним» (рис.3.18 б).

9. Зона проводимости кремния является для «лишних» электронов примесных атомов областью их ионизации, вследствие чего энергетические уровни электронов примесных атомов располагаются несколько ниже дна зоны проводимости кремния (рис.3.19).

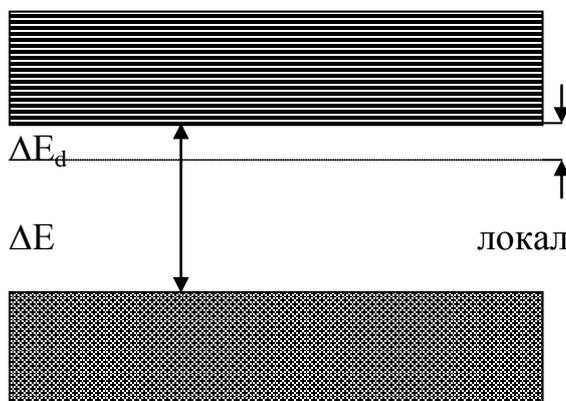


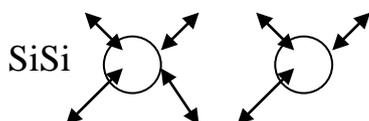
Рис.3.19 Образование донорного локального уровня у дна зоны проводимости

10. Энергия  $\Delta E_d$ , необходимая для перехода электрона с уровня примеси в зону проводимости существенно меньше энергии перехода электрона из валентной зоны кремния  $\Delta E$ . Вследствие этого при невысоких температурах концентрация электронов, поставляемых примесными атомами в зону проводимости, значительно превосходит концентрацию собственных электронов там же. Поэтому проводимость полупроводника определяется в основном электронами примесных атомов.

11. Проводимость, обеспечиваемая в основном электронами примесных атомов, называется **примесной проводимостью**, а атомы примеси, в данном случае элементы **V** группы таблицы Менделеева (**P, As, Sb**) по отношению к кремнию (а также другим атомам **IV** группы - углерод, германий), являются поставщиками электронов. Поэтому они (**P, As, Sb**) называются **донорами**.

12. Из рассмотренного вытекает, что если в кристалле имеются донорные примеси, то электропроводность кристалла обеспечивается электронами доноров.

13. Если в кристаллической решетке кремния некоторые атомы кремния замещены атомами **III** группы таблицы Менделеева, имеющих электронную конфигурацию валентного слоя  $p^3$  (**B, Ga, Zn**), то трех валентных электронов не хватает для обеспечения ковалентной связи с соседними атомами кремния (рис.3.20). Поэтому примесный атом, например, бора, для восполнения не хватающего для ковалентной связи электрона, забирает один электрон у какого-либо соседнего атома кремния. С точки зрения зонной теории атом примеси вносит в валентную зону на один электрон меньше нормального количества. Этот отсутствующий электрон проявляет себя как дырка. Следовательно, количество дырок в примесном кристалле кремния равняется числу примесных атомов.





14. Дырки образуются вблизи потолка валентной зоны, т.к. именно электроны на самых высоких уровнях валентной зоны обладают наибольшей энергией и поэтому обладают максимальной вероятностью перехода в зону проводимости с образованием дырок (рис.3.21.).

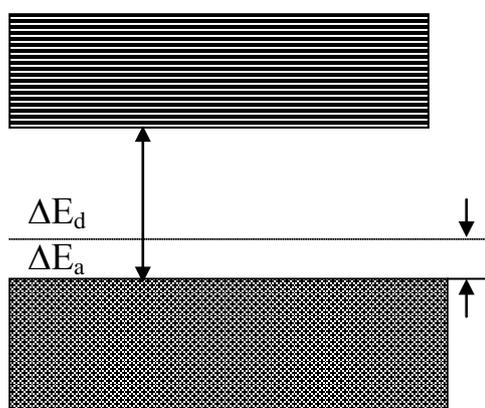


Рис.7.21 Образование акцептного локального уровня у потолка валентной зоны

15. Как мы уже знаем, дырки являются носителями электрического заряда и поэтому они так же как и электроны, обеспечивают электропроводность, которая называется **дырочной проводимостью**.

16. Атомы **III** группы таблицы Менделеева, которые в кристаллах атомов **IV** группы создают дырочную проводимость, называются **акцепторами**. Следовательно, бор по отношению к кремнию является акцептором.

17. Примесные носители электрического тока создаются не только примесными атомами, но и собственными атомами в том случае, если они попадают в междоузлие кристаллической решетки. Например, переход атома кремния в междоузлие вызывает образование двух локальных энергетических уровня: атом в междоузлии действует как донор, а пустой узел - как акцептор.

18. До сих пор мы рассматривали полупроводники первой группы, состоящих из простых химических элементов. В многочисленных полупроводниках второй группы, состоящих из соединений, акцепторная или же донорная проводимость обусловлена избыточностью к стехиометрическому составу атомов тех самых элементов, из которых построена основная решетка. Например, если полупроводник представляет собой соединения металла и металлоида (оксиды, сульфиды и т.д.), то **избыток атомов металла**, по отношению к стехиометрическому составу, создает в полупроводнике **элек-**

тронную проводимость (донорную), а избыток атомов металлоида - дырочную проводимость.

19. Если в примесный полупроводник, обладающий электронной проводимостью, ввести акцепторные примеси, то они будут захватывать электроны и уменьшать концентрацию примесных носителей заряда. То же самое произойдет, если в примесный полупроводник с дырочной проводимостью ввести донорные примеси.

20. В полупроводниках с донорной примесью удельная электропроводность вычисляется по формуле:

$$\gamma_n = q_e n u_n, \quad (3.20)$$

а в полупроводниках с акцепторной примесью - по формуле:

$$\gamma_p = q_e p u_p, \quad (3.21)$$

где  $q_e$  - заряд носителей тока,  $n$  и  $p$  - концентрация донорной и акцепторной примеси соответственно;  $u_n$  и  $u_p$  - подвижность электронов и дырок соответственно.

22. Если полупроводник одновременно содержит как донорные ( $n$  - типа), так и акцепторные ( $p$  - типа) примеси, то его зонную структуру условно можно представить в виде рис.6.22.

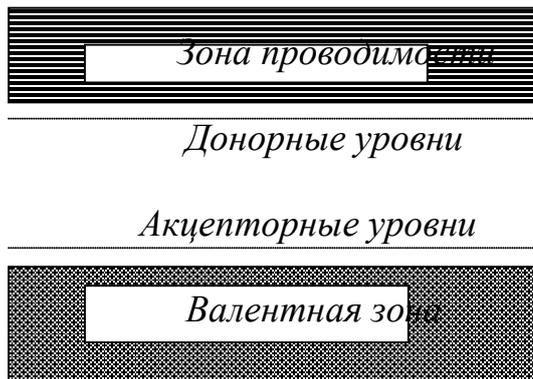


Рис.7.22 Энергетическая щель полупроводника, содержащего примесные центры как  $n$ , так и  $p$  типа

Следует отметить, что полоса запрещенных энергии (ширина щели) имеет ширину порядка 1эВ, тогда как примесные центры обладают энергией связи порядка 0,01 эВ, что составляет около 1% ширины запрещенной зоны.

### 3.9 КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛЕ. ЭНЕРГИЯ ФЕРМИ

1. Многие свойства металлов: электрические, оптические, тепловые, не могут быть объяснены с точки зрения классической физики. Например, сверхпроводимость, фотоэффект, с точки зрения классической физики вообще невозможны, а применение классической статистики к решению тепловых свойств, в частности, к температурной зависимости теплоемкости, дают неправильные результаты.

2. Эти факты являются следствием того, что классическая физика рассматривает свободные электроны в металлах как классические частицы, а их совокупность – электронный газ – как классический идеальный газ, где энергия каждого электрона  $E$  определяется соотношением

$$E = 3/2 kT, \quad (3.22)$$

где  $k = 1,380 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура. Из этой классической зависимости видно, что при абсолютном нуле ( $T = 0$  К) энергия всех электронов должна равняться нулю

3. Подход к решению этой проблемы с точки зрения квантовой механики показал, что свободные электроны в металле нельзя рассматривать как классический идеальный газ, так как электроны, которые являются фермионами и подчиняются принципу Паули, могут в энергетических уровнях зоны занимать только строго определенные состояния, а именно, на каждом энергетическом уровне может быть не более двух электронов (рис.3.22).

Отсюда ясно, что при квантовомеханическом подходе энергия электронного газа при  $T = 0$  К не может равняться нулю, а распределение будет такое, что ниже некоторого условного уровня все энергетические состояния заняты, а выше – пустые. Это распределение электронов, полученное на основе квантовых представлений, получило название статистики Ферми – Дирака. В основе этой статистики лежат следующие главные принципы:

- все электроны – тождественны (неразличимы);
- состояние электронов определяется четырьмя квантовыми числами, а изменение состояния – изменением хотя одного из них;
- в системе не может быть более одного электрона в данном квантовом состоянии.

4. Свободное движение электронов в металлах объясняется изменением волновой функции, возникающей при сближении изолированных атомов. При этом возникает значительное перекрытие волновых функций (Рис.3.23), что порождает определенную вероятность того, что электрон может переходить от одного атома к другому. Чем больше степень перекрытия, тем больше вероятность миграции электрона от атома к атому. Это обстоятельство позволяет рассматривать электроны как принадлежащие всему коллективу атомов кристалла, то есть коллективизированными.

Волновые функции электронов расположенных ниже валентной оболочки, сильнее локализованы вблизи ядра, чем волновые функции валентных электронов, поэтому степень перекрытия этих функций значительно меньше. Следовательно, внутренние электроны не участвуют заметным образом в процессах перехода от атома к атому.

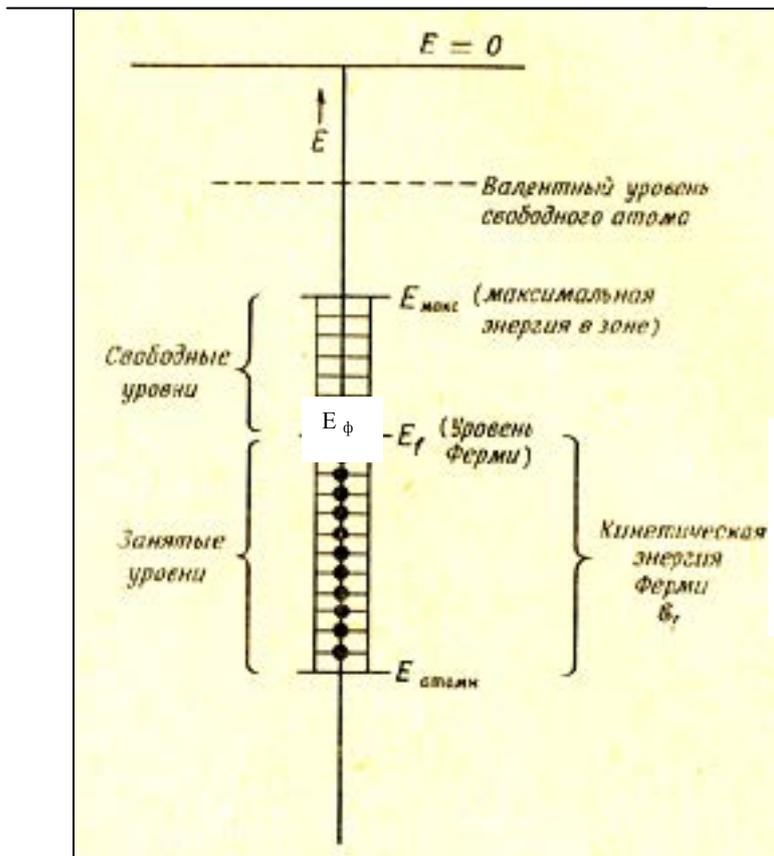


Рис. 7.22 Схема энергетических уровней частично заполненной зоны

5. Из рассмотренного механизма миграции электронов следуют две особенности: волновые функции при наличии перекрытия (Рис.3.23) локализованы вблизи ядер и в основном похожи на волновые функции изолированных атомов.

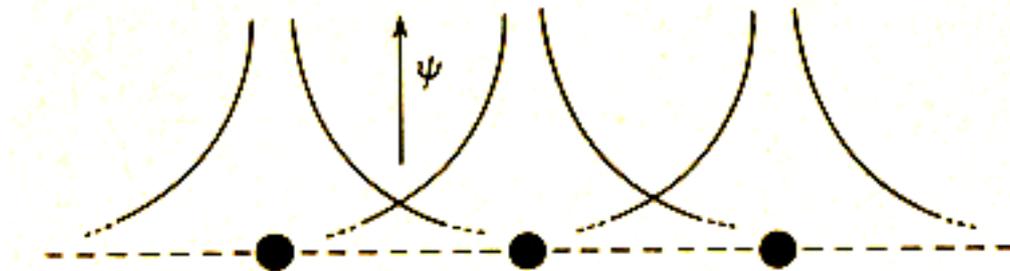


Рис. 3.23 Перекрытие волновых функции ближайших соседних атомов в твердом теле

Поэтому энергия электронов в твердом теле незначительно отличается от энергии электронов в изолированных атомах. Однако вследствие перекрытия волновых функций в кристалле происходит переход электронов от атома к атому. Этому процессу соответствует трансляционный импульс и трансляционная энергия, которые добавляются к импульсу и энергии электронов изолированных атомов. Поэтому полная энергия электрона является суммой этих двух энергий:

$$E_{\text{полн}} = E_{\text{ат}} + E_{\text{тр}} , \quad (3.23)$$

где  $E_{ат}$  – энергия электрона на атомной орбите;  $E_{тр}$  – кинетическая энергия перехода электрона от атома к атому.

6. Следует отметить, что  $E_{ат}$  не равняется соответствующему энергетическому уровню электрона в свободном атоме, так как волновые функции электронов в атомах твердого тела искажены по сравнению с функциями свободных атомов. В общем случае  $E_{ат}$  меньше энергии электрона в свободном атоме хотя бы по тому, что при образовании твердого тела атомы притягиваются друг к другу.

3. На рисунке 6.22 приведены схематически важнейшие характеристики энергетического спектра электронов. Состояние  $E_{ат}$  является наименьшим, так как энергия  $E_{тр}$  всегда положительна. Уровни электронов, обладающих трансляционной энергией, расположены выше  $E_{ат}$ . Эти энергии соответствуют занятым состояниям. Энергия электронов с наивысшей скоростью трансляционного движения называется энергией Ферми  $E_{ф}$ . Следовательно, энергия Ферми – это значение энергии, ниже которой все состояния системы частиц, подчиняющихся статистике Ферми – Дирака, при абсолютном нуле температуры ( $E = 0$  К), заняты. Существование энергии Ферми – следствие принципа Паули.

8. Выше энергии Ферми  $E_{ф}$  существует область возможных состояний, соответствующих трансляционному движению вплоть до некоторого наивысшего уровня с энергией  $E_{макс}$ , называемого потолком энергетической зоны.

9. В металлах энергия Ферми  $E_{ф}$  является отрицательной величиной (Рис 7 22) Трансляционная часть этой энергии, обозначенная через  $\epsilon_{ф}$  – положительная величина, поскольку она отсчитывается от дна зоны  $E_{ат}$ .  $\epsilon_{ф}$  – называется трансляционной или кинетической энергией Ферми. Часто между  $E_{ат}$  и  $\epsilon_{ф}$  не делают разницы., но такое различие полезно при обсуждении свойств как металлов, так и полупроводников.

10. В классической электронной теории считалось, что при абсолютном нуле температур и в отсутствие других внешних возбуждений энергия всех свободных электронов равна нулю, т.е. все они находятся в одинаковом состоянии. Квантовая статистика отрицает возможность такого состояния электронов. При указанных условиях свободные электроны находятся в различных состояниях и заполняют дискретные энергетические уровни разрешенной зоны, начиная с самого нижнего ( нулевого ) вплоть до некоторого уровня, энергия которого определяется распределением энергетических уровней внутри данной зоны и заполнением этих уровней электронами.

11. Заполнение уровней электронами задается функцией Ферми:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_{ф}}{kT}} + 1}, \quad (3.24)$$

*которая определяет вероятность заполнения электроном энергетического уровня с энергией  $E$  в условиях термодинамического равновесия электронов в системе.*

Поскольку понятие энергии Ферми  $E_f$  (уровень Ферми) имеет важное значение, выясним его физический смысл, рассматривая функцию Ферми при различных температурах.

12. Если температура металла стремится к абсолютному нулю ( $T \rightarrow 0 \text{ K}$ ), то для  $E > E_f$  функция  $f(E) \rightarrow 0$ .

13. Для  $E < E_f$  функция  $f(E) \rightarrow 1$ , то есть уровни, расположенные выше уровня Ферми, не заняты электронами (вероятность заполнения электронами равна нулю), уровни, расположенные ниже уровня Ферми, обязательно заняты электронами (вероятность заполнения электронами равна единице).

14. На рис. 3.24 изображен график функции  $f(E)$  при  $T = 0 \text{ K}$ . Из рисунка видно, что все уровни с энергиями, меньшими энергии Ферми, заполнены электронами, а все уровни, с энергиями, большими энергии Ферми, вакантны. Отсюда следует, что энергия Ферми  $E_f$  – это максимальное значение энергии, которое может иметь электрон в металле при  $0 \text{ K}$ .

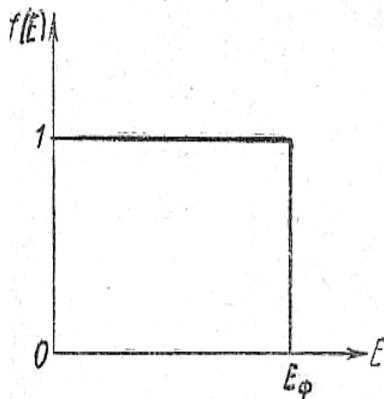


Рис. 3.24 График функции Ферми при  $T = 0 \text{ K}$

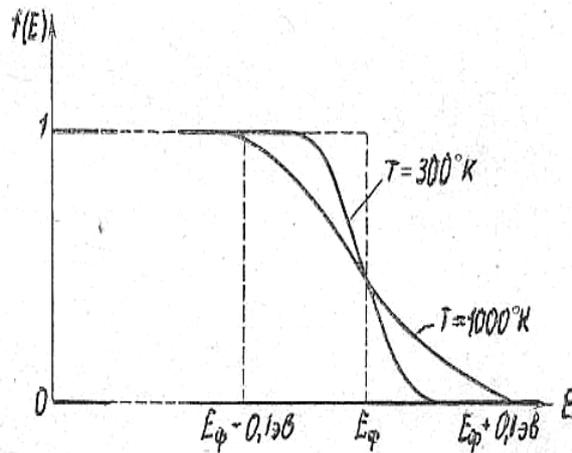


Рис. 3.25 График функции Ферми для двух разных температур

Иначе говоря,  $E_f$  – это энергия, соответствующая наивысшему энергетическому уровню, занятому электроном в металле при  $0 \text{ K}$ .

15. Если  $E = E_f$ , то  $f(E) = 1/2$

16. Если  $E > E_f$ , то  $f(E) < 1/2$

17. Если  $E < E_f$ , то  $f(E) > 1/2$

18. Следовательно, при  $T > 0 \text{ K}$  уровни, расположенные ниже уровня Ферми, заполнены с большей вероятностью, чем уровни, расположенные выше его.

При этом вероятность заполнения уровня тем меньше, чем выше уровня Ферми расположен данный уровень, и вероятность заполнения уровня тем больше, чем ниже уровня Ферми расположен данный уровень.

19. При температуре выше  $0 \text{ K}$  функция Ферми практически равна единице для уровней, расположенных на несколько  $\text{кТ}$  ниже уровня Ферми, и равна нулю для уровней, расположенных на несколько  $\text{кТ}$  выше уровня Ферми.

20. На рисунке 6.25 изображен график функции Ферми для двух температур. Очевидно, что чем выше температура, тем энергетически шире переходный участок от  $f(E) = 1$  до  $f(E) = 0$ .

21. Протяженность графика по оси абсцисс зависит от величины  $E_f$ , которая составляет в металлах несколько электронвольт. Область же  $f(E)$  от 1 до 0 занимает участок в несколько сотых долей электронвольта. (при  $T = 300\text{K}$   $kT \sim 2,6 \cdot 10^{-2}$  эВ, при  $T = 1000\text{K}$ ,  $kT \sim 9 \cdot 10^{-2}$  эВ), поэтому на рисунке 6.25 изображены только начальная и конечная части графика

22. Получение представления о распределении электронов проводимости в металлах позволяет объяснить их поведение при изменении температуры. Так как уже при абсолютном нуле в энергетической зоне металла заняты все уровни вплоть до уровня с энергией несколько электронвольт, а энергии тепловых колебаний кристаллической решетки составляет величину несколько сотых долей электронвольта, то при повышении температуры металла только незначительная часть электронов может, получив дополнительную энергию от тепловых колебаний решетки, перейти на более высокие энергетические уровни. Это могут сделать электроны, расположенные на уровнях, отстоящих от ближайших свободных уровней на величину  $kT$ , т.е. электроны с энергиями, меньшими энергии  $E_f$ , на величину порядка  $kT$ . Таким образом, влияние температуры на распределение электронов в металле сведется к изменению энергии электронов, расположенных на энергетических уровнях вблизи уровня Ферми.

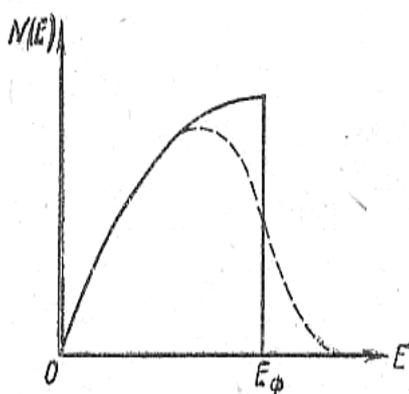


Рис.3. 26 Графическое изображение распределения электронов по энергиям при  $T = 0\text{K}$

(сплошная линия)

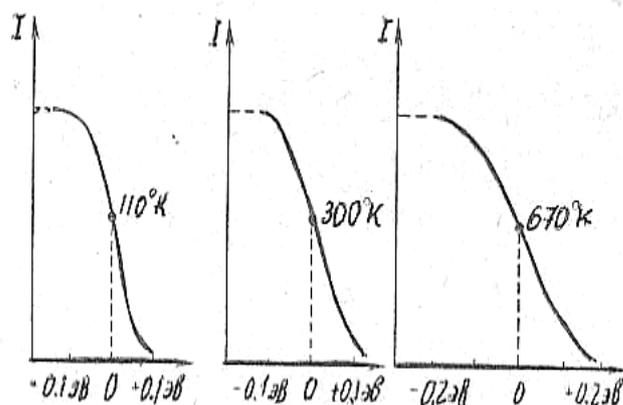


Рис. 3.27 Расширение края спектральной полосы магния при повышении температуры

На рис. 3.26 графически изображено распределение электронов по энергиям при абсолютном нуле (сплошная линия) и при температуре  $T > 0\text{K}$  (пунктирная линия). Изменение распределения электронов вблизи уровня Ферми можно наблюдать с помощью рентгеновских спектров. На рис. 6.27 изображено расширение края спектральной полосы магния при повышении температуры. Положение уровня Ферми на рисунке соответствует середине каждой из этих кривых. Из рис. 3.27 видно, что при повышении температуры в металле часть электронов, получив энергию от тепловых

колебаний решетки, перешла с уровней, расположенных ниже уровня Ферми, на уровни выше его, что повлекло за собой излучение фотонов с энергиями, большими максимальной энергии фотонов при более низких температурах.

23. Отсюда ясно, что свойства электронного газа в металле принципиально отличаются от свойств классического идеального газа. Электронный газ в металле называют вырожденным газом. Основным признаком вырождения газа является независимость энергии его частиц от температуры. Электронный газ в металле остается вырожденным до тех пор, пока любой из электронов не сможет обмениваться энергией с кристаллической решеткой, а это в свою очередь возможно лишь тогда, когда средняя энергия тепловых колебаний решетки  $kT$  станет не меньше энергии Ферми  $E_f$ , то есть

$$kT \geq E_f$$

#### 24. Температура

$$T_f = E_f/k, \quad (3.25)$$

ниже которой газ переходит из невырожденного состояния в вырожденное, называется температурой вырождения или температурой Ферми. В таблице 6.4 приведены значения температуры Ферми для ряда металлов. Из таблицы видно, что электронный газ в металлах при всех практически возможных температурах находится в вырожденном состоянии.

Таблица 3.4

Энергия и температура Ферми для некоторых металлов

Металл	$E_f, \text{эВ}$	$T_f, \text{°K}$	Металл	$E_f, \text{эВ}$	$T_f, \text{°K}$
Cs	1,53	18000	Ag	5,5	64000
K	2,14	24000	Al	11,9	138000
Na	3,12	37000	Be	14,6	169000
Li	4,72	55000			

25. При строгом рассмотрении можно показать, что энергия Ферми и средняя энергия электронов в металле с ростом температуры изменяются. В частности, энергия Ферми с повышением температуры уменьшается, а средняя энергия электронов возрастает. Но эти изменения при обычных температурах весьма невелики. Например, при повышении температуры серебра от 0 до 1000K энергия Ферми в нем уменьшается на 0,2%. По этой причине эти изменения часто не принимают во внимание.

Уменьшение энергии Ферми при повышении температуры можно объяснить тем, что при температуре  $T > 0\text{K}$  часть электронов, расположенных на энергетических уровнях, ниже уровня Ферми, перешла на более высокие уровни, оставив прежние уровни вакантными. Вакантные уровни могут быть заполнены электронами нижележащих уровней и т.д. В результате при по-

вышении температуры энергетический уровень, вероятность заполнения которого равна половине (уровень Ферми), опускается.

## **4. КОНФИГУРАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ВЕЩЕСТВА В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ**

### **4.1 РОЛЬ СТРУКТУРЫ В ПРОБЛЕМЕ ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА МАТЕРИАЛОВ**

1. Разработка научных основ создания материалов с наперед заданными свойствами не может быть решена без изучения взаимосвязи состава, структуры и свойств материалов. Именно в аспекте изучения взаимосвязи «состав-структура - свойства» в 20-х годах XX века появилась новая наука – металловедение, научной основой которой стала металлофизика, а главным объектом изучения - металлы и сплавы преимущественно на основе железа.

2. К середине XX века появляется тенденция относительного снижения потребления сталей и повышение потребления других материалов - пластмасс, композитов, керамики и др. Поэтому рамки металловедения оказались узкими для развития науки о материалах. В связи с этим появился новый термин - «материаловедение», который означал появление новой науки о материалах, где металловедение стало составной частью материаловедения.

3. Появление материаловедения означает не только расширение использования в технике различных классов материалов, но и появление качественно новой проблемы, которой не было в металловедении, а именно, целенаправленного синтеза материалов под которым подразумевается получение материала с наперед заданными свойствами. Эта идея схематически приведена на рис.8.1, из которой очевидно, что с рождением материаловедения произошел качественно новый подход к изучению взаимосвязи состав - структура - свойства.

4. Новизна подхода к изучению взаимосвязи состав - структура - свойства заключается в том, что по заданному комплексу свойств материала требуется предопределить его химический и фазовый состав, методы получения, режимы обработки и т.д., т.е. «выдать» всю информацию, которая необходима для его воспроизведения. А это есть не что иное, как технология получения материала с наперед заданными свойствами. Поэтому на первый план выдвигается проблема установления связи «свойства - технология». Эту функциональную связь обозначим через  $\Phi$ .

5. Проблема целенаправленного синтеза материалов может быть решена, если установлены фундаментальные связи двух типов:

- связь свойств со структурой ( $F$ ).
- связь структуры с технологией ( $\Omega$ ).

При таком подходе становится ясным, что структура является тем параметром, через который выражается требуемая связь свойство-технология ( $\Phi$ )

Методы

Каменный век

118

Зарождение металловедения (физико-химический анализ, метод корреляции, интерполяция, экстраполяция)

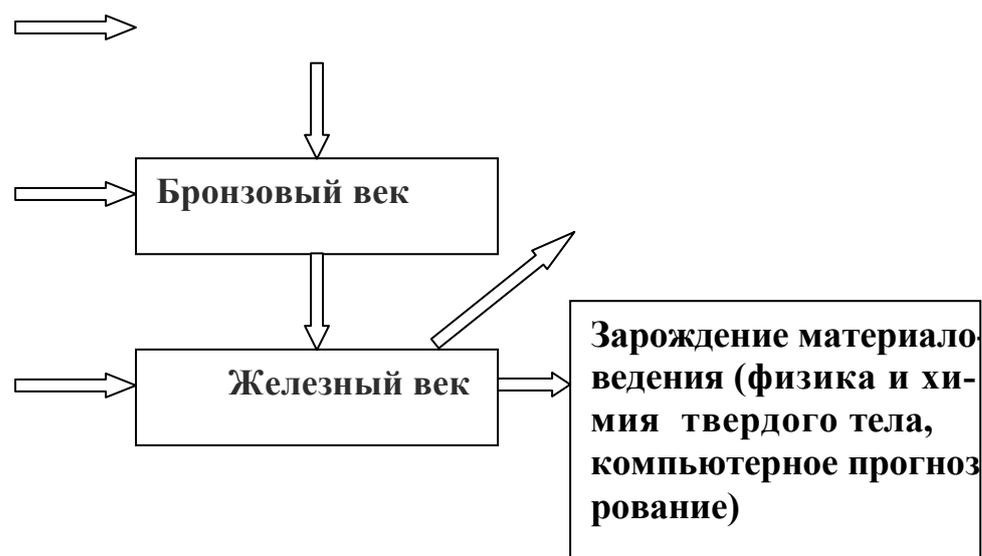


Рис.4 .1 Схема развития материаловедения

).

6. Установлением связи свойств со структурой (**F**) занимается физика твердого тела, а установление связи структуры с технологией (**Ω**) - в основном квантовая химия. При таком подходе появляется возможность на основе физики и квантовой химии твердого тела производить прямое прогнозирование физико-химических свойств для конкретных веществ.

7. В связи с вышеизложенным понятие структура приобретает одно из первостепенных значений и поэтому ей необходимо уделить особое внимание. При внимательном рассмотрении оказывается, что понятие структура обладает многоступенчатостью, которая сложилась в следующей последовательности: макроструктура, микроструктура, атомная структура, кристаллическая структура, электронная структура (рис.4.2).

8. Примечательно, что каждая из этих ступеней структуры может изучаться обособленно от других структур. Например, макроструктура изучается чаще невооруженным глазом или же при небольшом увеличении (до 30 раз), что часто позволяет приближенно судить о качестве материала, определить условия предшествующей обработки, влияющей на сплошность и особенности строения после литья, сварки, резания, обработки давлением и т.д. Изучение макроструктуры не позволяет определить все особенности строения материала и поэтому оно является предварительным методом исследования.

Микроструктура изучается с помощью микроскопии с целью установления размеров зерен, их границ, характера распределения, особенностей доменов и др.

В случае атомной структуры изучаются точечные дефекты, дислокации, а в случае кристаллической структуры - размеры и форма элементарных ячеек и, наконец, электронная структура изучает распределение электронов по энергетическим состояниям.

9. Все эти типы структур, несмотря на возможность их обособленного изучения, тесно связаны друг с другом и могут быть правильно осмыслены и поняты только на основе более глубокой структуры. Например, макроструктура может быть понята на основе микроструктуры, микроструктура - на основе атомной структуры, атомная структура - на основе электронной структуры.

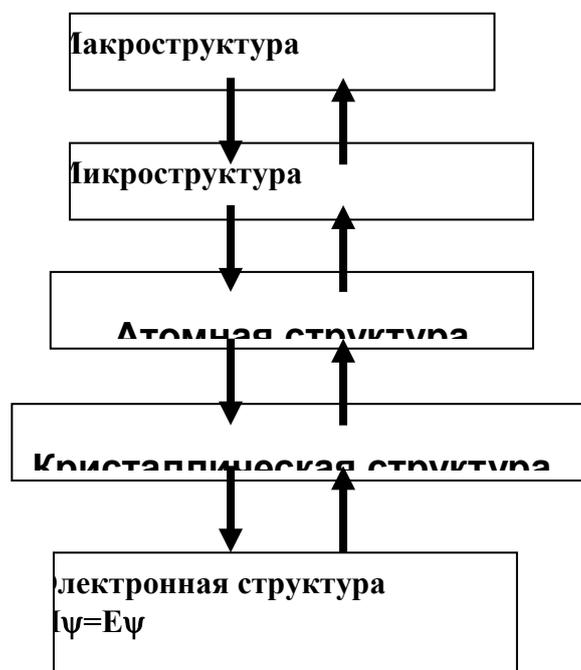


Рис.8.2 Этажи структуры в материаловедении

10. В этой многоступенчатой последовательности структур на сегодняшнем уровне развития науки электронная структура является конечной, так как она не может быть понята на основе какой-то более глубокой структуры, а выводится из фундаментальных законов микромира, которые описываются уравнением Шредингера. Следовательно, электронная структура является той фундаментальной основой, на которой базируется вся многоступенчатая система структур. Отсюда однозначно вытекает, что главная задача материаловедения - получение материалов с наперед заданными требуемыми свойствами, т. е. проблема прогнозируемого синтеза материалов - может быть решена только на основе особенностей электронной структуры.

11. К сожалению уравнение Шредингера, описывающее основной закон микромира, как и основное уравнение классической механики, имеет точное решение только для случая задачи двух тел, т.е. только для случая атома водорода, состоящего из одного ядра и одного электрона. Как и в случае классической физики, задача трех и более тел, т. е. начиная с атома гелия и далее, точного решения уравнения Шредингера получить невозможно. Несмотря на это, приближенные решения уравнения Шредингера, типа Гайтлера -

Лондона, дают весьма ценный материал для понимания проблемы электронной структуры многоэлектронных атомов, а также многоатомных молекул, составляющих основу любого материала.

12. На сегодняшний день сложность и некоторая противоречивость теории электронных состояний связана с тем, что она в основном базируется на «трех китах»: физике твердого тела, квантовой химии твердого тела и зарождающегося электронного материаловедения. Каждая из них перед электронной теорией ставила и решала свои «узковедомственные» задачи, акцентируя внимание на тех аспектах электронной подсистемы, учет которых в наибольшей степени способствовал достижению поставленной цели. Так, физика твердого тела строила свою теорию исходя из того, что материал состоит из атомных ядер и электронов. Квантовая химия - из того, что он состоит из молекул. Материаловедение - из того, что он состоит из атомов. Все эти подходы правильны и правомерны. Все они базируются на квантовой механике, но в результате этого сложилась ситуация, аналогичная описанию слона тремя слепыми, каждый из которых определяет животное по тем частям тела, которые он ощупывает.

Отсюда ясно, что для получения правильного представления о «слоне», усилия должны быть направлены на взаимодействие этих трех направлений, к согласованию их точек зрения на структуру электронной подсистемы материалов.

13. Теорией, пытающейся объединить в одно русло имеющиеся результаты - физики твердого тела и квантовой химии твердого тела является разработанная Г. В. Самсоновым и его учениками конфигурационная модель электронной структуры.

#### ***4.2 ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ АТОМАРНЫМ И КОНДЕНСИРОВАННЫМ СОСТОЯНИЯМИ ВЕЩЕСТВА***

1. Чтобы получить целостное представление об электронных состояниях в конденсированных системах, необходимо привести в соответствие две противоречивые концепции - зонную и атомную, т. е. создать качественно новую теорию, сочетающую в себе достоинства обеих концепций, но без их недостатков. На этой основе зародились идеи различных конфигурационных моделей вещества.

2. Идея конфигурационных моделей начала развиваться учеными разных стран, например, в США - Энгелем и Брюэром, в СССР - академиком Каз ССР Корсунским М.И. и Генкиным Я.Е., член - кор. АН УССР Г. В. Самсоновым. Все эти идеи о конфигурационных моделях развивались на разных теоретических уровнях, охватывали различные диапазоны. В частности, идеи Энгеля и Брюэра были сосредоточены только на **s** и **p** - электронах, а Корсунского, Генкина и Самсонова - на **s**, **p**, **d**, **f** - электронах т. е. они практически охватывали все состояния электронов в атомах.

3. Конфигурационная модель Корсунского - Генкина получила название КЛЮ соответственно идее о том, что при переходе атомов из изолированного состояния в конденсированное, электроны переходных металлов разделяются на три группы: коллективизированные, локально - связующие и остовные (КЛЮ).

4. Количественное распределение электронов по различным группам базируется на понижении их энергии при указанном распределении электронов за счет образования более выгодных межатомных связей. Это определенным образом сказывается на форме рентгеновских полос:

- наиболее высокоэнергетическая часть полосы заполнена коллективизированными электронами с характерной для них формой спектра, близкой к параболе;

- средняя область энергий принадлежит локально- связующим состояниям;

- область наиболее низких энергий в полосе отражается дисперсионной кривой, происходящей от остовных электронов (рис. 8.3), где  $E_0$  - уровень Ферми металла;  $E_1$  - «дно» зоны коллективизированных электронов;  $E_2, E_3$  - энергии локализованных и остовных состояний;  $E_4$  - энергии более глубоких электронных оболочек.

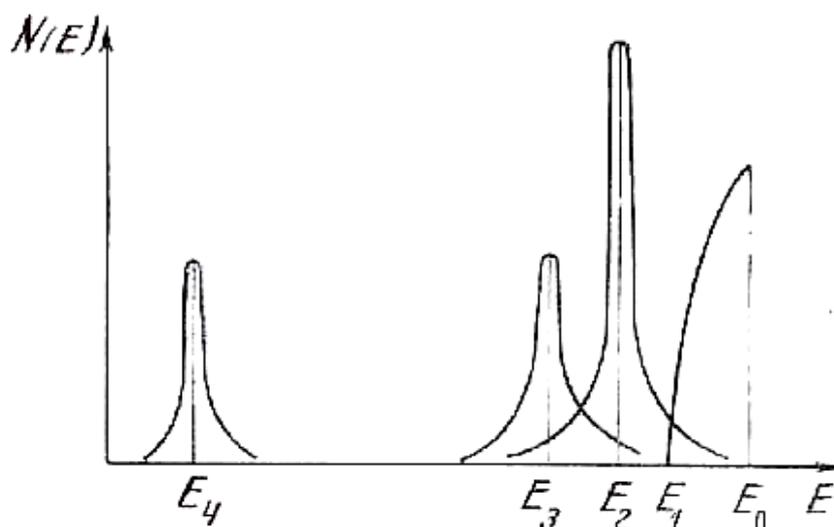


Рис. 4.3 Структура энергетического спектра **4d** - металлов согласно модели КЛЮ.

Полученное авторами в модели КЛЮ распределение электронов по состояниям в **d** - металлах приведена в таблице 8 .1.

Таблица 4.1

Распределение электронов в металлах по состояниям в модели КЛЮ

Металл	Коллективизированные	Локально-связующие	Остовные
--------	----------------------	--------------------	----------

Zr(ос)	1,4	2,6	0
Zr(P)	0,7	3,3	0
Nb	1,2	3,8	0
Mo	1,2	4,0	0,8

5. Кроме вышеперечисленных есть и другие конфигурационные модели вещества, однако, наиболее плодотворной и хорошо развитой среди них оказалась конфигурационная модель вещества (КМВ), разработанная в институте проблем материаловедения АН УССР Г.В. Самсоновым и его учениками. Главными достоинствами КМВ является то, что она наиболее широко и доступно объясняет основные свойства вещества в конденсированном состоянии, хорошо сочетает в себе достоинства зонной и атомной теорий, дает возможность предсказать структуру и свойства некоторых материалов, т. е. дает возможность предвидеть пути прогнозирования. При этом следует отметить, что КМВ является временной моделью, которая нуждается в дальнейшем совершенствовании и развитии.

6. В основу КМВ легли следующие основные положения:

- при образовании конденсированного состояния вещества из изолированных атомов происходит разделение валентных электронов этих атомов на локализованные и коллективизированные группы;
- локализованная часть валентных электронов в твердом теле перераспределяется в спектр конфигураций;
- наиболее стабильным конфигурациям в спектре соответствуют свободные, полузаполненные и полностью заполненные конфигурации;
- энергетическая устойчивость электронных конфигураций, в том числе стабильных, является функцией главного квантового числа валентных электронов, из которых образованы эти конфигурации.

Каждая из этих положений имеет свое экспериментальное подтверждение.

7. Подтверждением существования коллективизированных и локализованных групп электронов в конденсированном состоянии являются:

- теория магнитных свойств и термодинамика магнетизма, построенные на основе теории локализованных состояний, которые достигли значительных успехов не только в объяснении, но и предсказании закономерностей изменения магнитных свойств с температурой;

- все предложенные механизмы обменного взаимодействия в ферромагнетиках также связаны с существованием локализованных магнитных моментов;

- у переходных металлов первой половины периодов наряду с металлической компонентой связи существует значительная доля ковалентной составляющей, которая обусловлена существованием локализованных электронов, обладающих схемой заполнения Хунда, в отличие от коллективизированных электронов, спины которых спарены у каждого узла решетки.

8. Тот факт, что локализованные электроны перераспределяются в спектр конфигураций свидетельствует о том, что не только межатомные, но и внутриатомные взаимодействия электронов в значительной степени определяют свойства тел в конденсированном состоянии. Это позволяет подойти к исследованию связи между закономерностями, характерными для изолированных атомов, к закономерностям, соответствующими конденсированному состоянию этих элементов, т. е. восстанавливает генетическую связь между элементами в изолированном и конденсированном состояниях.

9. Убедительным подтверждением существования в кристаллах наиболее устойчивых конфигураций  $s^2, sp^3, s^2 p^6, d^0, d^5, d^{10}, f^0, f^7, f^{14}$  являются как результаты теоретического аспекта, так и опытов по определению **I-V** ионизационных потенциалов с возрастанием атомного номера (рис. 2.14, 2.15).

10. Факт существования указанных стабильных электронных конфигураций, заполнение электронных состояний внутри атома в соответствии с правилом Хунда, свидетельствует о наличии значительных внутриатомных взаимодействий между электронами. Очевидно, что с переходом атомов из изолированных состояний в конденсированное, это взаимодействие не исчезает, хотя может претерпеть некоторые изменения. Иначе говоря, внутриатомные взаимодействия электронов не могут быть сведены к нулю при переходе атомов из изолированного состояния к конденсированному состоянию.

11. Из результатов определения ионизационных потенциалов **I-V** (рис. 2.15) видно, что с возрастанием главного квантового числа ионизационные потенциалы для валентных **d**- электронов изолированных атомов повышается, в то время как для **sp**-электронов - снижаются. Подобные выводы следуют для конфигурации в твердом теле по энергии связи, в расчете на один связывающий электрон в зависимости от орбитального и главного квантового числа электронов (таблица 4.2).

Таблица 4.2

Энергия связи в расчете на один связывающий электрон

Главное квантовое число	$E_{sp}, \text{кДж/моль}$	$E_d, \text{кДж/моль}$
1	335	-
2	167	-
3	84	109
4	67	126

5	63	151
---	----	-----

12. При конденсации изолированных атомов в твердое тело, внешние, далекие от стабильных подоболочек электроны не сохраняются, например, состояние  $s^2p^2$ , характерное для изолированного атома в процессе конденсации за счет  $s \rightarrow p$  возбуждения легко превращается в конфигурацию  $sp^3$  конденсированной фазы.

13. Переходы  $s \rightarrow p$  легче всего реализуются, если в спектре состояний  $s^2p^0, s^2p^1, s^2p^2, s^2p^3, s^2p^4, s^2p^5, s^2p^6$  доминируют наиболее энергетически устойчивые стабильные конфигурации. Атомы с внешними подоболочками  $s^2p^1, s^2p^2$  стремятся за счет  $s \rightarrow p$  переходов и обмена электронами приобрести квазиустойчивую электронную конфигурацию  $sp^3$ .

14. Элементы, изолированные атомы которых имеют конфигурацию валентных состояний  $s^2p^3$  (азот, фосфор), в процессе конденсации в твердое тело за счет  $s \rightarrow p$  переходов по схеме  $s^2p^3 \rightarrow s^1p^4 \rightarrow s^1p^3 + p$  приобретают конфигурацию либо  $sp^3$  со слабо связанным  $p$ -электроном, либо за счет трех дополнительных электронов по схеме  $s^2p^3 + 3p \rightarrow s^2p^6$  приобретают устойчивую конфигурацию  $s^2p^6$ .

15. Если изолированные атомы имеют конфигурацию валентных состояний  $s^2p^4, s^2p^5$ , то в процессе конденсации в кристаллическое состояние наиболее вероятным вариантом перехода в устойчивое состояние является приобретение ими дополнительных электронов с образованием конфигурации  $s^2p^6$ .

### **8.3 КОНФИГУРАЦИОННАЯ ЛОКАЛИЗАЦИЯ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ**

1. Из вышеизложенного однозначно вытекает, что при конденсации изолированных атомов в результате возмущающего действия наружных электронных оболочек происходит перераспределение электронных состояний, возникновение новых электронных конфигураций. Таким образом, точка зрения конфигурационной локализации валентных электронов позволяет достаточно просто и с единых позиций интерпретировать особенности и разнообразие свойств веществ в конденсированном состоянии.

2. Основой модели конфигурационной локализации валентных электронов (КЛВЭ) является то, что в процессе формирования жидкости или твердого тела, т.е. в процессе конденсации вещества из изолированных атомов, определенная доля электронов локализуется в атомных сферах тех или иных сортов атомов, тогда как оставшиеся электроны оказываются коллективизированными, т.е. блуждающими между атомами по всему объему жидкости или кристалла.

3. При этом сохраняются различия в атомной симметрии волновых функций электронов, т.е. речь идет об  $s, p, d$  и  $f$ -электронах, имея ввиду сохранение генезиса электронных орбиталей в конденсированной фазе отно-

сительно электронных состояний в свободном атоме.

4. В силу квантовомеханического принципа идентичности атомных сфер, занимающих эквивалентные в отношении точечной симметрии узлы кристаллической решетки, в качестве количественной меры электронов, заселяющих атомные сферы, можно рассматривать статистический вес мгновенных электронных объединений с одной и той же симметрией волновой функции.

Например, если в какой-то момент времени в  $i$ -той атомной сфере присутствует  $n$ -электронов  $d$ - симметрии, то в  $j, k, \dots$  и. т. д. атомных сферах в тот же момент времени будет  $m, q, r \dots$  и. т. д. электронов той же симметрии, где числа  $n, m, q, r \dots$  имеют ряд целочисленных значений от 0 до предельного числа электронов с данной симметрией волновой функции в изолированном атоме, т. е. для  $s$ -состояния -2, для  $p$  - 6, для  $d$ -10, для  $f$ -14 электронов.

В следующее мгновение распределение числа электронов изменится таким образом, что общее число электронов данной симметрии остается неизменным.

5. Отношение числа атомных сфер  $N_A$ , каждая из которых занята  $n, m, q, r \dots$  электронами к общему числу эквивалентных атомных сфер  $N_0$ , называется статистическим весом атомной электронной конфигурации  $P$ .

$$P = \frac{N_A}{N_0} 100\%. \quad (8.1)$$

Иначе говоря, статистический вес – это число различных квантовых состояний с данной энергией, т.е. кратность вырождения состояния.

6. Информация о доле коллективизированных электронов и статистических весах конфигураций спектра, соответствующих минимуму свободной энергии, является достаточным условием для получения сведений о его свойствах.

7. Модель КЛВЭ, как и любая квантово-механическая модель, рассматривает только вероятностное распределение электронов в конденсированной фазе и при этом постулируется энергетическая неравноценность электронных конфигураций, локализованных в атомных сферах.

8. Наиболее энергетически стабильными, а следовательно, обладающими максимальным временем жизни, считаются конфигурации, характеризующиеся числами  $n, m, o, r$ , кратными 1 для  $s$ -электронов, 3 - для  $p$  - электронов, 5 для  $d$ - электронов, 7 -для  $f$ - электронов. При этом 0 рассматривается как целое число. Этот постулат основан на решении квантовомеханической задачи о сферической симметрии полной волновой функции и минимальной свободной энергии рассматриваемых конфигураций.

9. В модели КЛВЭ эти электронные конфигурации рассматриваются как наиболее стабильные, образующие дискретный набор конфигураций:  $s^0, s^1, s^2; p^0, p^3, p^6; d^0, d^5, d^{10}; f^0, f^7, f^{14}$ , -на фоне электронных конфигураций непрерывного промежуточного спектра, отвечающего всем иным возмож-

ным числам  $n, m, q, \dots$

10. Эти стабильные электронные конфигурации в модели КЛВЭ рассматриваются как валентосвязующие, причем, максимальные возможности для образования химической связи, т. е. антипараллельной корреляции спинов, обеспечивают конфигурации типа  $s^1, p^3, d^5, f^7$ , располагающие наибольшим числом полузаполненных для изолированного атома фазового пространства, что соответствует известному принципу максимальной мультиплетности Хунда.

11. При этом  $s^1$  - состояния, располагающие всего двумя ячейками фазового пространства (по принципу Паули в  $s$ -состоянии не может быть более двух электронов) и имеющие наивысшую в свободном атоме энергию, могут дать лишь небольшой вклад в межатомное сцепление.

12. Состояния  $f$ -симметрии, напротив, обладают очень низкой энергией. Они сильно связаны с ядром своего атома и заэкранированы электронами выше расположенных электронных состояний. Поэтому за исключением особых случаев  $f$ - электроны не принимают непосредственного участия в химической связи, но вследствие возможности  $d \rightarrow f$ -переходов могут влиять на распределение  $d$ -электронов.

13. В результате вышесказанного наибольший вклад в организацию химической связи дают  $p^3$  и  $d^5$  конфигурации.

14. Все остальные, отличные от стабильных электронных конфигураций, то есть конфигурации промежуточного спектра, являются нестабильными. Они находятся в состоянии непрерывного обмена с коллективизированными электронами и по существу мало отличаются от них по энергии.

15. Электроны промежуточных конфигураций не дают вклад в прочность межатомного сцепления, но дают вклад в электронную теплопроводность, электропроводность, теплопроводность и др.

16. Количественный расчет статистического веса атомных стабильных конфигураций (СВАСК) для  $d$ -конфигураций приводит к следующим результатам: если количество локализованных электронов на один атом удовлетворяет условию

$$0 \leq q \leq 5,$$

то в атоме переходного металла существуют две стабильные конфигурации:  $d^0, d^5$ , для которых СВАСК соответственно равен:

$$P_0 = \frac{5-q}{5} 100\%, \quad (8.2)$$

$$P_5 = \frac{q}{5} 100\%. \quad (8.3)$$

17. Если количество локализованных электронов удовлетворяют условию:

$$5 \leq q \leq 10,$$

то в атоме переходного металла существует тоже две стабильные конфигурации, для которых СВАСК соответственно равен:

$$P_5 = \frac{10-q}{5} 100\%, \quad (8.4)$$

$$P_{10} = \frac{q-5}{5} 100\%. \quad (8.5.)$$

18. Результаты вычислений СВАСК для  $d^0$ ,  $d^5$ ,  $d^{10}$ -конфигураций в случае

$$0 \leq q \leq 5,$$

по формулам (8.2) и (8.3) приведены в таблице 8.3.

19. Для скандия ( $p^6 s^2 d^1$ ), имеющего всего один  $d$ -электрон, весьма высока вероятность перехода в  $d^0$ -состояние путем «выталкивания»  $d$ -электрона и маловероятно образование  $d^5$ -состояния, а образование  $d^{10}$  состояния вообще исключается. Поэтому у скандия возможны два состояния  $d^0$  и  $d^5$ , но с существенно разной вероятностью, 84 и 16 % соответственно.

Статистические веса стабильных  $d^0$ ,  $d^5$ ,  $d^{10}$  - конфигураций переходных металлов

Атомный номер	Элемент	СВАСК,		
		$d^0$	$d^5$	$d^{10}$
21	Sc	84	16	0
22	Ti	57	43	0
23	V	37	63	0
24	Cr	27	73	0
26	Fe	0	46	54
27	Co	0	18	82
28	Ni	0	2	98
39	Y	78	22	0
40	Zr	48	52	0
41	Nb	24	76	0
42	Mo	16	84	0
71	La	77	23	0
72	Hf	45	55	0
73	Ta	19	81	0
74	W	4	96	0

20. Для титана ( $p^6s^2d^2$ ) СВАСК  $d^0$  более высок, чем у  $d^5$ , а вероятности их более близки, чем у скандия, 57 и 43% соответственно.

21. По мере приближения к подболочке  $d^5$  изолированных атомов у ванадия ( $p^6s^2d^3$ ) заметно превалирует вероятность состояния  $d^5$  - 63%, тогда как для  $d^0$  вероятность составляет всего 37%.

22. У хрома тенденция к заполнению  $d$ -конфигурации настолько возрастает, что вместо конфигурации  $p^6s^2d^4$  хром приобретает конфигурацию  $p^6s^1d^5$ , а СВАСК  $d^5$  - состояния достигает 73%. Существенно отметить, что при этом СВАСК  $d^{10}$ -конфигурации остается равной нулю, а  $d^0$  составляет всего 27%.

23. У атомов группы железа (Fe, Co, Ni) СВАСК  $d^0$  конфигурации обращается в 0. Начиная с железа ( $p^6s^2d^6$ ) появляется тенденция превалирования СВАСК  $d^{10}$  конфигурации -54%, при СВАСК  $d^5$  конфигурации -46%. При переходе от железа к кобальту ( $p^6s^2d^7$ ) и никелю ( $p^6s^2d^8$ ) СВАСК  $d^{10}$  конфигураций неуклонно растет, достигая для никеля 98%, а  $d^5$ -падает до 2%.

24. Для переходных  $4d$  и  $5d$ - металлов картина изменения СВАСК  $d^0$ ,  $d^5$ ,  $d^{10}$  достаточно наглядно иллюстрирует закономерность изменения СВАСК переходных металлов, а именно, у всех переходных металлов в первой половине периода СВАСК  $d^0$ -конфигурации от максимального значения понижается к середине периода, а  $d^5$ -конфигураций наоборот, растет, при нулевом СВАСК  $d^{10}$ -конфигураций. СВАСК для второй половины периода всех переходных металлов меняется также, как для описанного выше  $3d$ -металлов.

## 8.4 СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ КОНФИГУРАЦИЙ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ

1. Как известно, выполнение правила Хунда обусловлено существованием значительных внутренних обменных сил в изолированных атомах. По оценочным данным энергия обменного взаимодействия в реальных

**d**-металлах равна 0,6 эВ на каждую пару электронов, находящихся в состоянии (*l, m*) и (*l, m'*). При наличии в **d**-подоболочке 5 электронов, энергия их хундовской стабилизации составляет около 3 эВ и мало отличается от соответствующих величин для двухзарядных электронов (таблица 8.4).

2. Ширина **d**-зоны переходных металлов находится в пределах 1,6 эВ. Отсюда ясно, что внутриатомные взаимодействия имеют довольно значительную величину по сравнению с межатомными и они должны сохранить свое влияние при переходе от изолированного состояния к конденсированному. Поэтому корректный учет внутриатомных обменных сил является важной предпосылкой для дальнейшего уточнения картины электронного строения вещества в конденсированном состоянии.

Таблица 8.4

Энергетическое расстояние между основным и первым возбужденными уровнями для двух и трех зарядных ионов переходных металлов

Ко нфигу-	$d^2$	$d^3$	$d^4$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$
Ти ио	$Ti^{2+}$	$V^{2+}$	$Cr^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Fe^{2+}$	Co	$Ni^{2+}$
$E_0, \text{эВ}$	-	1,8	2,4	3,8	3,4	1,	1,7
Ти ио	$V^3$	$Cr^{3+}$	$Mn^{3+}$	$Fe^{3+}$	$Co^{3+}$	$Ni^3$	$Cu^{3+}$
-	1,5	2,2	3,3	4,4	3,4	-	-

3. Отсюда логически следует, что наличие внутри атома стабильных электронных конфигураций  $d^0$ ,  $d^5$ ,  $d^{10}$  не могут не наложить определенный отпечаток на характер структур конденсированного состояния атомов, расположенных в начале, середине и конце периодов таблицы Менделеева.

4. Поскольку  $d^0$  и  $d^{10}$  - электронные конфигурации являются сферически симметричными, то решетки, образуемые элементами, расположенными в начале и конце периодов, должны конденсироваться в решетки с наиболее высокой симметрией, что вместе со стремлением к наиболее плотной упаковке приводит к образованию гранцентрированных

кубических решеток. Такой же тип решетки характерен и для полностью заполненных или свободных конфигураций для других типов.

5. Для полузаполненных стабильных конфигураций характерен тип структуры, существование которого также можно предвидеть на основании конфигурационной модели, поскольку он связан с максимальной величиной спина в подобной конфигурации. Наибольшего понижения энергии системы будет в том случае, когда конфигурации, обладающие антипараллельными спинами располагаются на более близких расстояниях, чем конфигурации с параллельными спинами.

Именно для ОЦК структуры можно выделить две подрешетки атомов с различными направлениями спинов, так что спины соседних атомов всегда будут антипараллельны (рис.8.4).

Такой возможности не представляет ГЦК структура. Она характерна для конфигурации с нулевым спином, поскольку в ней два ближайших к одному атому соседа не могут быть ближайшими соседями между собой, т. е. она характеризуется более высокой энергией по сравнению с ОЦК конфигурацией с ненулевым спином.

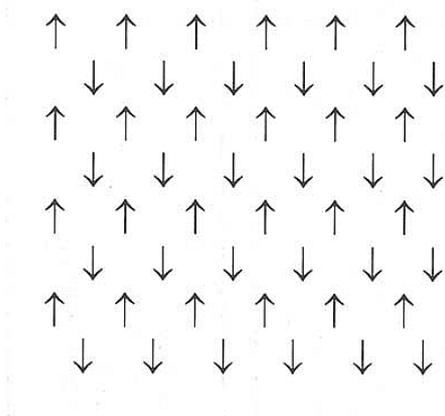


Рис.4.4 Две подрешетки атомов с различными направлениями спинов

6. В процессе перехода атомов из изолированного состояния в конденсированное, наблюдается обмен валентными электронами. Для приближенной оценки атомной стабильности конфигураций используется величина:

$$E_i' = \frac{\partial E_{cp}}{\partial n_i}, \quad (8.6)$$

где  $E_i'$  — «модифицированная энергия», отличающаяся от собственно одноэлектронных энергий на половину энергии кулоновского отталкивания электронов  $E_i' = E_{i+1}/2$  ( $i, j$ );  $E_{cp}$  - среднее значение энергии атома, усредненное по всем его мультиплетам или по состояниям с максимальной мультиплетностью;  $n_i$ -число электронов в  $i$ -той подоболочке, а производная взята при фиксированных числах заполнения остальных подоболочек.

7. Минимизируя среднюю энергию атома, содержащего подоболочки, между которыми возможен обмен электронами, получаем:

$$\frac{\partial E_{cp}}{\partial n} = E_i^{\downarrow} - E_j^{\downarrow} = 0,$$

(8.7)

$$E_i^{\downarrow} = E_j^{\downarrow},$$

т. е. условия устойчивости такого атома (минимальности его средней энергии), состоит в равенстве его «модифицированных энергий», конкурирующих  $i$  и  $j$  подоболочек.

8. Расчетные значения  $E_i^{\downarrow}$  спинполяризованных орбиталей  $s\uparrow, s\downarrow, d\uparrow, d\downarrow$  в состояниях  $s^2d^n$  приведены на рис. 8.5.

Ход этих кривых четко указывает на рост стабильности конфигураций от  $d^1$  до  $d^5$  соответственно понижению энергии  $E^{\downarrow}_{d\uparrow}$  заполняющегося в первом полупериоде спинполяризованного уровня  $d\uparrow$  до максимальной величины. «Модифицированная энергия» пустого уровня  $d\downarrow$  почти не изменяется.

9. Во втором полупериоде такую же нечувствительность к степени заполнения обнаруживает полностью укомплектованная спинорбиталь  $d\uparrow$ , а стабильность конфигураций и  $d^n$  должна характеризоваться параметром отрицательно поляризованной спинорбитали  $E^{\downarrow}_{d\uparrow}$ .

10. При образовании конденсированных систем определенную роль играет электроотрицательность элементов -  $\chi$ . Физический смысл ее заключается в стремлении системы к повышению статистического веса более устойчивых конфигураций путем «выталкивания» или же «захвата» электронов. Например, высокая электроположительность скандия ( $4s^2d^1$ ) связана с тенденцией «выталкивания» избыточного электрона сверхстабильной  $d^0$  - конфигурации. В то время, как у ванадия ( $4s^2d^3$ ) или никеля ( $4s^2d^8$ ) преобладает противоположное стремление-захват электронов на  $d$  - оболочку в результате чего могут реализоваться более устойчивые  $d^5$  или  $d^{10}$  конфигурации.

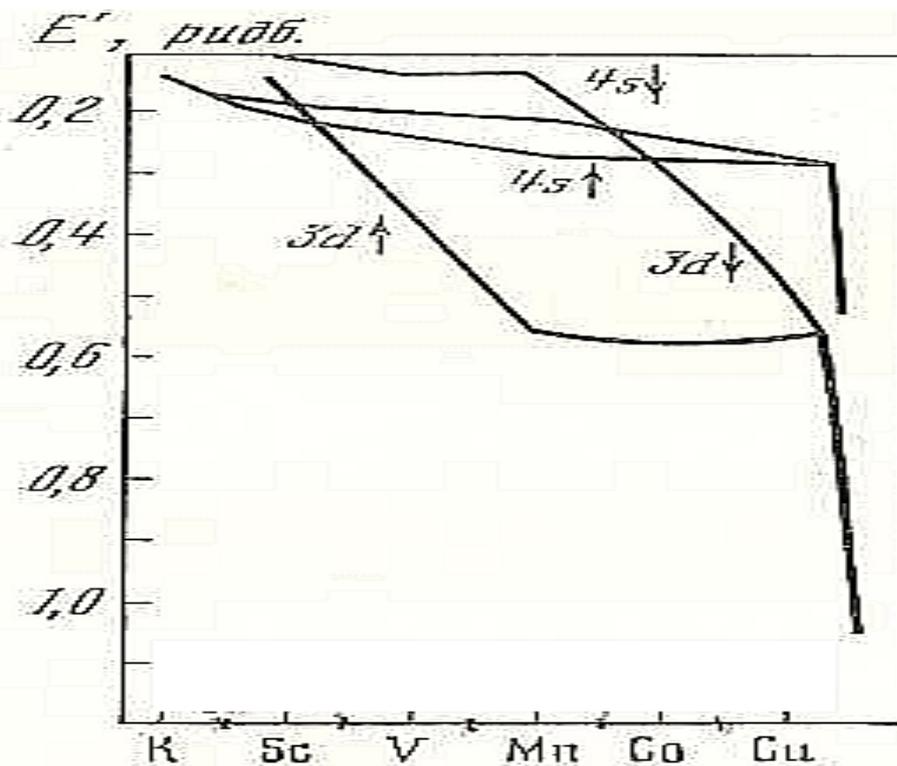


Рис.8.5 Расчетные значения  $E_i^{\uparrow, \downarrow}$  спинполяризованных орбиталей  $s^{\uparrow, \downarrow}$ ,  $d^{\uparrow, \downarrow}$  в состояниях  $s^2d^n$

11. Математически электроотрицательность для атома, обладающего более чем одной валентной подоболочкой может быть выражена формулой (8.6), а условия устойчивости конкурирующих подоболочек, выраженные в форме равенства (8.7) справедливы и для системы двух атомов (АВ) при наличии обмена электронами между их внешними подоболочками.

12. Из равновесных значений  $E_i^{\uparrow, \downarrow}$  характерных для изолированных атомов, можно установить направление переноса заряда между подоболочками  $i$  и  $j$ . В процессе обмена электронами между  $d$ -подоболочками разных атомов заряд имеет тенденцию смещаться к элементу, обладающему более стабильной  $d$ -подоболочкой, (меньшими значениями  $E_d^{\uparrow, \downarrow}$ ), поскольку условие:

$$E_i^{\uparrow, \downarrow} - E_j^{\uparrow, \downarrow} < 0 \quad (8.8)$$

указывает на понижение энергии при таком смещении. Перетекание заряда происходит при этом до тех пор, пока значения параметров стабильности  $d$ -подоболочек различных элементов ( $E_d^{\uparrow, \downarrow}$ ) не сравняются, что означает образование устойчивой системы. Отсюда вытекает еще одно проявление атомной стабильности - акцепторная способность  $d$ -подоболочки. В результате этого возникает донорно-акцепторная связь между атомами АВ.

13. Перераспределение заряда, обусловленное различием стабильности электронных конфигураций, не является отличительной чертой двухкомпонентных систем с донорно-акцепторной связью. Близкое по своей природе смещение электронной плотности наблюдается в гомогенных системах и даже в изолированных атомах. Общая закономерность, которой они подчинены, состоит в следующем. Как в изолированных атомах, так и в конденсированных системах электронные переходы реализуются в тех случаях и в таких направлениях, в которых они приводят к повышению статистического веса более устойчивых (в атомном или связующем смысле) квазиатомных состояний.

14. Условие (8.6), примененное для атомов А и В,  $d^n$ -конфигурации которых различаются по стабильности, можно использовать и для определения равновесия между конкурирующими валентными подоболочками одного и того же атома, например, между  $s$  и  $d$ - подоболочками. Рисунок 8.5 показывает, что конфигурация  $s^2d^n$  -переходных металлов при усреднении ее по состояниям максимальной мультиплетности не является равновесной, т. е. условие (8.8) для нее не удовлетворяется.

Учитывая, что переход электронов с  $i$ -той подоболочки на  $j$ -тую приводит к понижению  $E_i^{\uparrow, \downarrow}$  и повышению  $E_j^{\uparrow, \downarrow}$ , можно ожидать в никеле тенден-

цию к  $s \rightarrow d$  переходам, которую следует трактовать как стремление к сближению его конфигурации со стабильным  $d^{10}$ -состоянием. В результате реализации этой тенденции количество  $d$ -электронов в металлическом состоянии никеля больше 8, а  $s$ - электронов меньше 2. Параллельно с уменьшением разности  $(E_s - E_d)$  этот эффект должен ослабевать при переходе от никеля к кобальту и железу.

15. Для марганца и хрома конфигурация электронов как для изолированных, так и для конденсированных состояний почти одинакова. Поэтому тенденция к  $s \rightarrow d$  -переходу в этих элементах, измеряемая разностью  $(E_s - E_d)$  столь сильна, что для удовлетворения уравнения (8.7) требуется передача в  $d$ -оболочку хрома целого электрона, и такой переход реализуется уже в изолированном состоянии хрома. Аналогичного, но более слабого смещения электронной плотности следует ожидать у ванадия ( $s^2 d^3$ ), а исходная конфигурация  $s^2 d^2$  титана должна быть почти индеферентна по отношению к учету  $s$ -электронов.

16. У скандия учет стабильности позволяет реализации обратного явления -сближения конфигурации атомов в металле с ближайшим устойчивым  $d^0$ -состоянием и частичного выталкивания «избыточного» электрона в состояние с  $sp$  – симметрией.

### **8.5 КОНФИГУРАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ**

1. Помимо стабильности атомных электронных конфигураций в конденсированных состояниях важную роль играет связующая стабильность, которая характеризует понижение энергии системы за счет образования в ней межатомных связей.

2. Количество элементарных связей на атом в конденсированной системе  $U$  определяется числом не спаренных электронов изолированного атома. Отсюда следует, что тенденция к образованию стабильных в атомном отношении электронных состояний в действительности сосуществует со стремлением системы к реализации в ней конфигураций, наиболее стабильных в смысле межатомной связи.

3. В процессе конденсации электроны в атомах меняют свою конфигурацию в результате перехода в возбужденное состояние с энергией  $E_B$ . Одновременно с этим происходит образование межатомных связей с энергией  $E_C$ . Непременным условием образования конденсированной системы является условие, где первый член зависит от внутриатомных взаимодействий в конденсированной системе, т. е. он определяется атомной стабильностью конфигураций.

$$E_B - E_C < 0. \quad (8.9)$$

4. На рис. 8.6 приведена энергия  $f \rightarrow d$  переходов в редкоземельных элементах. Видно, что энергия возбуждения при переходе от состояния  $f^n s^2$  к  $f^{n-1} s^2$  - состоянию увеличивается с ростом атомной стабильности в интервалах

$$0 < n_f < 7 \text{ и } 7 < n_f < 14.$$

Весьма низкая энергетическая устойчивость  $f^1 s^2$  и  $f^8 s^2$ -конфигураций приводит к отрицательным значениям  $E_B$  даже в изолированных атомах лантана и гадолиния, обеспечивая в них реализацию более стабильных  $f^0 d^1 s^2$ ,  $f^7 d^1 s^2$  - состояний посредством выталкивания избыточного электрона на  $d$ -уровень.

5. В соответствии с более высокой связующей стабильностью  $d$ - состояний по сравнению с  $f$ -состояниями в большинстве РЗЭ реализуется конфигурация  $f^{n-1} d^1 s^1 p^1$ . Энергия  $f \rightarrow d$ - возбуждения с избытком перекрывается при этом выигрышем в энергии связи.

6. Несмотря на значительность межатомной связи в РЗЭ, атомная стабильность оказывает решающее влияние на закономерности изменения свойств РЗЭ в периоде, в то время как эффекты межатомной связи определяют лишь средний уровень тех или иных характеристик и несколько нивелируют их изменение от элемента к элементу.

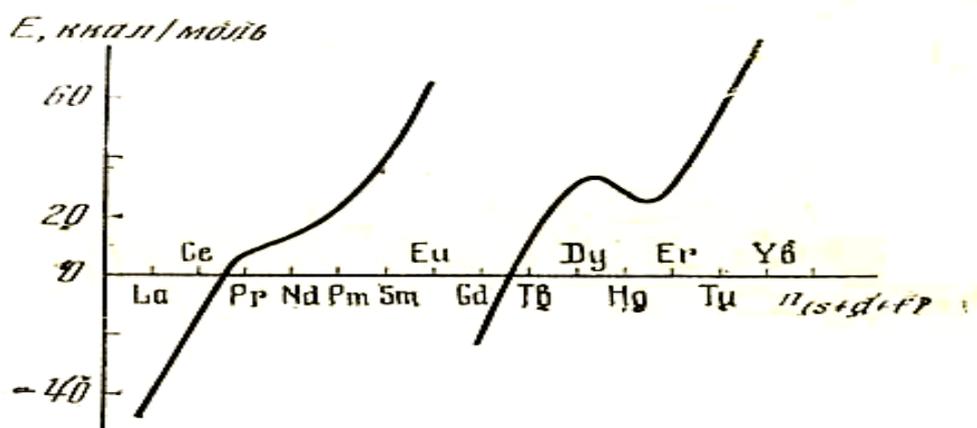


Рис. 8.6 Энергия  $f \rightarrow d$ - переходов в редкоземельных элементах

7. Например, высокая атомная стабильность  $f^7$  и  $f^{14}$  -конфигураций у европия и иттербия приводит к нарушению критерия  $f \rightarrow d$  - переходов (8.9), в результате чего эти элементы в металлическом состоянии имеют ту же конфигурацию, что и в изолированном. Валентность этих элементов равна двум, а не трем, что обуславливает многие их свойства. Влияние атомной стабильности на  $f \rightarrow d$  или  $d \rightarrow f$  - переходы накладывает свой отпечаток и на свойства остальных РЗЭ, например, порождает «лантаноидное» сжатие.

8. В  $sp$ -элементах более ярко выражено влияние на  $s \rightarrow p$  - переходы второго члена в (8.9), обусловленного связующей стабильностью конфигураций. В изолированных атомах этих элементов отсутствует сильная конкуренция  $s$

и **p** -подоболочек подобная той, которая имеет место у хрома и меди или у лантана и гадолиния. Благодаря росту атомной стабильности энергия **s**→**p** - перехода уменьшается по мере перехода от конфигурации  $s^2$  к  $s^2p^2$ , однако в свободных атомах она не становится отрицательной.

9. В конденсированном или же молекулярном состоянии **s**→**p** - переходы становятся энергетически выгодными, поскольку они приводят к распариванию «инертных»  $s^2$  - групп с последующим участием **s** -электронов в межатомной связи, т.е. удовлетворяют критерию (8.8). По этой причине в бериллии, боре и углероде **s**→**p** - переходы реализуются относительно легко, причем, образующиеся при этом  $sp^3$  -конфигурации являются особенно устойчивыми. Их определяют как квазистабильные, подчеркивая этим термином то обстоятельство, что повышенная энергетическая устойчивость проявляется лишь в конденсированном состоянии и обусловлена совокупным действием обоих членов (8.9).

10. В элементах второй половины периода **s**→**p** - переходы уже не столь эффективны, поскольку приводят к реализации конфигурации менее устойчивых в связующем отношении, и к отрицательным значениям  $E_c$  в (8.9). Такие переходы возможны лишь в соединениях, где избыточный **p** - электрон способен участвовать в образовании более стабильных конфигураций атома-партнера, например, в случае нитрида бора.

11. Используя описанный метод учета межатомных взаимодействий к **d**-переходным металлам можно обосновать существование эффекта «выталкивания» избыточного электрона на **sp**- уровне у элемента IIIA-подгруппы. В частности данные по энергиям **s**→**d**, **s**→**p**, **d**→**p** -возбуждения для иттрия показывает, что состояния  $d^0s^2p^1$  располагаются в непосредственной близости от основного состояния  $d^1s^2$  и могут реализоваться наравне с другими низко лежащими конфигурациями  $d^2s$  и  $dsp$ , так что истинная волновая функция кристалла должна описываться функцией всех указанных состояний или же сложным **dsp**- гибридом, в котором статистический вес **d**- симметрии мал.

12. У элементов IVA - подгруппы **d**→**p** - переходы энергетически невыгодны, т. к. перестройка из основного состояния  $d^2s^2$ → $d^1s^2p^1$  менее устойчиво, а  $d^2$  - конфигурация более устойчива, чем  $d^1$ .

13. В следующих подгруппах VA, VIA, VIIA, которым соответствуют еще более стабильные подоболочки  $d^3s^2$ ,  $d^4s^2$ ,  $d^5s^2$ , **d**→**p**- переходы полностью подавляются. Для элементов этих подгрупп характерно усиление обратной тенденции-захват электронов в **d**-оболочку из состояний другой симметрии.

14. Наиболее вероятным источником для захвата электронов в этих случаях являются **s**- электроны. Реализация **s**→**d** - переходов не только повышает атомную стабильность  $d^n$ - состояний, но и приводят к нарушению  $s^2$  - пар, т. е. к повышению в кристалле статистического веса  $s^1$  -состояний.

15. По мере роста атомной стабильности, в результате захвата от  $d^1$  к  $d^5$  и от  $d^5$  к  $d^{10}$  – состояниям, энергия  $s \rightarrow d$  - переходов убывает и одновременно увеличивается разность:

$$\Delta_{s \rightarrow d} = E_c^p + E_c^s - E_d^{s \rightarrow d}. \quad (8.10)$$

16. В металлах электронные  $s \rightarrow d$  - переходы могут происходить одновременно с  $s \rightarrow p$  - возбуждениями. При этом возможна конкуренция между ними. В противоположность  $s \rightarrow d$  - переходам  $s \rightarrow p$  - возбуждения препятствуют повышению в кристалле статистического веса более устойчивых состояний. В связи с этим энергия  $sp$  - возбуждения увеличивается с ростом атомной стабильности, достигая максимальных значений у хрома и меди (рис. 8.7).

17. Однако, благодаря высокой связующей способности  $sp$  - электронов, т. е. благодаря тому, что:

$$E_c^p \approx E_c^s \geq E_c^d$$

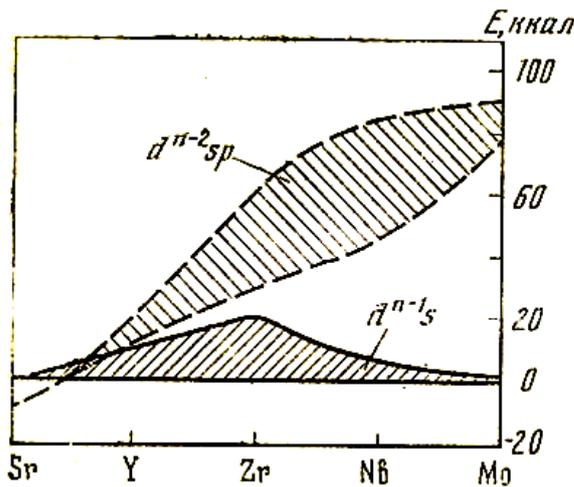


Рис. 4.7 Относительная энергетическая устойчивость электронных конфигураций  $d^{n-1}$  и  $d^{n-2}sp$  для  $d$  - переходных металлов элементов второго большого периода

$$(4.11) \quad \Delta_{s \rightarrow p} = E_c^s + E_c^p - E_B^{s \rightarrow p}.$$

может в большей мере благоприятствовать  $s \rightarrow p$  - переходам, чем энергетический выигрыш (4.9) переходам  $s \rightarrow d$ . Это возможно когда

$$E_c^{sp} + E_c^d - E_B^{s \rightarrow d} < 2E_c^{sp} - E_B^{s \rightarrow p} \quad (4.12)$$

откуда

$$E_B^{s \rightarrow p} - E_B^{s \rightarrow d} < E_c^{sp} + E_c^d \quad (4.13)$$

18. Условия энергетической выгодности  $d^{n-2}sp$ - конфигураций по сравнению с

$d^{n-1}s$  - конфигураци  $E_B^{s \rightarrow p} - E_B^{s \rightarrow d} < E_c^{sp} + E_c^d$  юловины переходных рядов имеют вид:

$$(4.14)$$

19. На рис. 4.9 показано изменение величин, фигурирующих в левой и правой частях соотношениями (4.13) и (4.14) в ряду элементов второго большого периода (соответственно кривые 1 и 2).

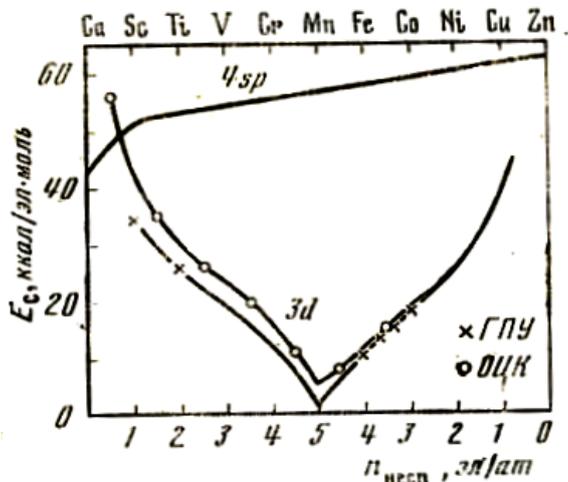


Рис. 4.8 Парциальный вклад  $sp$  и  $d^n$ - состояний (отнесенный к одному электрону с  $z$ ) в энергию сцепления  $5d$  переходных металлов

Как видно для иттрия условие (4.13) удовлетворяется, т.е. в спектре доминируют состояния с  $s$ -электронами, а именно:  $d^0s^2p$  и  $d^1sp$  при незначительной примеси  $d^2s$  и  $d^1s^2$ -состояний. Сходное положение характерно для циркония, в котором весьма высок статистический вес  $d^2sp$ -состояний.

20. При  $n_d > 2$  начинает превалировать стремление к образованию полузаполненных  $d^5$ -состояний. В соответствии с этим  $d \rightarrow p$  и  $s \rightarrow p$ -переходы сменяются благоприятствующими такому стремлению переходами  $s \rightarrow d$ -типа.

21. У ниобия выполняется соотношение, обратное (4.13) т.к. у него в  $s$ -состоянии находится около одного электрона на атом, а  $p$ -электроны практически отсутствуют, что соответствует основной конфигурации  $d^4s$  в наборе флуктуирующих состояний  $d^3sp, d^4s, d^5s^0$ .

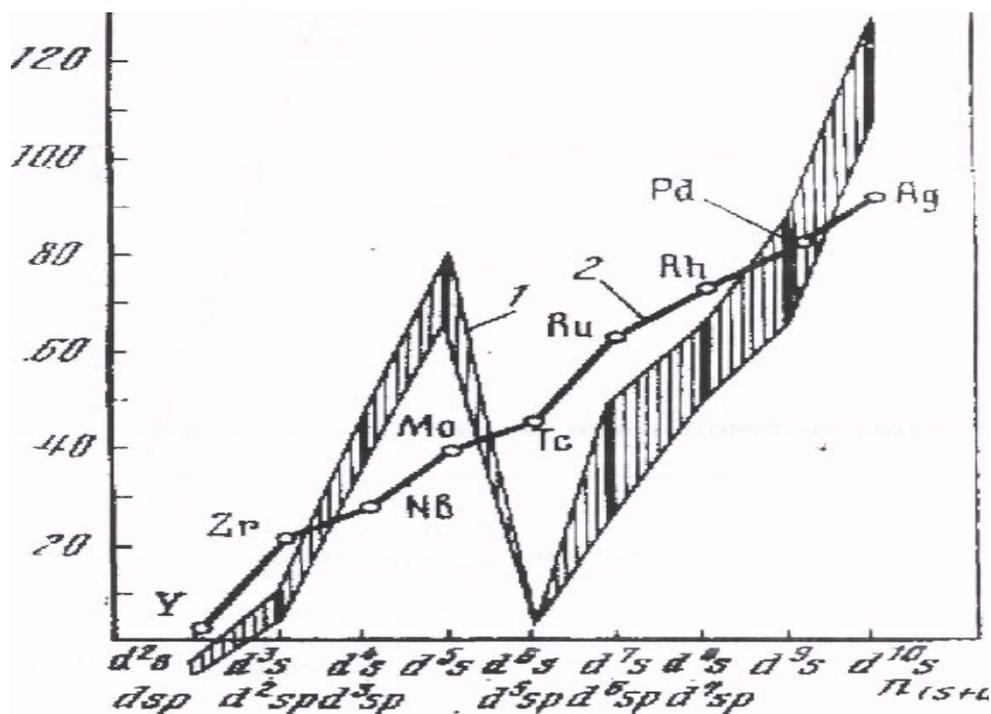


Рис. 4.9 Условия реализации  $s \rightarrow p$  и  $s \rightarrow d$  переходов в конденсированном состоянии элементов

22. В аналогичном состоянии находится молибден, у которого статистический вес наиболее устойчивых  $d^5s$  - состояний близок к 100%, а доля возбужденных конфигураций  $d^4s^2$ ,  $d^4sp$ ,  $d^6s^0$  ничтожна по сравнению с примесью возбуждений в других металлах.

23. В связи с завершением заполнения  $d^5$ -подоболочки при переходе от молибдена к технецию энергия  $s \rightarrow d$  -возбуждения резко повышается, а энергия возбуждения  $s \rightarrow p$  падает (рис.7.9), т. к. соотношение (7.14) выполняется наиболее хорошо.

24. В связи с завершенностью  $d^5$  -стабильных конфигураций у рутения и родия проявляется тенденция к выталкиванию избыточных электронов

В  $sp$ -состояния. В связи с этим у рутения характерны  $d^5sp^2$  и  $d^6sp$  -состояния, а для родия  $d^6sp^2$ ,  $d^7sp$  и  $d^8s$  - состояния. За счет распаривания спиновых моментов  $s$ - электронов и вклада в стабилизацию системы заполненных  $p$  – состояний, в родии  $s \rightarrow p$  - переходы еще энергетически выгодны.

25. В результате значительного увеличений атомной стабильной конфигурации при переходе от родия к палладию и серебру,  $s \rightarrow p$  -переход полностью подавляется, в результате чего у палладия в металле конфигурация близка к  $d^9s^1$ , а у серебра - к  $d^{10}sp^1$ .

26. В связи с ростом главного квантового числа для  $5d$ -элементов вышеописанные общие тенденции для  $4d$  -металлов не только сохраняются, но даже несколько усиливаются.

27. По сравнению с  $4d$  и  $5d$  -элементами у  $3d$ - элементов наблюдается относительно низкая стабильность  $3d^5$  -конфигураций, что в определенной степени связано с недостаточно высоким значением главного квантового числа. Это приводит к следующим особенностям.

28. В первой половине периода межатомная связь обеспечивается  $s$ ,  $p$ ,  $d$ электронами, в значительной мере гибридными. Во второй половине периода  $p$  - электроны «выбывают» из игры из-за неспособности образовывать гибридные комбинации. Убедительным доказательством тому являются рентгеновские спектры, свидетельствующие о резком уменьшении доли  $p$  - состояний в элементах второй половины ряда  $3d$  -элементов.

29. Низкая стабильность  $3d^5$ -конфигураций приводит к тому, что выталкивание избыточных электронов на  $p$  - уровень у марганца, железа и кобальта не обеспечивает необходимого понижения энергии. В указанных элементах в противоположность технецию, рутению, родию, а также их  $5d$ -аналогам,  $s \rightarrow d$ - переходы оказываются предпочтительнее  $s \rightarrow p$  -переходов. Критическим в этом смысле оказывается марганец, для которого  $s \rightarrow d$  - пере-

ходы также невыгодны, поскольку должны вызвать нарушение  $d^5$ - состояний и преобразованием их в гораздо менее устойчивые  $d^6$  конфигурации. В результате электронные переходы оказываются подавленными и  $s$  - электроны в твердом теле остаются спаренными в инертных состояниях  $s^2$ . Наличие  $s^2$ - пар фактически означает исключение  $s$  - электронов из механизмов меж-атомного взаимодействия и обуславливает аномально низкое значение энергии связи марганца.

30. Электронные  $s^2$  - пары имеются и у железа и кобальта, но они могут распариться путем возбуждения  $s \rightarrow d$ -переходов. При этом у железа возникает основная конфигурация  $d^7s$  и примесь  $d^6s^2$ ,  $d^8s^0$  - состояний. В случае кобальта из-за высокого статистического веса оказывается  $d^8s$  -конфигурация. Она и является основной для кобальта.

31. У никеля и меди все возможные переходы, кроме  $s \rightarrow d$  подавляются полностью, т.е.  $s \rightarrow d$  -переход приобретает наибольшую силу. Поэтому электронное строение  $3d$  и  $4d$  -элементов в подгруппах никеля и меди почти не различаются.

32. Описанная модель электронной конфигурации является приближенной, но даже она весьма полезна для прогнозирования и описания многих свойств материалов.

#### **4.6 ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА**

1. Из рассмотрения связи между расположением элементов в периодической системе Менделеева и кристаллической структурой элементов в конденсированном состоянии (см. главу 5 параграф 5.5) однозначно вытекает зависимость структуры от электронной конфигурации. Действительно, для непереходных металлов тип кристаллической структуры обнаруживает четкую корреляцию с числом валентных электронов и их распределением по состояниям. Например, натрий, имеющий один  $s$ -электрон на валентной оболочке, обладает ОЦК решеткой. Магний, с конфигурацией валентной оболочки  $s^2$ , обладает ГПУ решеткой. Алюминий, с валентными  $s^2p^1$  электронами, обладает ГЦК решеткой.

2. Наблюдается четкая корреляция между числом валентных электронов, приходящихся на один атом, и типом решетки, причем ГПУ структура оказывается «компромиссной» между ОЦК и ГЦК структурами, а тип структуры конденсированного состояния определяется  $sp$  - электронами.

3. Таким образом, в простых (непереходных) металлах ответственными за структуру и свойства кристаллов являются  $sp$ - электроны.

4. Вслучае переходных металлов картина значительно усложняется за счёт появления  $d$ - электронов, содержащих  $d^0$ ,  $d^5$ ,  $d^{10}$  стабильные конфигурации, которые несомненно должны накладывать свое влияние на характер структур, отвечающих началу, середине и концу больших периодов.

5. Поскольку волновые функции  $d^0$  и  $d^{10}$  конфигураций обладают сферической симметрией, возникающая кристаллическая решетка при конденсации должна обладать наиболее высокой симметрией, что вместе со стремлением к наиболее плотной упаковке, благоприятствует образованию ГЦК - решетки.

6. В отличие от  $d^0$  и  $d^{10}$ , т. е. полностью свободных и полностью заполненных стабильных конфигураций, обладающих сферически симметричными волновыми функциями и нулевым спиновым (т. к. электронов или нет –  $d^0$ , или же все они спаренные –  $d^{10}$ ), полузаполненные стабильные  $d^5$  - конфигурации обладают максимальным спином. Это обстоятельство приводит к тому, что полузаполненным стабильным конфигурациям отвечает не ГЦК, а другой тип структур.

7. Наибольшего понижения энергии системы можно ожидать, если конфигурации, обладающие антипараллельными спинами, расположатся на более близких расстояниях, чем конфигурации с параллельными спинами. Такой особенностью обладает только ОЦК структура, в которой всегда можно выделить две подрешетки атомов с различными направлениями спинов так, что спины соседних атомов всегда будут антипараллельны (рис.7.4).

8. Как уже упоминалось, ГПУ - структура является компромиссной между ГЦК и ОЦК - структурами. Расчеты показывают, что если ГПУ структура плотно упакована из сферически симметричных ионов, то для них отношение:

$$(4.15) \quad \frac{c}{a} = \sqrt{8/3} = 1,633$$

(рис.7.10 а). Если же ионы окажутся не идеальными сферами, то ГПУ упаковка будет такова, что отношение  $c/a$  будет или меньше, или же больше, чем 1,633. Соответственно этому решетка комплектуется или из сплюснутых (рис.7.10б), или же из вытянутых (рис.4.10 в) ионов сфероидов.

9. С учетом вышеизложенного таблица 4.5 достаточно наглядно иллюстрирует взаимосвязь между типом решетки и электронной конфигурацией, которая при общем рассмотрении выглядит следующим образом. Начиная от группы IA и кончая IV: ОЦК - при конфигурациях  $s^1s^2$ ; ГПУ - при конфигурациях  $d^1s^2, d^2s^2$ ; ОЦК - при конфигурациях  $d^3s^2, d^4s^1$  и  $d^4s^2, d^5s^1$ ; и т.д. до ГЦК - при конфигурациях  $d^8s^2, d^{10}, d^9s^1$  и  $d^{10}s^0$ . При этом для большинства ГПУ структур отношение  $c/a < 1,633$ , что свидетельствует о несферичности, а именно о сплюснутости ионов (рис. 4.10 б).

10. Решетка ГПУ с  $c/a < 1,633$  представляет собой компромисс между структурами ОЦК и ГЦК типов, образующихся в предельных случаях высокого СВАСК  $d^5$  и  $d^{10}$ .

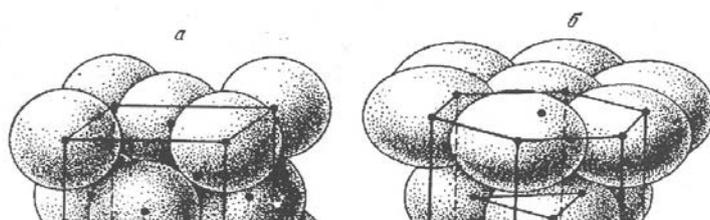


Рис.4.10 Плотная кубическая упаковка сферических ионов (а) и плотные гексагональные упаковки сфероидальных ионов - сплюснутых (б) и вытянутых (в) вдоль оси с

Таблица 4.5

Данные о кристаллической структуре некоторых элементов (в скобках указано соотношение с/а для ГПУ структур)

I s <sup>1</sup> )	I ( IA s <sup>2</sup> )	I ( IA d <sup>1</sup> s <sup>2</sup> )	I ( VA d <sup>2</sup> s <sup>2</sup> )	I ( A d <sup>3</sup> s <sup>2</sup> , d <sup>4</sup> s <sup>1</sup> )	V ( IA d <sup>5</sup> s <sup>1</sup> , d <sup>4</sup> s <sup>2</sup> )	V ( IIA d <sup>5</sup> s <sup>2</sup> , d <sup>6</sup> s <sup>1</sup> )	V ( IIIA d <sup>6</sup> s <sup>2</sup> , d <sup>7</sup> s <sup>1</sup> )	V ( IIIB d <sup>7</sup> s <sup>2</sup> , d <sup>8</sup> s <sup>1</sup> )	V ( IIIC d <sup>8</sup> s <sup>2</sup> , d <sup>10</sup> , d <sup>9</sup> s <sup>1</sup> )	I ( B d <sup>10</sup> s <sup>1</sup> )
К С	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
ЦК	ЦК	ПУ	ПУ	ЦК	ЦК	12 А	ЦК О	ПУ Г	ЦК Г	ЦК Г
-337	-737	1,585- 8)	,586 0	- 2190	-2	-1000 А	-1183 Г	1,623) 0	-1728	-1356
	ПУ ( 1,63) 7	О ( 1223- 1811)	О ( ЦК 1			13 1 000- 1365 т	1 1 183- 1663 О	Г ЦК 7 00- 1763		

	1123						ер- ГЦК 1 365- 1406 O ЦК 1 406- 1517	ЦК - 1 663- 1912			
b	r	S	Y	Z	N	M	T	R	R	R	A
ЦК	ЦК	Г ПУ	Г ПУ	Г ПУ	ЦК	ЦК	Г ПУ	Г ПУ	Г ЦК	Г ЦК	Г ЦК
-0,312	-506	(1,585-8)	(1,502)	(-1135)	-0	-0	(1,604)	(1,583)	-0	-0	-0
	ПУ	ЦК	ЦК	2770	2890	-2473	-2700	-2239	-1823	-1234	
	(1,63)	(1763-1773)	(1135-2128)								
	ЦК										
	-8										
	13-1043										
s	a	B	L	H	T	V	R	O	I	P	A
ЦК	ЦК	Г ПУ	Г ПУ	Г ПУ	ЦК	ЦК	Г ПУ	Г ПУ	Г ЦК	Г ЦК	Г ЦК
-0,302	-983	(1,61)	(1,587)	(-583)	-0	-0	(1,615)	(1,579)	-0	-0	-0
		-583	-2050	3270	3650	-3308	-3500	-2727	-2043	-1136	
		Г ЦК	Г ЦК								
		5									
		83-1137									
		O									
		ЦК									
		1									
		137-1193									

1. В решетке ГПУ с  $c/a < 1,633$  происходит усиление металлической связи в связи с уменьшением атомного объема. Отклонение  $c/a < 1,633$  от идеального позволяет атомам с параллельными спинами отстоять друг от друга на расстоянии несколько большем, чем атомам с антипараллельными спинами, что

приводит к дополнительному выигрышу в энергии сцепления за счет ковалентной составляющей связи в кристалле.

12. Из таблицы 4.5- видно, что с изменением температуры для многих элементов меняется тип кристаллической структуры. Как мы уже знаем, такое явление носит название аллотропного превращения или полиморфизмом. Из таблицы следует, что такие элементы, как кальций, скандий, иттрий, титан, цирконий, гафний и др. имеют по две полиморфные модификации, тогда как лантан, марганец, железо имеют по три модификации, а такие элементы, как все щелочные металлы, ванадий, ниобий, тантал, вольфрам, осмий, никель, медь, платина и др., не обладают полиморфизмом, т. е. при изменении температуры не меняют тип кристаллической решетки. Существование полиморфизма мы объясняли изменением свободной энергии при изменении температуры, однако такое объяснение на самом деле ничего не объясняет, т.к. не вскрыта причина, механизм этого явления.

13. Закономерность изменения типа решетки для низкотемпературной модификации выглядит следующим образом: от ГЦК для щелочных металлов через ГПУ к ОЦК для элементов V и VI групп, и повторение обратного пути ГПУ - ГЦК для элементов конца периодов.

14. Для ГПУ модификаций в большинстве случаев отношение  $c/a < 1,633$ . Следовательно на основании вышесказанного возникновение ОЦК структуры середины больших периодов энергетически особенно целесообразно, поскольку такая структура является идеальной с точки зрения спиновой корреляции  $d$ -электронов в системе с максимальным статистическим весом полузаполненных  $d$ - конфигураций. Коллективизированные же электроны, концентрация которых в этих элементах близка к единице ( $n \approx 1$  эл/ат) дополнительно стабилизируют ОЦК структуру по сравнению с другими типами решеток.

15. В металлах, в конфигурационных спектрах которых высока доля  $d^4$  и  $d^6$  - состояний, стабилизация ОЦК - структуры за счет спиновой корреляции описанного выше типа существенно ослабевает, т. к. для этих конфигураций спин меньше своего максимального значения, для  $d^4$  оно еще не дошло, а для  $d^6$  - оно уже перешло.

16. Для элементов VIIA подгрупп - рутения и осмия - это ослабление приводит к компромиссной ГПУ - структуре. Этому способствует также высокая концентрация нелокализованных  $sp$  - электронов ( $n \approx 2$  эл/ат): переход части избыточных электронов в  $sp$  - состояния реализует стремление системы к повышению СВАСК  $d^5$  - конфигураций.

17. Взаимодополняющее действие вышеуказанных двух механизмов - спиновой корреляции и высокой концентрации нелокализованных  $sp$  - электронов, особенно четко прослеживается для соседей рутения и осмия по группе. Если в рутении и осмии основной причиной образования ГПУ - структуры является спиновая корреляция  $d$  - электронов с меньшим значением атомного магнетизма, то реализация подобной структуры в технеции и рении (где статистический вес  $d^5$  - состояний весьма высок) была бы невозмож-

ной без дополнительного стабилизирующего действия **sp**-электронов, концентрация которых должна приближаться к 2 эл/ат.

18. Для элементов VA подгруппы - ванадия, ниобия, тантала, стоящих слева от хрома молибдена, вольфрама, увеличение СВАСК  $d^5$ -состояний реализуется не выталкиванием электронов из **d**-состояний, а захватом их в результате **s**→**d**-переходов. В результате этого уменьшается концентрация **s**-электронов приблизительно до 1 эл/ат, что способствует образованию ОЦК модификации, т.к. при одинаковых значениях спиновых моментов  $d^n$ -конфигураций сохранение этой структуры в случае  $n_d = 5 - x$  предпочтительнее, чем при  $n_d = 5 + x$ . Отсюда очевидно, что исчезая у рутения и осмия, ОЦК структура сохраняется у тантала, ниобия и ванадия.

19. Для элементов IVA и IIIA подгрупп (титана, циркония, гафния и скандия, иттрия, лантана) ОЦК структура сменяется ГПУ модификацией, т.к. значение спинового момента конфигураций убывает, а значение **s**→**d** - переходов увеличивается (рис.4.9) в этом же направлении. Такого типа решетки характерны для переходных металлов IY группы - титана, циркония и гафния, у которых в отличие от элементов с максимальными СВАСК  $d^0$ ,  $d^5$  или  $d^{10}$  невозможно образование решеток с высокой симметрией, а значительная концентрация нелокализованных электронов дополнительно стабилизирует плотно упакованный тип структуры гексагональной сингонии.

20. Отличный от нуля, но не слишком большой спиновый момент основной конфигурации стабилизирует ГПУ  $d^2$  - структуру с  $c/a < 1,633$ , позволяющую ближайшим соседям иметь антипараллельную ориентацию спиновых моментов, а следующую за ближайшими - параллельную.

21. Такой же структурой ГПУ с  $c/a < 1,633$  обладают скандий и иттрий, спектр конфигураций которых отличается высоким СВАСК  $d^0$  - состояний и значительной долей нелокализованных электронов, появившихся вследствие выталкивания избыточного  $d^1$ -электрона, приводящего к повышению концентрации  $d^0$  - конфигураций.

22. Оценочное рассмотрение корреляционного вклада в стабильность ОЦК структуры можно провести используя значения критерия  $P_5$  (табл.4.3), где для гафния  $P_5 \approx 55\%$ , а для ванадия  $P_5 \approx 63\%$ . ОЦК структура стабилизируется при СВАСК  $d^5$ , равном приблизительно 60%. Это хорошо видно из того, что в монокристаллах ванадия переход ОЦК → ГЦК происходит в присутствии уже лишь следов азота, причем это не связано с образованием  $V_2N$ , а является структурным изменением самой матрицы, которая стимулируется введением всего лишь малой доли примесных атомов.

23. Металлы начала и конца больших периодов имеют ГЦК структуру, стабилизированную чисто металлической связью, т.к. спиновые корреляционные эффекты, обуславливающие в известной степени ковалентную связь, весьма незначительны или же равны нулю.

24. ГЦК структура у щелочноземельных металлов стабилизирована высоким значением СВАСК  $s^2p^6$ -состояний. У металлов конца периодов

(медь, серебро, золото) и металлов подгруппы никеля (никель палладий, платина), обусловлено нулевым или же низким значением спинового момента  $d^{10}$ ,  $d^9$ - конфигураций, причем во втором и третьем больших периодах область существования ГЦК решетки распространяется также на родий и иридий.

25. Существенно отметить значительную роль  $d$ -электронов в стабилизации ГЦК структуры. Эта роль четко проступает при сравнении электронных конфигураций элементов IA подгруппы и VIII подгруппы, в обоих случаях имеющих один  $s$  - электрон сверх заполненных слоев. Несмотря на это щелочные металлы имеют ОЦК структуру, а металлы группы меди ГЦК структуру. Эта роль проступает особенно четко, если принять во внимание то, что в щелочных металлах  $s$ -электроны не способны к гибридизации с весьма стабильной конфигурацией остова  $s^2p^6$ , что и обуславливает устойчивость ОЦК структуры. В переходных металлах аналогичное влияние на устойчивость ОЦК структуры хрома, молибдена, вольфрама оказывает стабильность полузаполненных  $d^5$ -конфигураций.

#### 4.7 ПОЛИМОРФИЗМИ ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ

1. Полиморфизм – это изменение типа кристаллической решетки вещества под внешним воздействием: нагрева, давления, одновременного воздействия нагрева и давления, изменением концентрации примесных (легирующих) элементов и др. причин. Глубинные причины этого явления заключаются в том, что при внешних воздействиях происходит изменение конфигурационного спектра, обусловленного переходом электронов из одного состояния в другое, изменение СВАСК. Рассмотрим проявление полиморфизма в результате температурных воздействий.

2. При нагреве у большинства металлов происходит изменение конфигурации электронов, что влечет за собой изменение типа кристаллической решетки, т.е. появление полиморфизма. Например, у щелочноземельных элементов с конфигурацией валентных состояний  $s^2$  или  $s^1p^1$  при нагреве за счет возрастания СВАСК  $s^1d^1$ - состояний возбуждаются  $s \rightarrow d$  или  $p \rightarrow d$ -переходы. Доля этих состояний в спектре кальция не достаточно высока, чтобы вызвать превращение ГЦК  $\rightarrow$  ОЦК, но уже достаточно высока для стабилизации ГПУ структуры (см.табл.4.5), промежуточной между структурами ГЦК и ОЦК.

3. В связи с ростом главного квантового числа для стронция и бария и повышения в связи с этим стабильности  $d^n$  и понижения  $s^x p^y$ -состояний возникают благоприятные условия для генерации  $s^1d^1$ -конфигураций. Корреляционные  $d-d$  - эффекты при этом усиливаются, а концентрация  $s$ -электронов, падает, приближаясь к 1эл/ат. У стронция имеет место двойное превращение ГЦК-ГПУ-ОЦК, а у бария ОЦК-структура существует во всем интервале температур, вследствие чего барий с полным основанием может считаться  $d$ -переходным металлом.

4. Изолированные атомы элементов третьей группы, скандия и иттрия, имеющих электронную конфигурацию валентных состояний  $s^2d^1$ , при переходе в конденсированное состояние приобретают конфигурацию  $s^1d^2$ , СВАСК которых с ростом температуры увеличивается за счет  $s \rightarrow d$ -переходов. Сопутствующее этим переходам усиление  $d-d$ -корреляции благоприятствует образованию при достаточно высоких температурах ОЦК-структуры, дополнительно стабилизированной  $sp$ -электронами, концентрация которых уменьшается от 2 до 1 эл/ат.

5. Полиморфизм лантана заметно осложнен по сравнению с полиморфизмом скандия и иттрия по той причине, что возникает возможность конкуренции  $f^0d^0$ -стабильных конфигураций, обусловленных тем, что валентными состояниями в металлическом лантане могут быть:  $4f^05d^16s^1p^1$  и  $4f^15d^06s^1p^1$ . Однако, поскольку  $f$ -подоболочки соседних атомов в конденсированном состоянии перекрываются и в значительной степени экранированы  $spd$ -электронами,  $f$ -состояния оказывают меньшее влияние на стабильность кристаллических структур. В температурном интервале 583-1133 К образуется ГЦК решетка лантана, основанная на высоком значении СВАСК свободных  $f^1d^0s^1p^1$ -состояний, а при более высоких температурах, 1137–1193 К, возникает возможность появления  $s^1d^2$ -конфигураций, обуславливающих образование ОЦК-структуры.

6. Состояние электронов в  $d$ -подоболочках у скандия, иттрия и лантана, позволяет их выделить в особую группу по причине отличия их от металлов следующих трех групп. Дело в том, что электронная конфигурация  $s^1d^2$  в скандии, иттрии и лантане реализуется только под влиянием термического воздействия и вопреки естественной для них энергетической тенденции к выталкиванию избыточного электрона на  $sp$  или  $f$ -состояния с образованием более устойчивой  $d^0$ -конфигурации. Переходы  $s \rightarrow d$  в них сильно затрудняются по мере роста устойчивости  $d^0$ -конфигураций, что приводит к повышению температуры полиморфного  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения от скандия (1223 К) к иттрию (1763 К). Лишь у лантана критическая температура превращения понижается в связи с появлением свободной  $f$ -подоболочки, на которую могут переходить  $s$ -электроны, эффективно снижая свою концентрацию до значения 1 эл/ат, стабилизирующего ОЦК структуру.

7. У элементов IV группы, с электронной конфигурацией валентных состояний  $d^2s^2$ , а в конденсированном состоянии  $d^2s^1p^1$ , переход  $sp$ -электронов на  $d$ -уровни с энергетической точки зрения становится нецелесообразным, в то время как  $d \rightarrow p$ -возбуждение становится явно невыгодным, т.к. оно приводит к образованию еще менее стабильных, чем  $d^2d^1$ -состояний. Поэтому даже при обычных температурах титан и цирконий в конденсированном состоянии обладают  $d^3s^1$ -конфигурацией, причем у циркония эта конфигурация, из-за большого значения главного квантового числа имеет большую стабильность.

8. Эти различия, по сравнению III-группой, порождают иные условия образования ОЦК-структуры, а именно  $\beta$ -модификация у циркония образуется при более низкой температуре (1135 К), чем у титана (1158 К).

9. Более высокое значение СВАСК у гафния, чем у циркония казалось бы должно привести к еще более сильному снижению температуры  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения. Однако этого не происходит. Температура стабилизации ОЦК структуры гафния достигает 2050 К. Это обусловлено влиянием **f**-подоболочки, заполненной полностью электронами, и связанное с этим увеличение энергетического расстояния между **si d**-подуровнями, приводящими к затруднению **s** $\rightarrow$ **d**-возбуждений и уменьшению темпа роста в кристалле доли **d<sup>3</sup>s<sup>1</sup>**-конфигураций.

10. При высоких температурах изменения в спектре конфигураций металла являются не единственной причиной стабилизации ОЦК-структуры. Поэтому при сравнении устойчивости решеток различных типов необходимо учитывать не только значения внутренней энергии (или энтальпии) для любой из возможных модификаций, но и соответствующие им значения энтропийных членов, относительный вклад которых в свободную энергию (3.3):

$$F = U - TS$$

повышается при нагревании вещества.

11. ОЦК структуры, имеющие меньшие координационные числа, чем ГЦК и ГПУ-структуры и поэтому являющиеся более «рыхлыми», характеризуются более высокой колебательной энтропией **S**. Это обстоятельство является одной из причин весьма частого образования ОЦК-структуры в высокотемпературной области существования конденсированной фазы.

12. При достаточно высокой температуре определенную роль в стабилизации ОЦК-структуры у элементов IV группы играет электронная энтропия, приводящая к высокой доле **d<sup>3</sup>s<sup>1</sup>**-конфигураций.

13. Полиморфизм проявляется не только под действием температуры, но при изменении давления, причем, исследование полиморфизма под действием давления обладает тем преимуществом, что этим параметром можно пользоваться при низких температурах, когда энтропийные члены свободной энергии малы и трудно поддаются учету.

14. Исследования показали, что при высоких давлениях происходит кардинальное изменение степени перекрытия внешних электронных оболочек, приводящих к существенному изменению электронной конфигурации и появлению неизвестных ранее модификаций титана, висмута, бария, галлия, индия, таллия, циркония и др. элементов. Круг полиморфных металлов расширился настолько, что утвердилось мнение о том, что не существует элементов, сохраняющих одну и ту же структуру в достаточно широком диапазоне давлений и температур.

15. Известно, что при комнатной температуре, начиная с 8,5 кПа и выше, металлический титан существует в  $\omega$ -фазе, метастабильной при нор-

мальных условиях (рис.4.11). То же относится и к цирконию, хотя у него  $\alpha \rightarrow \omega$  - превращение наступает при более низких давлениях, примерно при 5 кПа и несколько более высоких температурах, примерно около 300 К.

16. Хотя гафний является аналогом титана и циркония, попытки получить  $\omega$ -фазу гафния при давлениях, при которых были получены  $\omega$ - фазы титана и циркония не удалось. Это связано с тем, что использованные значения давления были недостаточны для возбуждения  $s \rightarrow d$ -переходов. Энергия такого возбуждения для гафния должны быть на много больше, чем для его аналогов по причинам, указанным в п.9 настоящего параграфа, а именно, наличием у гафния  $f$ -подоболочки, затрудняющей  $s \rightarrow d$  возбуждение.

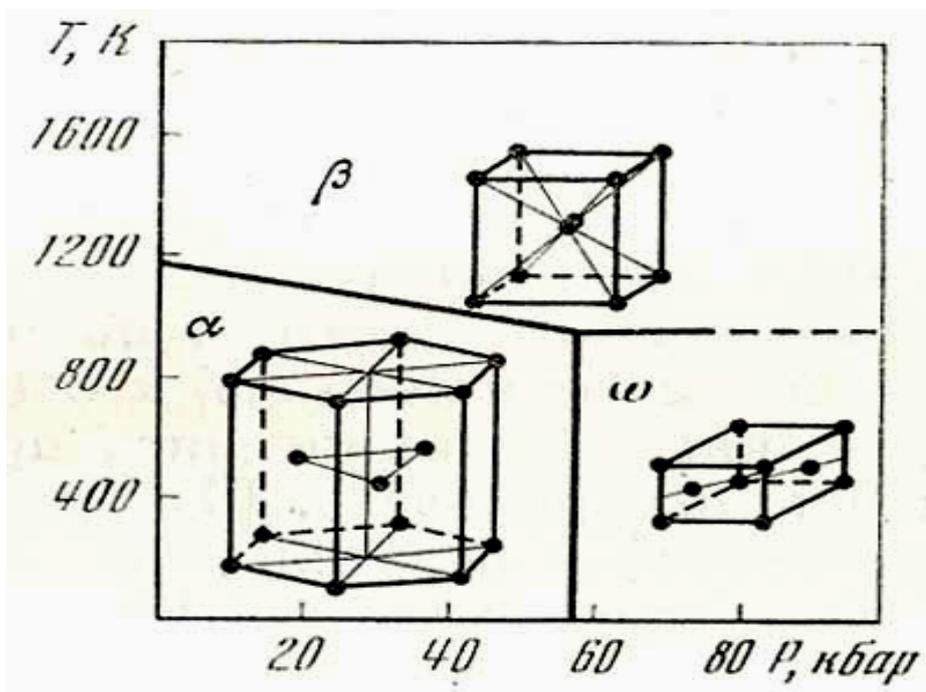
17. Удельный объем  $\omega$ -фазы на 2% меньше удельного объема ОЦК - структуры. Это обстоятельство в термодинамическом потенциале Гибса ((3.3) и (3.6)):

$$\sigma = U - TS + PV$$

создает дополнительную стабильность более плотной структуре в случае высокого давления за счет третьего (объемного) фактора в приведенной формуле. Это аналогично тому, как при более высоких температурах более рыхлая ОЦК - структура получает дополнительную стабильность за счет энтропийного фактора.

18. Следует учесть, что внешние факторы – энтропийный, объемный – лишь способствуют  $\alpha \rightarrow \omega$  или –  $\alpha \rightarrow \beta$  превращениям, т.к. ГПУ структура титана и циркония сама по себе находится на пороге неустойчивости, тогда как электронная конфигурация играет основную роль.

19. С позиции электронной конфигурации устойчивость различных модификаций элементов IV группы определяется СВАК «возбужденных»  $d^3s$ - состояний, возникающих при повышении температуры, давления, кон-



#### Рис. 4.11 Фазовая диаграмма давление- температура для титана

20. Как уже говорилось, образование ГПУ структуры является следствием корреляционного взаимодействия в системе при умеренных величинах спиновых моментов  $d^2$  – конфигураций. В металлах и сплавах, где преобладают  $d^3$  – состояния, обладающие сравнительно повышенным значением спинового момента, роль корреляционных поправок значительно возрастает и, в отличие от чистых титана и циркония, наиболее стабильной становится ОЦК структура.

21. Для элементов V группы характерен высокий СВАСК  $d^4s$  – состояний. Например, для ниобия по рентгеноспектральным данным доля коллективизированных электронов составляет примерно 3,8 эл/ат, что соответствует значению СВАСК  $d^5$  приблизительно 76%, а концентрация  $sp$  – электронов равна примерно 1,2 эл/ат. Поэтому все металлы V группы имеют ОЦК структуру. При повышении температуры доля локализованных электронов у этих элементов возрастает и поэтому других модификаций у них нет.

22. То же в еще большей степени относится к металлам VI группы – хрому, молибдену, вольфраму, – в которых СВАСК близок к 100%. Отсутствию полиморфных превращений у этих металлов способствует также низкое значение электронной энтропии, а также минимальной решеточной энтропии, обусловленной прочностью сил межатомной связи, т.е. в конечном счете высоким СВАСК полузаполненных  $d^5$  - состояний.

23. Таким образом, образование ОЦК структуры хрома и элементов его группы обусловлено действием механизма спиновой корреляции электронов. Подобный механизм возникает всегда при наличии в кристалле высокого статистического веса полузаполненных конфигураций типа  $s^1$ ,  $p^3$ ,  $d^5$ ,  $f^7$  безотносительно к их симметрии, хотя эффективность его возрастает с увеличением орбитального квантового числа валентной подоболочки.

24. Однако, корреляционные эффекты ослабевают по мере отклонения заполненности валентной подоболочки от половинной. При этом ОЦК - структура теряет свою устойчивость, а в результате отсутствия спиновой корреляции чисто металлическая связь стабилизирует плотно упакованную высокосимметричную ГЦК структуру. Образование такой структуры можно ожидать в металлах, в которых возможна высокая доля возбуждения  $sp^2$  и  $sp$  – состояний.

25. При переходе к металлам VIIA группы своеобразие полиморфизма марганца объясняется сложностью его электронного строения и следствием высокой концентрации  $sp$ –электронов, возникающей при распаривании  $s^2$ – пар, характерных для изолированных атомов и высокого статистического веса конфигураций промежуточного спектра, которые разрыхляют решетку и понижают ее симметрию.

Большое количество полиморфных превращений марганца связано как с существованием локализованных атомных магнитных моментов, возникших вследствие низкой стабильности  $d^5$  – состояний, так и с высоким СВАСК промежуточного спектра и нелокализованных  $sp$  – электронов, взаимодействующих с локализованными моментами. Наличие у марганца  $d^5$ -состояний вызывает образование простых кубических  $\alpha$  и  $\beta$ -модификаций, а также тетрагональной гранецентрированной  $\gamma$ -модификации.

26. В связи с ростом главного квантового числа, стабильность  $d^5$ -конфигураций у технеция и рения значительно выше, чем у марганца, вследствие чего эти элементы обладают ГПУ-решеткой.

27. СВАСК  $d^5$  –конфигурации у железа ниже, чем у марганца и составляет 54%. Кроме того относительно низкий статистический вес конфигураций промежуточного спектра, незначительная доля  $sp$ -электронов и существование локализованных магнитных моментов, не позволяет железу иметь ГПУ-структуру, а обуславливает существование двух модификаций:  $\alpha$  - с ОЦК - решеткой и  $\gamma$  - с ГЦК -решеткой. Существование третьей модификации -  $\delta$ , связано с повышением энтропийного члена в свободной энергии (формула 3.3), значение которого максимально для ОЦК - структуры.

28. Рутений и осмий, которые в отличие от железа, имеющего при низких температурах ОЦК – решетку, основанную на  $d^5$  – состояниях, кристаллизуются в ГПУ структуру несмотря на то, что СВАСК  $4d^5$  рутения и  $5d^5$  осмия больше, чем СВАСК  $3d^5$  железа. Это связано с тем, что в металлах, в конфигурационных спектрах которых высокая доля  $d^6$ ,  $d^7$ -состояний, стабилизация ОЦК – структуры за счет спиновой корреляции, существенно ослабевает.

29. СВАСК  $d^5$  – состояния у кобальта ниже, чем у железа, и поэтому кобальт кристаллизуется в ГПУ-структуру, являющуюся промежуточной между ОЦК и ГЦК - структурами.

30. При этом происходит закономерное понижение температуры модификационных превращений от железа к кобальту, и далее к никелю в связи с большей легкостью образования  $d^{10}$  – конфигураций и основанной на них ГЦК - структуры родия и иридия.

31. Более низкое значение СВАСК  $d^5$  – состояний и более высокое значение СВАСК  $d^{10}$  – состояний у никеля по сравнению с железом и кобальтом существенно повышает вероятность образования ГЦК - структуры, которая возрастает с ростом главного квантового числа от никеля к палладию и платине. Для двух последних металлов стабильность  $d^{10}$  – конфигураций выше, чем для никеля, вследствие чего ГЦК - решетка для них характерна вплоть для температуры плавления. Сохранению ГЦК - структуры способствует также и довольно высокая концентрация нелокализованных электронов.

32. Металлы группы меди сохраняют ГЦК - структуру вплоть до плавления из-за высокого СВАСК  $d^{10}$  – конфигураций и достаточно высокой концентрации нелокализованных электронов.

33. Стабилизация ГПУ-структуры наблюдается как в первой, так и во второй половине периода, но между ними имеется существенное различие. Термическое возбуждение  $sp$  – электронов на  $d$ – уровни понижает устойчивость ГПУ-фазы и повышает устойчивость ОЦК - решетки. Вклад же  $d$  – компоненты электронного  $d^nsp$  – гибрида в стабилизацию структур изменяется с температурой по-разному в металлах с  $n_d < 5$  и  $n_d > 5$ .

34. В элементах первой половины периода, имеющих  $n_d < 5$ , например, титан и цирконий, конфигурации  $d^{n+1}s$ , образующиеся из состояний  $d^nsp$  в результате термического возбуждения  $d^nsp \rightarrow d^{n+1}s$  обладают большим спиновым моментом по сравнению с исходными состояниями, т.е. приводит к повышению спинового момента и усилению конфигурационных эффектов. Следовательно,  $d$ -электроны еще больше усиливают ОЦК - структуру, вызывая ее появление при относительно невысоких температурах.

35. В элементах второй половины периода, для которых  $n_d > 5$  переход  $d^nsp \rightarrow d^{n+1}s$  сопряжен с понижением спинового момента и ослаблением корреляционных эффектов. Как следствие этого ГПУ структура технеция и рения, рутения и осмия сохраняется во всей области существования конденсированной фазы.

36. Корреляционный механизм стабилизации ОЦК и ГПУ структур почти полностью теряет свое значение для элементов последующих групп в связи с низкими значениями спиновых моментов конфигураций. Присущая им ГЦК - структура сохраняется вплоть до температуры плавления.

## 9. ПРИНЦИПЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

### 9.1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ СВЯЗИ «СВОЙСТВА - ТЕХНОЛОГИЯ»

1. Современный научно-технический прогресс настойчиво требует быстрее создания новых материалов, способных работать в условиях экстремальных температур, давлений, облучений, агрессивности внешних сред и т.д. Следовательно, материалы новой техники должны обладать сложным комплексом физических, химических, технических свойств, обеспечивать надежную работу в чрезвычайно жестких и специфических условиях. При этом, если традиционные материалы создавались и совершенствовались столетия и тысячелетия, то новые материалы должны создаваться в кратчайшие сроки.
2. Однако, в подавляющем большинстве случаев создание новых материалов проводится в основном путем длительного эксперимента, включающего в себя поиск компонентов материала, разработок технологии его изготовления, исследование его механических, физических, химических, технологических свойств. В этой цепочке подбор и исследование только бинарных систем из известных примерно 100 элементов занимает столетие и более, а исследование тройных систем даже при современных возможностях науки и техники потребует более тысячи лет.

Для обеспечения требований непрерывно развивающейся техники необходимы не только бинарные и тройные, но более сложные системы. Поэтому возникла проблема, направленного синтеза, т.е. проблема получения новых материалов с наперед заданными свойствами, что и является основой современного материаловедения.

3. Главной особенностью и трудностью материаловедения, в отличие от сравнительно давно развивающихся наук – физики и химии твердого тела – является то, что если эти науки развиваются исходя из возможного, тогда как материаловедение, призванное обеспечивать требования научно-технического прогресса, вынуждена исходить из необходимого, которое в большинстве случаев не согласуется с имеющимися возможностями. В этом аспекте решение проблемы направленного синтеза становится особенно трудной и острой.
4. В общем случае проблема направленного синтеза предполагает по требуемому комплексу свойств материала определить технологию его получения. При этом подразумевается, что технология получения включает в себя громадный комплекс таких понятий, как химический и фазовый состав, методы получения, режимы обработки и многое другое. Таким образом, направленный синтез призван выдать материал, способный обеспечивать требуемый комплекс свойств, т.е. выдвигается проблема изучения функциональной связи «свойства - технология». Эту функциональную связь обозначим через  $\Phi$ .
5. Принципы и методы предсказания функции  $\Phi$  «свойства - технология» совершенствовались по мере углубления представлений о природе материала и накопления сведений о его свойствах. Предсказание свойств в условиях весьма ограниченной информации могло основываться лишь на «принципе ассоциации»: с определенными внешними признаками материала (вес, блеск, цвет и т.д.) связывался комплекс особенностей его свойств в различных условиях (прочность, твердость, тугоплавкость, износостойкость и др). Так на раннем этапе появилась «ассоциативное материаловедение».

6. По мере накопления сведений о материалах и их свойствах, появилась возможность на основе соотношения сходства (подобия) и противоположности использовать методы интерполяции и экстраполяции, которые позволили принцип ассоциации заменить более эффективным и универсальным принципом корреляции.
7. Принцип корреляции обладает тем преимуществом перед принципом ассоциации, что он почти полностью свободен от субъективизма и лучше согласуется с логикой научного мышления. Главным же является то, что установленная корреляция может быть оценена количественно и воспроизведена другими исследователями.
8. Первыми корреляциями, пригодными для интерполяции или экстраполяции свойств изученных материалов на неизученные являются корреляции типа «свойства-свойства» и «свойства-состав» которые до настоящего времени остаются важнейшим инструментом практического материаловедения.
9. По мере увеличения количества информации о свойствах материалов, развития специальных методов исследования этих свойств, обнаружения новых явлений, метод корреляции типа «свойства-свойства» развивается и совершенствуется в нескольких направлениях.

а) вскрываются все более глубинные корреляции между свойствами, поддающиеся простой экспериментальной регистрации и свойствами, измерение которых затруднено, а природа этих материалов менее ясна.

Существование корреляционного соответствия между такими физическими параметрами, как электронный вклад в теплоемкость, парамагнитная восприимчивость металла и температура перехода их в сверхпроводящее состояние, позволяет предсказать области наиболее эффективного поиска новых сверхпроводящих материалов или оценивать степень экспериментальных данных о них на основе более доступной информации по магнитным свойствам.

б) ряд корреляций постепенно возводится до уровня количественных соотношений, Например, закон Видемана-Франца в теории электро- и теплопереноса, соотношения Гилмана для прочностных характеристик материалов, эмпирическое правило Бугакова-Ван-Липпта, связывающее энергию активации самодиффузии с температурой плавления материала.

в) устанавливается ряд более сложных корреляций, связывающих требуемую характеристику с несколькими другими физико-химическими свойствами, совместно определяющим ее значение. Например, с появлением и развитием нового метода обработки материалов – электроэрозии – исследуется вопрос об устойчивости материалов при электроискровом процессе, что важно для научного подхода к эмпирическому поиску новых электродных материалов.

Одним из эмпирических критериев, используемых для этой цели является критерий Палатника

$$K = \rho \lambda T_{пл}^2, \quad (9.1)$$

связывающий устойчивость материала в электроискровом процессе с его плотностью -  $\rho$ , теплопроводностью -  $\lambda$ , тугоплавкостью -  $T_{пл}$ .

10. Развитие и совершенствование прогнозирования, основанного на корреляции типа «свойства – состав» шло по тому же эволюционному пути, что и корреляция «свойства-свойства». Примерами такого развития и совершенствования являются:

а) периодический закон Менделеева, отражающий периодическую зависимость химических элементов от их атомного веса, впоследствии уточненный и усовершенствованный до состояния сегодняшнего дня.

б) закон Н.С.Курнакова, отражающий принцип изменения физических характеристик многокомпонентных систем с изменением состава для различных типов диаграмм состояния и основанный на них метод физико-химического анализа сплавов.

11. Развитие науки привело к увеличению числа параметров, пригодных для корреляции их со свойствами. В результате такого развития, метод корреляции привел к возникновению мультивариационного анализа – отысканию определенного числа параметров, через которые могли быть выражены физико-химические свойства материала. Развитие вычислительной техники, успехи математического моделирования, позволяют значительную часть работы переложить на ЭВМ и, тем самым, открыть возможность для ускорения решения проблем прогнозирования материалов.

12. Согласно Б.Б.Гуляеву, основными этапами направленного синтеза сплавов являются:

– формулировка требований к свойствам и определение основы сплава;

- выбор ряда легирующих элементов и контролируемых примесей по физико-химическим, технологическим и технико-экономическим характеристикам путем построения специальных диаграмм;

- выбор состава сплава и параметров его термической обработки, основывающийся на активном эксперименте и теории оптимизации.

13. Подобный подход для прогнозирования диаграммы «состав - свойства» предпринят Е.М. Савицким. Его метод основывается на обучении человеком ЭВМ распознаванию объектов различной природы. В результате обучения ЭВМ по определенным алгоритмам вырабатывается решающее правило для отнесения неисследованных объектов к одному из известных классов. Это позволило предсказать пределы, в которых должны быть заключены численные значения температуры перехода в сверхпроводящее состояние многих неизученных фаз:  $V_3Bi$ ,  $V_3Pb$ ,  $Re_3Nb$ ,  $Ni_3Fe$ ,  $Pt_3Nb$ ,  $W_3Rh$ ,  $Pt_3Zr$ . Учитывая, что общее количество соединений превышает 500, а экспериментально изучено из них менее 100, легко понять, сколь велико значение предсказания свойств неизученных материалов.

14. Анализ многолетних результатов развития и совершенствования науки показал, что в исследовании материалов понятие «структура» занимает одно из первостепенных мест. Достоверно установлено, что свойства материалов определяются его структурой, т.е. существует фундаментальная связь «свойства- структура», которую обозначим через  $F$ .

С другой стороны, между структурой и технологией также существует фундаментальная связь типа «структура-технология», которую обозначим через  $\Omega$ .

15. Отсюда ясно, что структура является тем параметром, через который выражается весьма важная искомая связь  $\Phi$  - «свойства- технология», которая Г.В. Самсоновым была записана в виде соотношения:

$$\Phi = F\Omega.$$

(9.2)

16. Особенность соотношения (9.2) заключается в том, что каждая из связей  $F$  и  $\Omega$ , может исследоваться и получаться автономно, независимо друг от друга, имея при этом один и тот же исходный фундамент – квантовую механику и ее основное уравнение – уравнение Шредингера. Исторические обстоятельства сложились так, что исследование связи  $F$  - «свойства - структура» - стало предметом физики твердого тела, а связи  $\Omega$  - «структура- технология» - стало предметом квантовой химии твердого тела, кристаллохимии, материаловедения.

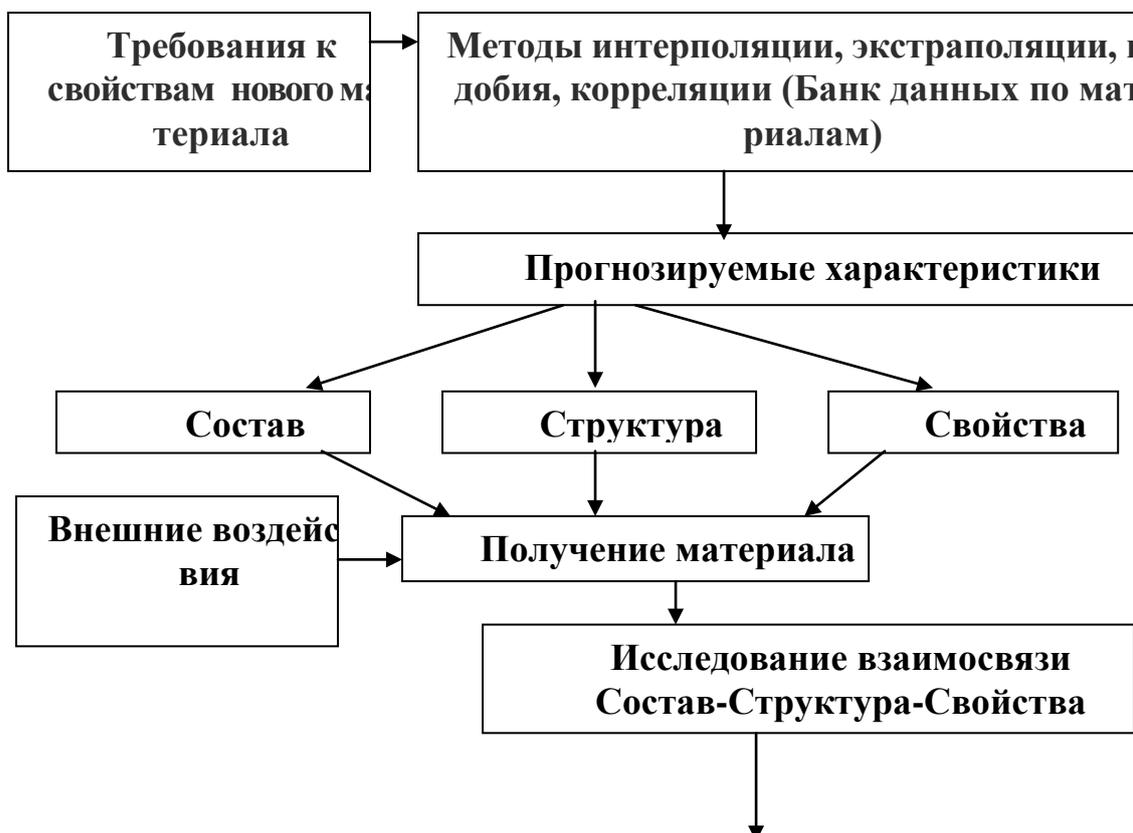
## **9.2. ПОНЯТИЕ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА И ИЗУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ СВЯЗИ «СВОЙСТВО СТРУКТУРА»**

1. Все используемые в материаловедении попытки изучения «структура - свойство», «состав - структура», «структура - технология» и т. д., используют всевозможные методы физико - химического анализа, которые дают значительные сведения для создания основ материаловедения. Отдавая должное методам физико - химического анализа, как инструменту для создания новых материалов, Г. В. Самсонов усматривал в таком подходе откровенную ориентацию на эмпиризм, стремление ответить лишь на вопрос «как» получить требуемое свойство. При таком подходе решить проблему прогнозирования свойств материалов невозможно. Нужен совершенно иной подход, позволяющий ответить на вопрос «почему» получаются требуемые свойства. Только тогда можно решить проблему прогнозируемого синтеза.
2. В связи с этим появилась настоятельная потребность в пересмотре классической (традиционной) связи при решении задач прогнозируемого синтеза (рис.9.1), состоящей из трех основных звеньев (рис.9.1 а). Классическая же схема получения новых функциональных материалов имеет вид, указанный на рис. 9.1 б.

**А**



**Б**



**Выбор оптимального состава и структуры**

Рис. 9.1 **А** - Классическая (традиционная) схема связи при решении задач прогнозируемого синтеза; **Б** - Классическая схема получения новых функциональных материалов

3. Взяв в основу выведенную им формулу (9.2) Г.В. Самсонов взамен традиционной, классической схемы (рис.9.1) предложил новую схему прогнозирования свойств материалов и принципов их создания: «состав - структура - свойства - технология» (рис.9.2 а).

Из рис.9.2.б следует, что центральной категорией в материаловедении становится «структура», а категории «свойства» и «технология» становятся вторичными, относящимися к ней, - т.е. категориями «при структуре». В частности, «свойства» характеризуют реакцию «структуры» на механические, тепловые, электрические и другие воздействия, а все технологические операции - легирование, образование соединений, различные виды обработки, методы получения материалов - представляют собой способы формирования той или иной «структуры».

4. Одной из главных особенностей понятия «структуры» является ее мно-  
**А**

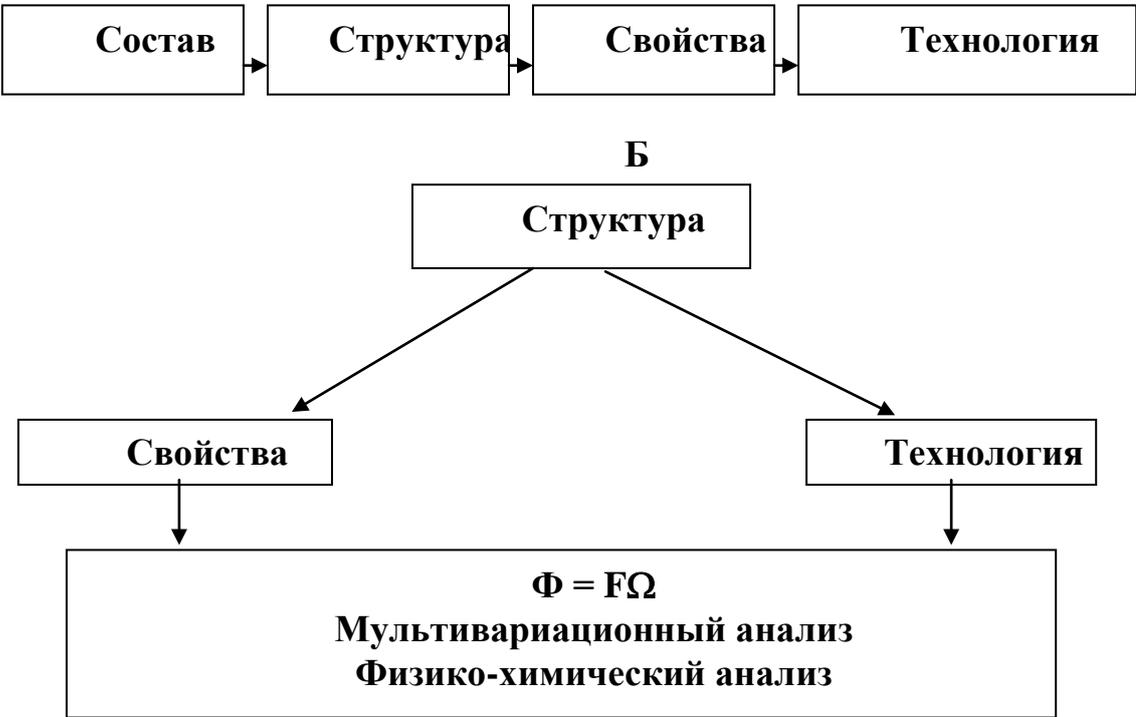


Рис. 9.2 А - Основные связи при решении задач прогнозируемого синтеза по Г.В. Самсонову; Б - Научный подход по прогнозированию свойств материалов и их созданию по Г. В. Самсонову

**гоэтажность**, о которой достаточно подробно говорилось раньше (параграф 4.1, рис. 4.2).

5. Каждый **этаж** структуры базируется на своих объектах: микроструктура - границах зерен, доменах; атомная структура – на точечных дефектах (вакансии, примесные атомы, нестехиометрия), линейных дефектах (краевые, винтовых, смешанных, дислокациях, плоских дефектах); кристаллическая структура – на типах кристаллической ячейки, характеризуемой шестью параметрами; электронная структура – на распределении электронов по энергетическим состояниям в атомах и химических соединениях.

Последние два типа структуры - кристаллическая и электронная, характеризуют идеальный материал, представляющий собой неограниченный монокристаллический стехиометрический, беспримесный и бездефектный материал, а все остальные этажи структуры, представляют реальный материал с различными отклонениями от идеальности

6. Следует оговорить, что структура вещества не исчерпывается электронным уровнем. Можно рассматривать далее структуру атомных ядер, однако за исключением нескольких специфических случаев, например, анализа мессбауэровских спектров или изотопических эффектов, электронный уровень является вполне достаточным для рассмотрения свойств материала на сегодняшнем уровне.
7. Каждый из этажей этой иерархии **самостоятельно** влияет на структурные свойства и поэтому может рассматриваться и изучаться самостоятельно, автономно, своими специфическими методами исследования. Так возникла металлография, рентгенография, электронография и другие отрасли, отражающие особенности и специфику каждого из этажей структуры. По этой причине каждая из структур является наблюдаемой, т.е. ее физические характеристики можно определить прямыми или косвенными методами и для каждого из этажей создана своя теория.
8. Например, для микроструктуры - теория границ зерен, в которую включается размер и ориентация зерен, для атомной структуры - теория дислокаций, точечных дефектов, в которой оперируют с плотностью дефектов, характеристиками дислокаций, высотой барьеров Пайерлса-Набарро; для кристаллической структуры - динамическая теория решетки, основными характеристиками которой являются симметрия и тип кристаллической ячейки, ее размеры, картина фононного спектра, параметр фонон-фононного взаимодействия, степень дальнего и ближнего порядка; для электронной структуры - теория электронных состояний, оперирующая с энергетическим спектром.
9. Показательным примером автономности структур каждого из этажей яв-

ляется зависимость электро - и теплопроводности от фазовой структуры. Действительно, проводимость двухфазной системы должна существенным образом зависеть от характера распределения фаз, будучи различной для двух предельных случаев, представленных на рис.9.3.



Рис. 9.3 Схема распределения второй фазы в матрице

В случае, когда проводимость осуществляется в направлении параллельном слоям - **I**, ее эффективная величина  $K_{эф1}$  должна определяться как сумма парциальных вкладов от каждого слоя.

$$K_{эф1} = V_1 K_1 + V_2 K_2, \quad (9.3)$$

где  $K_1, K_2$ - проводимость матрицы и второй фазы,  $V_1, V_2$ - объемная доля матрицы и второй фазы в материале.

В случае, когда проводимость осуществляется в направлении перпендикулярным слоям **I-II**, эффективная проводимость  $K_{эф2}$  будет иная, равная:

$$K_{эф2} = \frac{K_1 K_2}{V_1 K_1 + V_2 K_2}. \quad (9.4)$$

10. Зависимость свойств от микроструктуры в общем случае должна проявляться в закономерном их изменении при вариации размеров, формы и ориентации зерен. Типичный пример такой зависимости представляют процессы диффузии в материалах. Если для монокристаллических образцов обычной является зависимость коэффициента диффузии от температуры, определяемая законом Аррениуса:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (9.5)$$

то в случае поликристаллов часто наблюдается отклонение функции  $\ln D = f(1/T)$  от линейного хода. Точно также, игнорируя атомную структуру нельзя объяснить и предсказать наблюдаемых значений многих физико-химических величин.

11. Известно, что упругие и прочностные свойства бездефектных материалов отличаются от этих же свойств в обычных условиях в сотни и тысячи раз, т.е. на порядки величин. Это связано с атомной структурой, наличием дислокаций. Эффектом атомной структуры следует считать также часть примесного сопротивления, описываемого законом Маттисена:

$$\Delta\rho_{ат} = cx(1-x) \quad (9.6)$$

где  $x$  – атомная концентрация примеси в материале,  $c$  – константа. За счет этого вклада электросопротивление материала может существенно отклоняться от сопротивления вещества, причем отклонение должно меняться в зависимости от примесного компонента.

12. Сходным по природе с примесным, является сопротивление, обусловленное рассеянием электронов на точечных дефектах. Если в формуле (9.6)  $x$  рассматривать как концентрацию вакансий и, считая ее малой величиной, пренебречь по сравнению в единицей, то из (9.6) легко получить функцию  $F$ - зависимости «свойства - структура».

$$\Delta\rho_v = cx \quad (9.7)$$

где  $\Delta\rho_v$  – сопротивление, обусловленное рассеянием электронов на точечных дефектах, в данном случае на вакансиях.

В свою очередь концентрация вакансий  $x$ , образующихся в материале, определяется его технологией. Если вакансии образуются путем закалки, то функция  $\Omega$ - «структура - технология» будет иметь вид:

$$x = A \exp\left(-\frac{E_v}{kT_q}\right) \quad (9.8)$$

где  $T_q$  – температура закалки,  $E_v$  – энергия образования вакансии. Тогда прямая зависимость типа  $\Phi$  — «свойства - технология» получится из (9.7) при подстановки в эту зависимость значения  $x$  из (9.8):

$$\Delta\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_v}{kT_q}\right). \quad (9.9)$$

13. Вышеописанная автономность этажей структур вовсе не означает, что этажи структур не взаимодействуют друг с другом. Наоборот, между этажами существует настолько сильное взаимодействие, что все этажи образуют единое целое - материал с многообразием свойств и структур.

В частности на базе вышеприведенных теоретических основ и экспериментальных методов каждого этажа можно уверенно говорить о вкладе в какое-либо свойство, например, электросопротивление: электронной структуры (электронно - электронный вклад), кристаллической структуры (электронно - фононный вклад), атомной структуры (влияние примесей), микроструктуры (зернограничный вклад), макроструктуры (вклад за счет пористости).

Следовательно, между этажами структуры имеет место своеобразная связь, взаимодействие, причем на свойствах структуры могут сказываться «резонансные» эффекты, обусловленные одновременным действием различных этажей.

14. Примером, иллюстрирующим взаимовлияние этажей является случай упрочнения материала дисперсными частицами второй фазы. В приближении невзаимодействующих подструктур, такое упрочнение казалось бы невозможным, так как прочностные характеристики двухфазной системы должны были бы иметь значения, промежуточные между численными значениями этих же характеристик для двух фаз. Исследования показывают, что природа упрочнения в данном случае связано совместным влиянием на механические свойства двух типов структур: фазовой - дисперсных включений второй фазы в матрицу, и атомной - в первую очередь дислокационной и взаимодействием дислокаций между собой.

15. К эффектам этого же типа можно отнести влияние примесей, дислокаций, точечных дефектов на параметры распределения атомов вблизи нарушений симметрии решетки, эффект сегрегации примесей по границам зерен и т. д. Подобных примеров можно привести много. Описанная выше схема предполагает наличие взаимодействия между различными этажами структуры не в качестве исключения, а в качестве общего правила.

16. Существование этажей структуры обуславливает наличие ранга структур, включающей в себя понятия верхних и нижних этажей, наружных и более глубоких, более грубых и более детальных и тонких. В конечном счете это приводит к тому, что более глубокий этаж структуры является «подструктурой» верхнего этажа. Особенность этой структурной иерархии состоит в том, что для последовательного, нефемениологического анализа любой подструктуры требуется привлечение понятий, относящихся к структуре более глубокого уровня. Например, понять микроструктуру границ зерен можно лишь рассматривая их на более глубоком атомном уровне; полное исследование дислокационной структуры кристалла возможно дать только в случае привлечения понятий более глубокой подструктуры, а именно, симметрию кристаллической решетки; пробле-

ма о размерах, параметрах кристаллической решетки может быть решена лишь на электронном уровне, путем определения электронной конфигурации атомов, которой отвечает минимальная энергия электронного коллектива.

17. Во всей этой иерархии электронная структура занимает особое место. Она не может быть выражена через подструктуры более глубокого уровня, т.к. на сегодняшнем этапе развития науки такого уровня, такой подструктуры, нет. На сегодняшний день электронная структура выводится из «первых принципов», наиболее общих законов, описывающих движение материи, каковым является уравнение Шредингера

### **9.3 ИЗУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ СВЯЗИ «СТРУКТУРА - ТЕХНОЛОГИЯ»**

1. В последние десятилетия потребность глубокого и всестороннего изучения функции  $\Omega$  («структура - технология») настолько возросла, что она стала определять как уровень научно-технического потенциала страны, так и уровень ее цивилизации в целом. Такой «бум» в значительной мере связан с тем, что ее изучение заметно отстало от изучения функции  $F$  («структура - свойства»).
2. Изучение функции  $\Omega$  показало, что, в отличие от функции  $F$  она имеет ряд особенностей, безотносительных к типу материала. К числу таких сведений относится информация о зависимости структуры от технологии получения материала, в частности, методами твердофазного взаимодействия, например, методами порошковой металлургии, из жидкой фазы - методами литья, зонной плавки, из газообразной фазы - плазмо - химическим методом и т.д. Сюда же относится и информация о влиянии на структуру различных методов обработки материала: механической (штамповка,ковка, волочение, резание и др.), термической (отжиг, закалка, отпуск), высококонцентрированными потоками энергии (электроискровая, электроннолучевая, лазерная, ультразвуковая и др.).
3. Операции, комплекс которых приведен выше и обозначен термином «технология», сводятся в конечном счете к влиянию на **структуру** химического состава и внешних условий. Поиски связи между технологическими приемами получения или обработки материала и указанными фундаментальными параметрами базируется на установившихся и надежных теориях диффузии, рекристаллизации, термической обработки и др.
4. На основе вышеприведенных исследований разрабатываются и внедряются новые методы плавки и литья, такие как электрошлаковый переплав, вакуумно-дуговая и электроннолучевая плавка, плавка в невесомости, вакуумное рафинирование, непрерывное литье в электромагнитный кристаллизатор и др., обеспечивающие в результате изменения содержания газов, неметаллических и металлических компонентов, химических соединений,

а также за счет изменения структуры, значительное улучшение свойств материалов.

5. До настоящего времени основным способом построения диаграмм состояния остается эмпирический метод, основанный на использовании принципов физико-химического анализа по С.Курнакову и прямых металлургических и металлофизических методов.

Между тем Е.М.Савицкий указывает, что **только на опробование** всех сплавов из, примерно, 100 элементов по два, три, четыре и т.д., не хватит вещества всей массы Земли. О бесперспективности эмпирического метода говорил и П.Л.Капица. Поэтому для материаловедения остается только один путь - разработка теории и выявление экспериментальных закономерностей, позволяющих разрабатывать составы материалов с необходимыми свойствами, а также способы их изготовления и обработки, т.е. проблема направленного синтеза.

6. В настоящее время существует два главных направления в решении проблемы направленного синтеза:

- аналитическое, основанное на предварительном анализе закономерностей строения диаграмм состояния изученных систем и распространение этих закономерностей на неизученные. Основой этого направления является исследование зависимости фазового состава материала от его химического состава при заданных внешних условиях.

- расчетно-теоретическое, основанное на использовании определенных (термодинамических или квантово - статистических) моделей межатомного взаимодействия для предсказания областей устойчивых фаз.

7. Аналитическое направление состоит из ряда методов прогнозирования, важнейшими из которых являются методы последовательного сравнения: статистический и кибернетический. Каждый из этих методов основан на технике мультивариационного анализа, вследствие чего все направление называется также химико-эмпирическим. В частности, прогноз строения диаграмм состояния двойных систем, развиваемый В.М.Воздвиженским осуществляется в несколько последовательных этапов:

- классификация объектов - диаграмм состояния, по определенному признаку (типу взаимодействия, положению характеристических точек на диаграмме и т.д.);

- отбор существенных признаков - свойств, которые бы наилучшим образом характеризовали влияние компонентов на устойчивость фаз и, в конечном счете, на тип диаграмм состояния;

- построение факторов - простейших функций-признаков, более удобных для систематизации всех или определенной совокупности диаграмм состояния;

- построение статистических графиков в пространстве определенного набора факторов, где каждой точке пространства (в общем, многомерного) отвечает некоторая система.

- нахождение в этом пространстве уравнений, разделяющих системы с различным типом диаграмм состояния;
  - прогноз по полученным критериям неисследованных диаграмм состояния.
8. По такому алгоритму получен критерий Даркена-Гурри в пространстве факторов «разница атомных размеров - разница электроотрицательности компонентов», критерий Гильдбербрандта-Скотта и более сложные и универсальные критерии типа объединенных графиков В.М.Воздвиженского.
  9. Существенные результаты получены на базе кибернетического подхода к прогнозированию соединений и других особых точек диаграмм состояния. Обучение машины на примерах известных соединений позволило предсказать большое количество новых веществ, в несколько раз больше, чем их обнаружено экспериментально. Некоторые из этих веществ уже синтезированы и исследованы. Прогнозируемые и фактические свойства имеют хорошее совпадение.
  10. Расчетно - теоретическое направление использует для построения диаграмм состояния ряд модельных представлений о зависимости свободной энергии гетероатомной системы от различных факторов. В приближении идеальных растворов эта величина представляется в виде суммы свободных энергий компонентов (с весовыми коэффициентами, равными относительно количеству каждого компонента в системе), избыточной свободной энергии смешения, отражающей характер и интенсивность взаимодействия компонентов. Метод запрограммирован для расчетов на ЭВМ и использован при вычислении более чем нескольких сот диаграмм двух и многокомпонентных систем с участием переходных металлов.
  11. Разработано другое расчетно-теоретическое направление, в котором раствор рассматривается как твердое тело, обладающее определенными физическими свойствами, которые можно экспериментально измерить: коэффициентом электронной теплоемкости, параметром кристаллической решетки, модулем упругости в зависимости от состава и температуры. С другой стороны, в целях формального описания твердого раствора на языке термодинамики, раствор моделируется аддитивной системой, состоящей из невзаимодействующих подсистем:
    - Подсистемы электронов и ионных остовов «среднего размера» неискаженной кристаллической решетки при абсолютном нуле.
    - Подсистемы флуктуационных волн, статистических смещений ионных остовов, вызванных упругим искажением кристаллической решетки;
    - Подсистемы фононов;
    - Подсистемы термически возбужденных электронов;
    - Подсистемы перестановки ионных остовов.Каждая из подсистем вносит автономный вклад в свободную энергию. Причем все вклады могут быть рассчитаны непосредственно с использованием дан-

ных, полученных при измерении физических свойств, характеризующих соответствующую подсистему (рис.9.4).

12. Естественно, что ни один из описанных выше подходов не является вполне безупречным в расчетном и, тем более, в концептуальном отношении. Трудности термодинамического определения в расчете теплоты смешения или энергии взаимодействия атомов, часто встречающиеся отклонения поведения твердого раствора от идеального и даже от регулярного, необхо

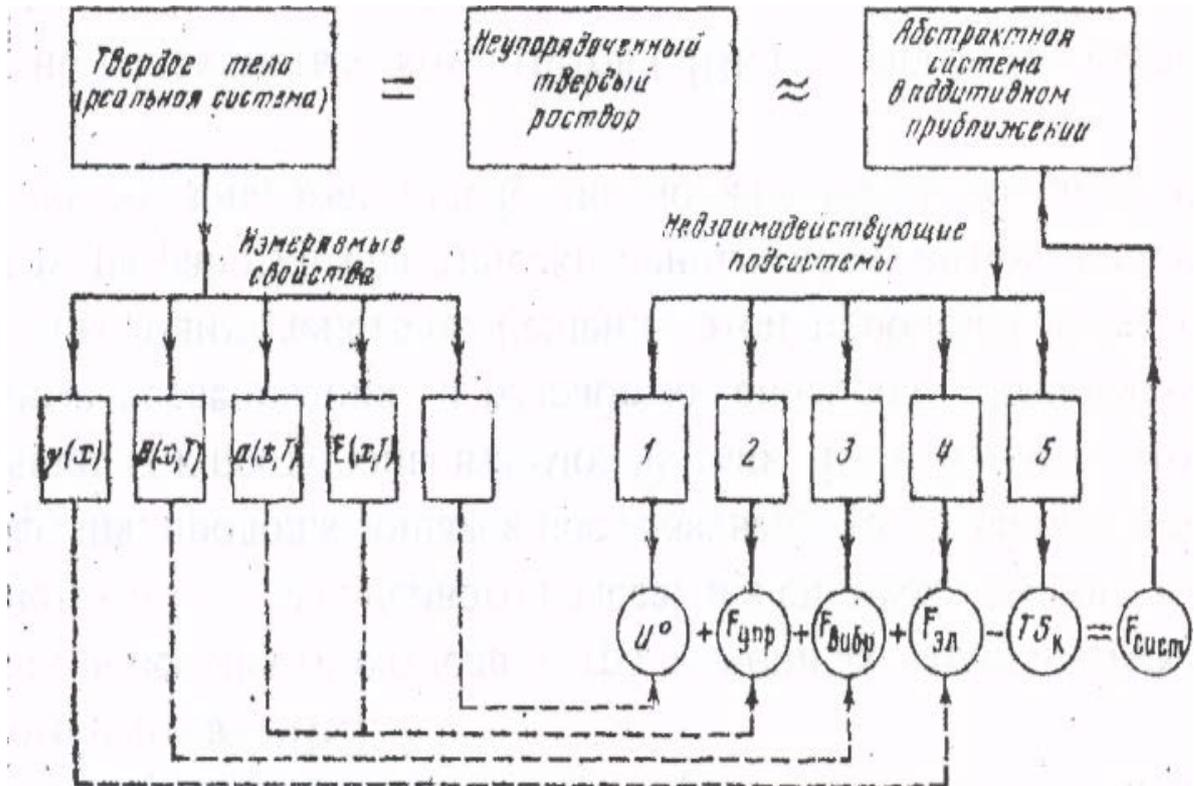


Рис.9.4 Схема модельных представлений в неупорядоченном твердом растворе

димность прогноза наряду с фазовым составом физико-механических свойств материалов, требует изучения природы устойчивости фаз и закономерностей строения диаграмм состояния на электронном уровне.

#### 9.4. ТРУДНОСТИ ПРОБЛЕМ СОВРЕМЕННОЙ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

1. Электронная структура является конечным звеном в иерархии цепи подструктур. Это определяет характерные особенности, отличающие ее от остальных структур:

На современном этапе знаний о природе вещества она не может быть сведена к другим типам структур. Если обоснование любых соотношений между параметрами, описывающие другие этажи структур, следует искать «вне» этих этажей, на более глубоком структурном уровне, то электронную структуру невозможно рассматривать «извне», объяснить с привлечением более глубокого структурного уровня, так как такового нет. Поэтому электронная структура должна выводиться из «первых принципов», наиболее фундаментальных законов, описывающих состояние микромира. Таковым является уравнение Шредингера, которое в операторной форме записывается в виде:

$$\mathbf{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (9.10)$$

где  $\mathbf{H}$  - оператор  $\varepsilon$  определяющая состояние системы, квадрат модуля которой определяет вероятность нахождения частицы в заданном объеме пространства.

Распределение электронов по энергетическим состояниям, а в более общем случае - электронов и ядер, определяет все свойства как идеальных, так и реальных (неидеальных) материалов. Таким образом, электронная структура является той фундаментальной основой, через которую могут быть выражены все другие виды структур.

2. Специфическая трудность в материаловедении заключается не в отсутствии знаний о фундаментальных законах природы, а в отсутствии математических методов, позволяющих точно решить уравнение Шредингера для многоэлектронных и многоатомных систем, так как точное решение возможно получить только для задачи двух тел - атома водорода, состоящего из ядра и одного электрона. Для атома гелия, состоящего из трех частиц - ядра и двух электронов - точного решения не существует и чем сложнее атом, тем меньше точность приближенных решений уравнения Шредингера.
3. С изобретением ЭВМ возможность табулирования решения уравнения Шредингера казалось бы открывает возможности получения достаточно хороших приближенных решений. Однако, попытка табулирования для единственного атома железа, содержащего ядро и 26 электронов, показала бесперспективность такого подхода, т.к. для получения даже грубой таблицы потребовалось бы вычисление  $10^{78}$  значений. Это значит, что во всей солнечной системе не хватило бы вещества для напечатания таблицы только для одного стационарного состояния, только для одной из степеней ионизации, только для одного атома. Отсюда вытекает неизбежность использования определенных приближений, огрубляющих истинную картину строения вещества в целях получения хотя бы некоторой доли информации, содержащейся в уравнении Шредингера.
4. Главными из используемых в настоящее время приближений являются следующие 6 приближений: изолированной системы в основном состоянии, стационарной системы, идеального кристалла, адиабатического, атомной модели или зонной модели, конфигурационной локализации.

5. В приближении изолированной системы в основном состоянии

- уравнение Шредингера решается без учета внешних возмущающих воздействий - температуры, давления, электрического и магнитного полей, механических нагрузок и т.д.
6. В приближении стационарной системы общее уравнение Шредингера заменяется уравнением, не зависящим от времени, т.е. рассмотрение ограничивается, как правило, равновесными системами и процессами.
  7. В приближении идеального кристалла на первой стадии рассмотрения игнорируются все виды подструктур, за исключением электронной и кристаллической. Задача расчета такой электронной структуры, такого идеального кристалла, существенно упрощается, поскольку его симметрия позволяет применять для анализа точные и хорошо разработанные теоретико-групповые методы.
  8. В адиабатическом приближении кристаллическая структура отделяется от электронной и рассматривается просто как источник внешних полей.
  9. В одноэлектронном приближении волновая функция всей системы представляется через волновые функции отдельных электронов, которые описываются одним из альтернативных способов - локализованными у отдельных узлов кристаллической решетки орбиталями (атомная модель) или распространенными по всему кристаллу волнами (зонная модель). В результате этого исходная задача и ее одноэлектронный прототип по трудности оказываются совершенно несопоставимыми: вместо дифференциального уравнения с астрономическим числом переменных, порядка числа электронов в кристалле, приблизительно  $10^{23}$ , приходится иметь дело с уравнением, включающим дифференцирование по трем координатам лишь одной частицы.
  10. Приближение конфигурационной локализации сочетает в себе важнейшие достоинства зонной и атомной моделей, т.е. более адекватно, чем каждая из указанных теорий порознь или обе в совокупности, отражает дуализм электронной подсистемы.

### ***9.5 ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ***

1. Формальный переход от многоэлектронной волновой функции к одноэлектронной ее аппроксимации позволяет записать уравнение Шредингера для волновой функции одного электрона в лучшем из всех возможных приближений этого типа - приближении Хартри-Фока. Однако, уравнение оказывается интегро-дифференциальным и единственным надежным методом его решения является метод последовательных приближений, который заключается в следующем.
2. Исходя из физических соображений komponуется «пробная» волновая

функция  $\Psi_0$ , которая подставляется в уравнение Шредингера и находится первое приближенное решение  $\Psi_1$ , не совпадающее в общем случае с  $\Psi_0$ . Затем, используя решение  $\Psi_1$  в качестве «пробной» функции и подставив ее в уравнение находят второе приближенное решение  $\Psi_2$  и т.д. Эта работа продолжается до тех пор, пока решение уравнения, полученное на  $n$ -ом шаге  $\Psi_n$  не окажется достаточно близким к «пробной» функции  $\Psi_{n-1}$ .

3. Еще на первых этапах развития электронной теории твердого тела было высказано два соображения о целесообразном выборе первоначальной «пробной» функции  $\Psi_0$ . Физически оправданным и не противоречащим процедуре самосогласования является представление пробной функции:

- в том же виде, что и для электрона, движущегося в поле изолированного атома.
- в виде функции, характерной для электрона, движущегося в совокупном поле рассматриваемой системы.

Эти два альтернативных пути решения уравнения Шредингера в одноэлектронном приближении явились основой двух различных моделей электронной структуры твердых тел - зонной и атомной, которые в известном смысле противоположны друг другу.

4. Следующий этап эволюции электронных состояний аналогичен истории развития представлений о природе света. Известно, что дуализм электромагнитного излучения был достигнут лишь на достаточно высоком этапе эволюции, тогда как два начальных ее этапа, обнаруживали сходство с определенными этапами развития электронных состояний, поскольку оно вызвано близостью факторов, влияющих в обоих случаях на процесс эволюции. На ранних этапах развития теорий объектом внимания оказались наиболее общие черты изучаемых субстанций - корпускулярное - для светового излучения, и атомное - для электронных состояний. Корпускулярная теория света, предложенная Ньютоном, выражает прежде всего наиболее просто воспринимающиеся законы геометрической оптики, а атомная модель, история которой восходит еще к теории электронных пар Льюиса, разработана на основе того очевидного обстоятельства, что все вещества образуются из конечной совокупности атомов - представителей периодической системы элементов Менделеева.
5. Первые применения атомной модели к количественным расчетам были даны Гайтлером и Лондоном, а затем Слетером и Полингом при описании электронного строения молекулы водорода и при интерпретации магнитных свойств веществ.
6. Установленные несколько позже волновые свойства электронов, составляющие смысл теории Гюйгенса и Максвелла, и коллективные черты поведения электронов в кристалле, воплощенные в теориях Зоммерфельда и Блоха, почти полностью отвлекли внимание исследователей от исходных идей корпускул и квазиатомов. В это время интенсивно исследуются наиболее легко поддающиеся как экспериментальному исследованию, так и теоретическому описанию методами Фурье-анализа многочисленные проявления волновой природы электронов. Это положило начало развития зонной модели.
7. Простейшая модель электронной структуры зонного типа - это модель свободных электронов - позволила объяснить, рассчитать и, в известной мере, предсказать свойства металлических материалов, в первую очередь кинетические, связанные с переносом заряда или энергии в веществе. При использовании этой модели удалось теоретически обосновать эмпирически установленную взаимосвязь между электропроводностью и теплопроводностью - закон Видемана - Франца, раскрыть природу эмиссионных явлений, вычислить энергию связи металлов и их термодинамические потенциалы, проанализировать производные величины - теплоемкость, сжимаемость. Более того, зонная модель преодолела одну из основных трудностей, с которыми столкнулась классическая теория твердого тела, а именно, были

выяснены причины, по которым электроны в металле оказываются «замороженными», т.е. не участвуют в процессах, связанных с тепловым возбуждением, вследствие чего вносят аномально низкий вклад в теплоемкость кристалла. Учет периодичности поля, созданного в кристалле атомными ядрами и электронным газом, в котором движется рассматриваемый электрон, привел к пониманию сложной электронно - дырочной проводимости в металлах, природы металлических, полупроводниковых и диэлектрических свойств твердых тел.

8. Дальнейшее развитие одноэлектронно - зонной структуры привело к созданию новых более совершенных методов расчета, пригодных для формализации вычислительной процедуры на ЭВМ. На базе метода псевдопотенциала удалось предсказать симметрию столь сложных структур, как ртути, индия, галлия. Выполнены глубокие и обширные исследования формы Ферми-поверхности металлических веществ, исследован характер влияния топологии этой поверхности на свойства и процессы, определяющиеся рассеянием электронов. Обоснована концепция одночастичных возбуждений вблизи поверхности Ферми и развит ряд резонансных экспериментальных методов изучения формы этой поверхности. Значительное развитие получили спектральные методы (оптическая, рентгеновская и электронная спектроскопия), позволяющие исследовать структуру энергетического спектра твердого тела в широком интервале энергий.

9. Однако, проведенные в дальнейшем экспериментальные исследования электронной структуры различных веществ с привлечением фотоэмиссионной методики привели к выводу, что в большинстве случаев одноэлектронная зонная теория не обеспечивает даже качественно удовлетворительной интерпретации действительно наблюдаемой электронной структуры. Было достоверно установлено, что большинство явлений, наблюдаемых в фотоэмиссии, хорошо объясняется с привлечением атомной, а не зонной теории и влияние периодичности решетки мало сказывается на этих явлениях.

Возникла противоречивая ситуация: многочисленный ряд явлений прекрасно объясняется и описывается зонной теорией, но в ряде случаев зонная теория оказалась бессильной. Эти случаи хорошо укладывались в точку зрения атомной теории.

10. С целью выхода из противоречивой ситуации были предприняты попытки представить атомную модель как некоторую «перефразировку» зонной модели или же доказать ошибочность одной в противоположность истинности другой.. Однако эти попытки не имели успеха, так как атомная модель оказалась наиболее эффективной именно в тех случаях, когда зонная теория оказывалась или в затруднении, или же вовсе неприменимой.

11. При рассмотрении функции  $F$  («структура - свойства») проявляется целый ряд как «зонных» свойств, таких как электропроводность, теплопроводность, электронная теплоемкость, магнитная восприимчивость и др., так и «атомных» свойств, таких как диффузия, адсорбция, контактное взаимодей-

стве, каталитическая активность и т. д.

Наиболее интересный с практической точки зрения класс металлических веществ - переходные элементы - не могут быть полностью описаны ни одной из граничных концепций, ни зонной, ни атомной, обнаруживая сочетание как зонных, так и атомных свойств в переплетенном виде.

12. Принципиально важный этап в развитии теории электронных состояний связан с успехами многочастичной теории конденсированных систем. Было показано, что одноэлектронно-зонная модель не эквивалентна атомной ни при каких значениях межатомных расстояний в кристалле: интерполяционная теория, переходящая в предельных случаях в атомную и зонную модели может быть построена лишь на основе явного учета кулоновского взаимодействия в веществе. Эти результаты акцентировали внимание на то обстоятельство, что обратной стороной простоты одноэлектронных теорий является их ограниченность.

**В системе взаимодействующих частиц нельзя интересоваться состоянием отдельной частицы - она зависит от состояния других частиц, т.е. оно коррелировано.**

13. Одним из важнейших следствий коррелированного характера движения электронов состоит в приобретении электронным коллективом определенных признаков «зонно-атомного» дуализма. Этот дуализм отражает генетическую связь между строением элемента в изолированном и конденсированном состояниях. Электрон принадлежит одновременно квазиатому, частично сохранившему свою индивидуальность в кристалле и всему кристаллу. Из самых общих соображений ясно, попытки абсолютизировать «зонные» или атомные черты энергетического спектра игнорируют отношения между целым и его частью, отношение, при котором противоположности существуют в форме диалектического единства. Два подхода в теории электронных состояний соответствуют двум принципиально возможным способам «построения» конденсированной системы - из атомов или же из электронов и ионов.

14. Существенно отметить, что при любом способе «построения» кристалла, корректное его описание предполагает дальнейший учет взаимодействий: межэлектронного, если в качестве исходной картины использовалась одноэлектронно - зонная модель или же межатомного, если использовалась атомная модель.

15. Относительная величина параметров **внутриатомной и межатомной** кинетической энергии характеризует при этом уровень «атомных» и «зонных» черт в двойственном поведении подсистемы валентных электронов. Возникновение атомных черт в зонной модели, при учете кулоновского взаимодействия электронов, было проиллюстрировано на примере описания в рамках этой модели рассеяния нейтронов при низких и высоких температурах в магнитных материалах (спин волновое рассеяние и парамагнитное рассеяние выше температуры Кюри или Нееля).

16. Альтернативный подход к учету двойственной природы валентных электронов в конденсированной системе можно развить на базе атомной модели при дополнительном учете в ней кинетической энергии зонного движения. Этот подход в большей степени приспособлен к специфике материаловедческих задач.

**Материаловеду необходимо не только указать, какими особенностями электронной структуры должно обладать вещество, чтобы оно проявило требуемые свойства, но также подобрать такой комплекс химических элементов и найти их тот состав, при котором обеспечивается образование этой структуры, т.е. отыскать не только функцию (структура – свойства), но и (состав-структура).**

17. Задача исследования связи структуры кристалла с природой входящих в него атомов и с характером их взаимодействия не может быть эффективно решена в рамках концепции зонной модели: «разрушение» атомов в нулевом приближении делает весьма сложным восстановление их в твердом теле из структурных составляющих - электронов и ядер (ионов) с почти полным сохранением химической индивидуальности.

18. В противоположность этому система приближений, основанная на атомной модели, позволяет эффективно реализовать богатейший опыт химии, получить ряд предварительных сведений об областях наиболее перспективного поиска материалов с требуемыми свойствами и в дальнейшем уточнять структуру особенно интересных систем последовательным переходом к расчётам в более высоких приближениях. Именно атомная концепция электронной структуры лежит в основе известных аналитических, статистических или термодинамических методов построения диаграмм состояния.

19. Например, по Т.А.Лебедеву общей основой для систематизации всех диаграмм состояния может служить величина энергии взаимодействия между одноименными и разноименными атомами сплавов: по мере усиления связи между разноименными и ослабления связи между одноименными атомами. При этом происходит изменение вида диаграмм состояния от полной инертности компонентов к их взаимной растворимости, образования эвтектик и соединений.

20. Высокая результативность атомной концепции доказана

М.Е.Савицким, который на основании данных об электронном строении свободных атомов и некоторого числа обучающих параметров, введенных в ЭВМ, показал возможность с высокой вероятностью (80-95%) прогнозировать все случаи образования химических соединений состава АВ, АВ<sub>2</sub> АВ<sub>3</sub> в двойных системах, а также тип реакции образования и концентрационный интервал гомогенности.

## **9.6 ПРИБЛИЖЕНИЕ КОНФИГУРАЦИОННОЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ**

1. Благодаря двойственному (и «зонному» и «атомному») поведению валентных электронов в конденсированной системе, возникла необходимость создания новой, дуалистической концепции, идеи которой в форме конфигурационной локализации валентных электронов высказывались рядом ученых: С.В.Вонсовским - «полярная модель», Я.И.Френкелем - «экситонная модель», Дж.Ванфлеком - модель «минимальной полярности». Во всех этих моделях валентные электроны твердого тела рассматриваются как образующие спектр конфигураций, которые флуктуируют на узлах кристаллической решетки в пределах характерного времени:

$$\tau = \frac{\hbar}{\Delta E}$$

где  $\Delta E$  - ширина зоны проводимости. При этом сами электронные состояния считаются близкими к атомным, однако их флуктуации подчинены условиям зонной модели - они ассоциируются с «перепрыгиванием» электронов из одного узла решетки к другому и являются иной формой учета кинетической энергии электронов. Поскольку «перепрыгивания» происходят сравнительно редко, большую часть времени электроны проводят в условиях действия атомных сил и обнаруживают поведение, характерное для обеих одноэлектронных моделей, как зонной, так и атомной

2. На рис. 9.5 схематически представлена теоретическая основа концепции о флуктуации валентных электронов на узлах кристаллической решетки при переходе атомов из изолированного состояния в конденсированное.

На рис. 9.5 а представлено расположение уровней изолированного атома в  $d$ -подоболочке, отвечающее нулевому приближению ширины зоны.

При конденсации изолированных атомов в твердое тело (рис.9.5 б)  $d^n$ -уровни расширяются в квазичастичные зоны, что обусловлено флуктуацией конфигураций на узлах решетки.

При дальнейшем сближении атомов (рис.9.5 в) происходит перекрытие уровней, причем, степень перекрытия неодинаковое, а зависит от энергетической устойчивости конфигураций.

Рис.9.5 г представляет энергетическую зону в одноэлектронно - зонной трактовке, которая и наблюдается экспериментально.

3. Согласно конфигурационной модели достаточно хорошими, сохраняющимися в твердом теле величинами являются не только одноэлектронные квантовые числа  $l, s, m_l, m_s$ , но и их векторные суммы  $L, S, M_L, M_S$  - это обстоятельство является особенно важным для описания свойств  $d$ -переходных металлов в ряду  $d^n, s^2$ .

4. В самом деле, например, у хрома, обладающего конфигурацией  $d^5s^1$ , а не  $d^4s^2$  в рамках одноэлектронного приближения конфигурация  $d^5s^1$  считается принципиально нереализуемой. Действительно, если одноэлектронный  $s$ -уровень атома расположен ни-

же, чем  $d$ -уровень, наиболее выгодной должна быть конфигурация  $d^4s^2$ . В противном случае следовало бы образование конфигурации  $d^6s^0$ . Трудности, связанные с интерпретацией такого типа состояний, не возникает, если вместо одноэлектронных энергий сравнивать полные энергии различных конфигураций. При таком подходе реализации конфигурации  $d^5s^1$  у хрома означает лишь то, что выполняется соотношением:

$$E_{\text{полн}}(d^6s^0), E_{\text{полн}}(d^4s^2) > E_{\text{полн}}(d^5s^1). \quad (9.12)$$

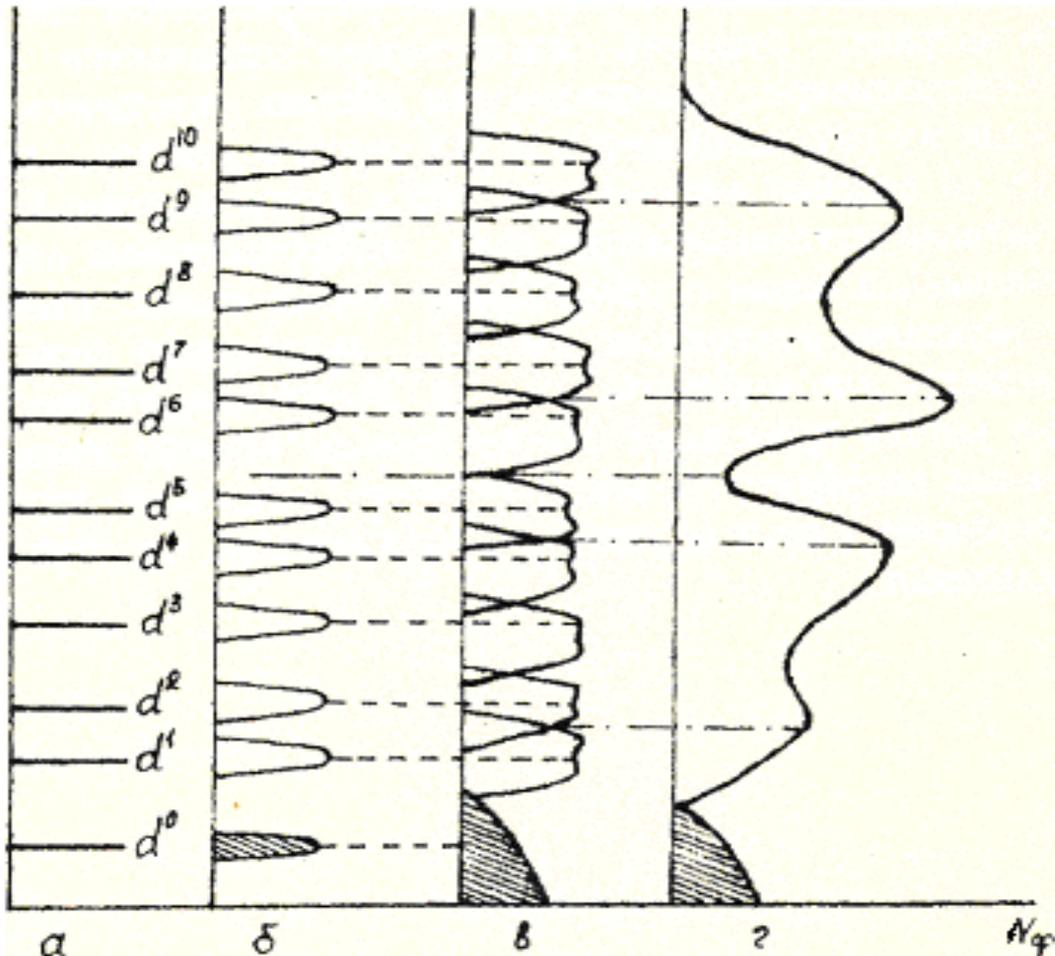


Рис. 4.6. Зависимость плотности состояний на уровне Ферми в  $d$ -переходных металлах от характера их конфигурационного спектра в различных модельных приближениях: **а**- приближение нулевой ширины зоны, **б**- приближение сильной внутриатомной корреляции; **в** - приближение промежуточной электронной корреляции; **г**- схематический вид экспериментально наблюдаемой функции

5. Важное значение в конфигурационной модели имеет стабильность электронных конфигураций  $E^1(d^n)$ , которая оценивается через соотношение:

$$E^1(d) = E_{n+1}^\lambda - E_k^\lambda \approx \frac{\partial E_n^\lambda}{\partial n_d}, \quad (9.13)$$

где  $E_{n+1}^\lambda$  - энергетический параметр, отвечающий конфигурации  $d^{n+1}$  (ее мультиплету  $\lambda$ );  $E_n^\lambda$  - энергетический параметр, отвечающий конфигурации  $d^n$  (мультиплету  $\lambda$ ).

6. Важность значения параметра  $E^1(d^n)$  для характеристики электронной структуры изолированных атомов твердых тел вытекает из того факта, что заполнение уровней в системе происходит не в соответствии с повышением энергии одноэлектронных уровней, а в соответствии с ростом параметра их стабильности  $E^1(d^n)$ . При этом условие устойчивости двух подоболочек  $i$  и  $j$ , между которыми возможен электронный обмен, имеет вид (4.7):

$$E_i = E_j,$$

где были рассмотрены результаты расчетов для  $3d$ - элементов (рис.4.7, 4.8).

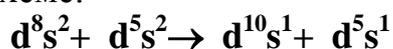
7. Возвращаясь к этому рисунку можно для полноты дальнейшего рассуждения констатировать, что ход кривых четко указывает на рост стабильности конфигураций от  $d^1$  до  $d^5$ , соответственно понижению  $E^1(d)$ , для заполняющегося в первом полупериоде уровня  $d_\uparrow$  до максимально возможной степени. Точно также во втором полупериоде стабильность конфигураций для спин - орбиталей  $d_\downarrow$ , повышается в направлении  $d^6 \rightarrow d^{10}$ .
8. Максимальная стабильность полузаполненных  $d^5$  и полностью заполненных  $d^{10}$  - конфигураций объясняется обменной стабилизацией системы электронов с наибольшим количеством параллельно ориентированных спинов в соответствии с правилом Хунда. Эта стабильность проявляется в поведении многих физико-химических свойств тех элементов, в спектре которых преобладают указанные конфигурации, а анализ соответствующих аномалий составляет наиболее важную область применения конфигурационной модели.
9. В рамках конфигурационной модели можно показать, что электронные перестройки как в изолированных атомах, так и в конденсированных системах реализуются в том случае и происходят в таком направлении, в котором они приводят к повышению статистического веса более устойчивых атомных состояний.
10. Частным случаем таких перестроек являются переходы в гетерогенных системах, вызванные разностью электроотрицательности компонентов. С этой точки зрения электроотрицательность элемента, выраженная в любой из многочисленных шкал характеризует стремление системы к повышению в ней статистического веса более устойчивых состояний. Например, электроотрицательность кислорода столь высока по той причине, что высока стабильность его  $s^2p^4$  - подоболочки и сильно

стремление к достройке ее до еще более стабильной,  $s^2p^6$  - конфигурации.

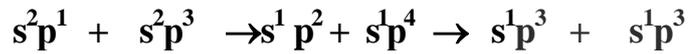
11. В переходных элементах стабильность электронных  $d^n$  конфигураций различной степени заполненности определяет не только их электроотрицательность, т.е. склонность к приобретению или отдаче валентных электронов при взаимодействии с атомами другой природы, но также направление и интенсивность  $s \rightarrow p$ ,  $s \rightarrow d$ ,  $d \rightarrow p$  и других электронных переходов при образовании конденсированной фазы из изолированных атомов.
12. Одним из примеров проявления таких переходов является «аномалия» конфигурации изолированного атома хрома. Стабильность  $d^5$  - конфигурации в этом элементе столь высока, что неизбежен «захват» одного целого электрона из  $s$ - состояния в  $d$ - подоболочку с образованием конфигурации  $d^5s^1$ .
13. Подобный эффект захвата  $s$ -электронов в  $d$ - подоболочку проявляется в элементах конца больших периодов, внешняя конфигурация которых близка к  $d^{10}$ .

Например,  $d$ -подоболочка никеля проявляет тенденцию к захвату  $s$ -электронов (обладает повышенной акцепторной способностью), которая реализуется только в конденсированном состоянии, поскольку для удовлетворения условия  $E_d = E_s$  требуется переход менее чем одного электрона.

14. Для меди с более высокой стабильностью электронной конфигурации  $d^9$ , чем  $d^8$ , характерен  $s \rightarrow d$ - переход уже в изолированном состоянии с образованием  $d^{10}s^1$ -состояния.
15. Обратный эффект - «выталкивание» избыточных  $d$ -электронов с  $sp$ -состояния наблюдается у элементов с конфигурацией валентного состояния  $d^6$  и  $d^7$ , например, у скандия, ванадия. Во всех подобных случаях наблюдается повышенная электроположительность элементов. Этим же обусловлен сдвиг максимумов твердости и упругости от элементов середины 2 и 3 больших периодов; молибдена и вольфрама, к рутению и осмию соответственно.
16. В двойных системах переходных металлов стремление к стабилизации конфигураций определенного типа приводит во многих случаях к отклонению отрицательного и даже регулярного поведения сплавов, например, в системах палладия или марганца, а также систем вольфрам - рений.
17. В ряде случаев электронные перестройки приводят к образованию промежуточных фаз, например, в системе никель-марганец, где электронный обмен происходит по схеме:



18. С изложенных позиций можно трактовать и природу некоторых соединений на основе  $s p$ -элементов. Например, боразон (BN), один из самых твердых материалов, построен по такому типу:

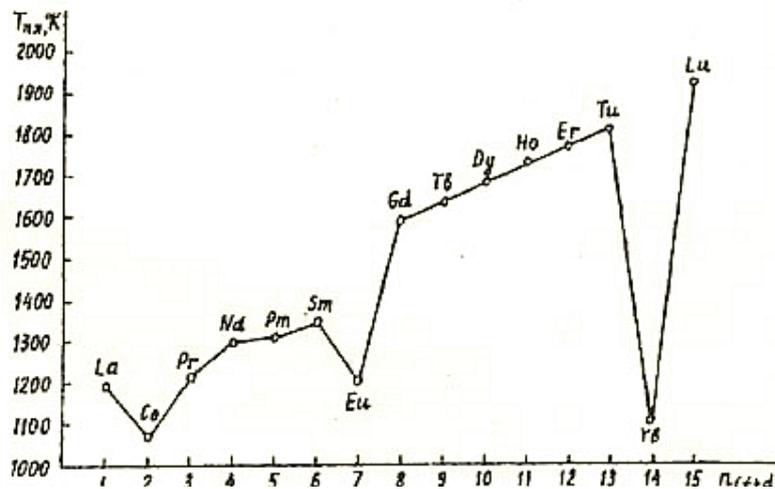


и обладает структурой алмаза за счет сходства превалирующих в нем состояний  $s^1p^3$  с состояниями углерода в алмазе, кремнии или германии.

19. В ряду РЗМ высокая стабильность полузаполненных **f**-состояний приводит к целому ряду эффектов, в частности, к аномальному падению температуры плавления европия и лютеция по сравнению с другими элементами (рис.4.7), электронные конфигурации которых менее стабильны, чем  $f^7$  и допускают в конденсированном состоянии **f**→**d**переход с учетом определенной доли «бывших» **f** - электронов в межатомной связи.

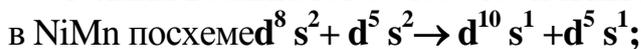
Для наиболее стабильных состояний  $d^0, d^5, d^{10}$  в связи с необходимостью нарушения устойчивой конфигурации, энергия перестройки аномально высока. По этой причине можно ожидать весьма низких значений плотности состояний на уровне Ферми.

20. Напротив, для элементов, конфигурация которых близка к стабильной, но не равна ей, например  $d^1, d^4, d^6, d^9$  такая перестройка сопряжена с образованием стабильных конфигураций. Соответственно этому энергетический параметр перестройки должен быть ниже, а плотность прифермиевых состояний испытывает локальный «всплеск» (рис.4.7). Именно таков характер поведения электронной теплоемкости или магнитной восприимчивости **d**- переходных металлов при изменении степени заполненности (**s+d**) - подболочек изолированных атомов.



**Рис. 4.7** Изменение температуры плавления в ряду лантаноидов

21. Низкие значения плотности состояний имеют место и в других случаях, когда в кристалле образуется достаточно высокий статистический вес наиболее стабильных состояний. Например, в упорядоченных соединениях эквиатомного состава А и В в результате перестройки электронных состояний возникают более стабильные состояния:



в VMn посхемед<sup>3</sup> s<sup>2</sup> + d<sup>5</sup> s<sup>2</sup> → d<sup>5</sup> s<sup>1</sup> + d<sup>5</sup> s<sup>1</sup>;

в ScCo посхемед<sup>1</sup> s<sup>2</sup> + d<sup>7</sup> s<sup>2</sup> → d<sup>5</sup> s<sup>1</sup> + d<sup>5</sup> s<sup>1</sup> → d<sup>0</sup> s<sup>1</sup> + d<sup>10</sup> s<sup>1</sup>;

в TiFe посхемед<sup>2</sup> s<sup>2</sup> + d<sup>6</sup> s<sup>2</sup> → d<sup>5</sup> s<sup>1</sup> + d<sup>5</sup> s<sup>1</sup>.

22. С образованием стабильных sp<sup>3</sup>-конфигураций связана нулевая плотность состояний (энергетическая щель) и диаграмма таких sp - систем, как алмаз, кремний, нитрид бора.
23. Весьма важным выводом конфигурационной локализации является вывод о возможности существенного изменения электронной структуры вещества с изменением его температуры. Это является и отличительной чертой конфигурационной модели от одноэлектронно-зонной аппроксимации, которая отрицает такую возможность, т.к. считается, что рост температуры приводит лишь к некоторому «размытию» электронного распределения в небольшом объеме импульсного пространства энергетической ширины приблизительно  $kT$  вблизи поверхности Ферми, а уровень эффекта измеряется малым параметром порядка  $kT/\epsilon_f$ .
24. Уровень температурных эффектов в конфигурационной модели характеризуется параметром  $kT/\Delta E$ , где  $\Delta E$  - энергетическое расстояние между основной и ближайшей возбужденной конфигурацией причем,  $\Delta E$  в ряде случаев, например, в титане, цирконии может составлять 0,1-0,2 эВ.
25. В отношении d-переходных металлов конфигурационная модель предсказывает повышение степени d-локализации, т.е. s → d - возбуждения во всех случаях, за исключением элементов, обладающих максимальным статистическим весом стабильных d<sup>5</sup> или d<sup>10</sup>-конфигураций: Cr, Mo, W, Cu, Ag, Au, или для которых должен быть обратный процесс d → s - возбуждения и понижения степени локализации электронов с температурой. Предсказанные эффекты действительно наблюдаются экспериментально: при исследовании прочностных, электрофизических и других свойств (рис.9.7).
26. Использование конфигурационной модели не ограничивается выше пере численными вопросами, они гораздо более широки и многообразны. Концепция конфигурационной локализации особенно широко применяется в теории эмиссии, адсорбции, диффузии, катализа, при описании фазовых переходов, магнитных и электрокинетических свойств, при трактовке электронной подсистемы примесных и дефектных кристаллов нестехиометрических соединений и т.д.

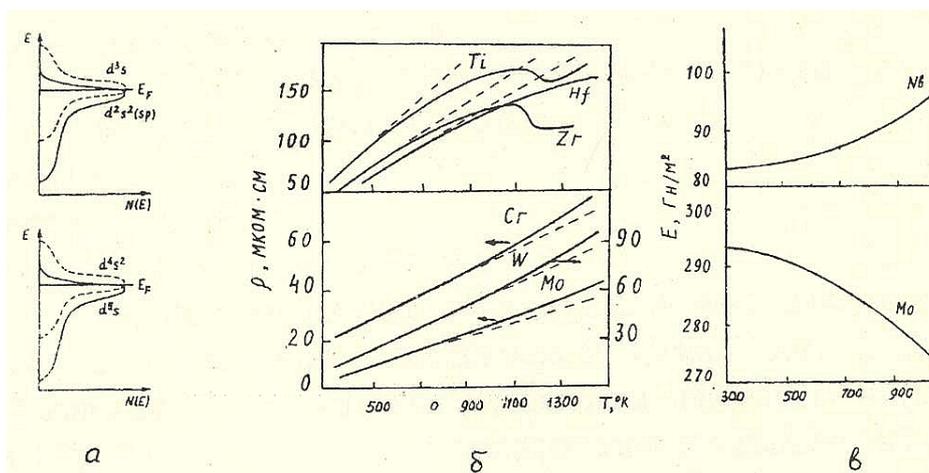


Рис. 9.7 Схема энергетических состояний; зависимость электросопротивления и модуля упругости от температуры для переходных металлов

На основе учета относительной энергетической устойчивости конфигураций разного типа модель позволяет предсказать тенденции изменения свойств веществ в ряду и группе периодической системе Менделеева в различных полиморфных модификациях элементов, при изменении относительного содержания компонентов в сплавах, в областях гомогенности соединений, при вариации внешних условий - температуры, давления.

### ***9.7 ПРИБЛИЖЕНИЯ, ОТЛИЧНЫЕ ОТ АТОМНОЙ, ЗОННОЙ И КОНФИГУРАЦИОННОЙ МОДЕЛЕЙ***

1. Конфигурационное приближение по существу является отказом от одноэлектронного приближения с учетом двойственного и сложного «зонно- атомного» поведения валентных электронов в конденсированных системах. Это было сделано с целью более глубокого проникновения в структуру вещества для восстановления полной цепочки функциональных связей «технология – структура - свойства». К этому по существу, сводится основное содержание конфигурационной модели вещества.
2. Несомненно, что конфигурационная модель не является «конечной инстанцией», последней ступенью развития наших знаний о материалах. Она, как и многие другие теории и модели, является временным этапом дальнейшего развития. Не исключено, что в дальнейшем аспекте ее развития всплывут новые противоречия и необъяснимые факты, которые потребуют замены конфигурационной модели другой, более совершенной. Но пока на пути конфигурационной модели очень много «белых пятен» - практически мало исследованных областей, которые возможно, и приведут к необъяснимым с позиций этой модели противоречиям.
3. Одной из таких областей является полиморфизм, который далеко недостаточно используется для создания материалов с требуемыми свойствами. Одной из главных задач в изучении этого явления должно стать выяснение взаимосвязи между электронной и кристаллическими структурами. С этой точки зрения само образование решетки при взаимодействии атомов и конденсации их в кристалл представляет собой первый и наиболее важный эксперимент в физике кристаллов.

Сейчас достоверно доказано различие электронной структуры  $\alpha$  и  $\beta$  - модификаций титана и циркония, железа и кобальта. Экспериментально доказан и

теоретически обоснован факт принадлежности  $\alpha \rightarrow \alpha'$  и  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращений в церию к классу электронных переходов.

4. Большое значение имеет развитие экспериментальных и теоретических исследований взаимодействия более высоких этажей структуры и связанного с этим взаимодействием отличия свойств реального кристалла от идеального. Без учета взаимодействия электронной структуры со структурами других типов общий квантовомеханический уровень описания материала и его свойств - в значительной степени фикция.
5. В настоящее время доказано отличие электронного распределения вблизи ядра дислокаций, вблизи примесных атомов, вблизи поверхности материала и т.д. от распределения электронов в идеальном кристалле. Для исследования этого отличия разработаны мощные экспериментальные методы: эффект Месбауэра, ЭПР, ЯМР, метод электроннопозитронной аннигиляции и др., а также развит ряд эффективных теоретических моделей, способных описать возмущающее влияние примесей на электронный и фононный спектр твердого тела - модели Андерсена, Х.Фриделя и др.
6. В рамках метода псевдопотенциала удалось перейти к расчету таких параметров неидеальных кристаллов как энергия дефектов упаковки, энергия образования вакансий, рассмотреть ряд свойств неупорядоченных сплавов и жидких металлов.
7. Такие сложные системы как стекла или керметы, такие эффекты как возникновение гигантских магнитных моментов в некоторых сплавах, хладноломкость, измельчение зерен в металлах, как процессы пайки металлов, глобуляция графита в чугунах, представления о контактном потенциале, нестехиометрия соединений и др. могут быть описаны лишь на основе концепции электронной структуры, взаимодействующей с подструктурами макро-, микро- и атомного уровней.
8. Становится все очевиднее, что прочность, пластичность, хрупкость нельзя глубоко понять лишь на атомно-дислокационном уровне, игнорируя особенности электронной структуры материалов. Установлено, что под воздействием внешних агентов, возбуждающих электронную подсистему, даже типично ковалентные кристаллы проявляют заметную пластичность. Отсюда ясно, что решение важнейшей проблемы создания материалов, одновременно обладающих и высокой прочностью, и высокой пластичностью, упирается в проблему формирования в веществе сильных электронных локализаций, обеспечивающих высокую прочность с нелокализованными (коллективизированными) электронами, ответственными за пластичность.
9. Примером практической реализации идеи сочетания высокой прочности и пластичности является пластичность прочного карбида вольфрама на протяжении более чем полувека используемого для обработки металлов.

Замена карбида вольфрама в твердых сплавах стала возможной при легировании непластичного карбида титана азотом, атомы которого замещают часть атомов углерода, образующих  $sp^3$ -гибрид и ответственных за высокую хруп-

кость. Пластифицирование карбида титаном происходит за счет дополнительного электрона, привнесенного азотом.

Аналогичным образом может быть осуществлено некоторое пластифицирование алмаза, которое крайне необходимо для релаксации напряжений, возникающих в поверхностных слоях, обрабатываемых алмазом материалах.

В кубическом нитриде бора (боразоне), имеющим структуру алмаза, избыточный по отношению к  $sp^3$ -гибриду электрон азота мигрирует между атомами азота и бора, обеспечивая последнему статистическое образование гибрида и одновременно пластифицирование нитрида бора по сравнению с алмазом.

Аналогично этому добавления рения к вольфраму, обладающему максимально высоким статистическим весом связующих  $d^5$ -конфигураций, способствует повышению концентрации нелокализованных электронов в системе, увеличивая тем самым пластичность вольфрама.

10. Еще одним важным резервом улучшения свойств материалов заключается в более глубоком изучении и широком использовании возбужденных состояний вещества. Возможностью образования таких состояний на электронном уровне структурной иерархии является, например, наличие электропроводности у металлов и отсутствие ее у диэлектриков. На уровне кристаллической структуры возбужденные состояния определяют вклад решетки в теплопроводность. С такими же состояниями ассоциируется образование ближнеупорядоченных групп в некоторых веществах, реализация метастабильных фаз и т.п.

На уровне атомной структуры возбужденные состояния принимают участие в формировании диффузионных свойств, характеризующихся параметром энергии активации, равной разности между энергией возбужденного и основного состояний. На уровне макроструктуры и микроструктуры к категории возбужденных состояний вещества относятся композиционные материалы, обладающие рядом специфических свойств, отличных от свойств отдельно взятых компонентов.

11. Из приведенных примеров очевидно, что ни процессы, связанные с переносом заряда, энергии или вещества, ни кинетика приближения вещества к термодинамически равновесному состоянию, ни процессы, связанные с изменением активационных процессов (катализ) и многое другое, не могут быть корректно рассмотрены без учета возбужденных состояний на соответствующем этапе структурной иерархии.

12. Развитие всех известных приближений: одноэлектронно - зонного, атомного, конфигурации электронной локализации и других, несомненно приведет к постепенному выходу за рамки этих приближений, к получению новых крупных результатов. Однако, эти результаты не приведут к получению чрезмерно высокого уровня свойств, т.к. возможности улучшения свойств ограничены объективно существующей, при обычных земных условиях, картиной электронных оболочек атомов.

13. Для резкого поднятия уровня свойств материалов должна быть изменена исходная электронная структура атомов, что возможно при воздействии

на нее сверхмощных полей, возмущающих давлений, температур и других факторов, которые существуют в просторах вселенной и создают такие объекты, как нейтронные звезды, черные дыры, сингулярное состояние вещества.

14. Физическая картина изменения обычного материала при сверхмощных воздействиях, например, сверхмощных давлениях такова, что в начале происходит заполнение всех внешних электронных оболочек, их упорядочение, после чего начинается разрушение этого упорядочения и металлизация вещества. При давлениях около 1,5-2 Мбар происходит разрушение электронной структуры, ликвидация химической индивидуальности элементов, т.е. вырождение периодической системы элементов. При давлениях выше 10 Мбар происходит переход в сверхплотное металлическое состояние из ядер и электронной жидкости. При дальнейшем возрастании давления возможно образование металлического водорода и нейтрализация вещества - захват ядрами электронов и превращения протонов ядра в нейтроны.

Вышеперечисленные состояния вещества реально существуют в астрофизических объектах вселенной в виде белых карликов, нейтронных звезд, черных дыр и т.д.

15. Отсюда ясно, что путь к овладению свойств материала лежит через экспериментальное изучение и теоретический анализ структуры с обязательным учетом взаимодействия подструктур, принадлежащих различным этажам, через исследование функциональной зависимости «свойств» от «структуры» ( $F$ ), а также «структуры» от «технологии» ( $\Omega$ ), внешних факторов (температуры, давления, электрического и магнитного полей, гравитации) и от параметров неравновесности. Исследования в указанных направлениях должна вестись на базе фундаментальных результатов, уже полученных в физике и химии конденсированных систем.
16. В перспективе, в развитии материаловедения особое значение приобретают сведения об электронной структуре. Знание состояния электронной подсистемы, являющейся решением уравнения Шредингера, позволяет выразить через нее все другие типы структур.
17. Для целей прогнозирования свойств материалов перспективным представляется дальнейшее развитие зонной, атомной и конфигурационной моделей электронного строения вещества. Огромные математические трудности, на которые наталкивается решение полной электронно-ядерной задачи, заставляет рассматривать остальные типы структур (кристаллическую, атомную, микро- и макроструктуры) независимыми от электронной, а принципиально вытекающие из этого рассмотрения единство свойств относить к эффектам «взаимодействия» подструктур различных этажей. Сами характеристические параметры внешних этажей – энергия образования вакансий и дефектов упаковки, высота потенциальных барьеров Пайерлса-Набарро, энергия границ зерен и т.п. - также

определяются особенностями электронной структуры вещества.