

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Иркутский государственный университет»

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А. П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук

*Методы экспериментальной физики
конденсированного состояния*

А. А. Шалаев

ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

В двух частях
Часть 1

Учебное пособие



УДК 544.2
ББК 24.5
Ш18

Печатается по решению ученого совета
физического факультета ИГУ

Серия издается с 2013 г.

Редактор серии заслуженный деятель науки России,
д-р физ.-мат. наук, проф. *А. И. Непомнящих*

**Издание подготовлено при частичной поддержке
Программы стратегического развития ИГУ на 2013–2016 гг.,
проект Р132-ОУ-002, в рамках научно-образовательного центра
«НОЦ физического материаловедения и спектроскопии
конденсированного состояния»**

Рецензенты:

д-р хим. наук *В. В. Акимов*
д-р физ.-мат. наук *А. А. Гаврилюк*

Ш18

Шалаев А. А.

Основы физического материаловедения : учеб. пособие /
А. А. Шалаев. – Иркутск : Изд-во ИГУ, 2013. – 159 с. – (Методы
экспериментальной физики конденсированного состояния).

ISBN 978-5-9624-0883-5

ISBN 978-5-9624-0931-3 (ч. 1)

В пособии рассмотрены свойства полупроводниковых и диэлектрических материалов с позиции прикладного материаловедения. Показано влияние природы химических связей, химического и фазового состава, атомной структуры и структурных несовершенств на свойства этого материала. Излагаются современные методы элементного анализа вещества. Пособие содержит учебный материал по разделам «Химические связи, строение атомов и периодический закон Д. И. Менделеева», «Основные свойства диэлектриков, полупроводников и металлов» и «Физические методы анализа вещества».

Пособие предназначено для бакалавров 3–4-х курсов, магистров и аспирантов физического факультета, обучающихся по направлениям «Электроника и нанoeлектроника», «Физика».

Библиогр. 22 назв. Табл. 10. Ил. 81

УДК 544.2
ББК 24.5

ISBN 978-5-9624-0883-5
ISBN 978-5-9624-0931-3 (ч. 1)

© Шалаев А. А., 2013
© ФГБОУ ВПО «ИГУ», 2013
© ИГХ СО РАН, 2013

Оглавление

Предисловие	4
Глава 1. Химические связи, строение атомов и периодический закон Д. И. Менделеева	5
§ 1. Химические связи. Типы химических связей	5
§ 2. Электронное строение атомов	13
§ 3. Периодический закон и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	18
§ 4. Энергетические зоны валентных электронов	25
§ 5. Прочность химических связей	33
§ 6. Направленность и насыщенность химических связей	41
Контрольные вопросы	43
Глава 2. Основные свойства диэлектриков, полупроводников и металлов	44
§ 1. Общие положения	44
§ 2. Электрические свойства	46
§ 3. Тепловые свойства	55
§ 4. Оптические свойства	65
§ 5. Акустические свойства	83
§ 6. Магнитные свойства	91
§ 7. Механические свойства	105
Контрольные вопросы	112
Глава 3. Физические методы анализа вещества	114
§ 1. Атомно-эмиссионная спектроскопия. Источники возбуждения атомов, диспергирующие и регистрирующие устройства	114
§ 2. Метод атомно-абсорбционной спектрометрии	129
§ 3. Основные методы масс-спектрометрии	134
§ 4. Рентгенофлуоресцентный анализ. Источники первичного излучения и детекторы рентгеновского излучения	144
§ 5. Рентгеноструктурный анализ	153
Контрольные вопросы	156
Заключение	157
Рекомендуемая литература	158

Предисловие

Учебное пособие «Основы физического материаловедения» входит в серию «Методы экспериментальной физики конденсированного состояния» и состоит из двух частей.

В первой части показано влияние природы химических связей, рассматривается электронное строение атомов и проводится анализ периодической системы элементов Д. И. Менделеева и периодического закона, как одного из основных законов естествознания. Подробно рассматриваются электрические, тепловые, оптические, акустические, магнитные и механические свойства материалов с позиции прикладного материаловедения. Глава о свойствах написана с таким расчетом, что студент должен к ней обращаться неоднократно по мере изучения курса. Предложенный материал способствует усвоению физической сути данного свойства. В третьей главе первой части пособия излагаются принципы и особенности современных методов элементного анализа вещества. При написании данной главы были использован материал лекций для аспирантов, прочитанных научными сотрудниками ИГХ СО РАН д-ром техн. наук И. Е. Васильевой, д-ром техн. наук А. Л. Финкельштейном и канд. геол.-минерал. наук А. Н. Сапожниковым.

Во второй части будут рассмотрены основные определения термодинамики фазовых равновесий, принципы построения фазовых диаграмм и их разновидности; влияние химического и фазового состава, атомной структуры и структурных несовершенств на свойства материалов; основные методы выращивания монокристаллов и особенности этих методов.

Каждая глава учебного пособия сопровождается контрольными вопросами, в конце пособия приводится список рекомендованной литературы.

Учебное пособие предназначено для студентов физических специальностей, обучающихся по направлению «Физика конденсированного состояния».

Глава 1

Химические связи, строение атомов и периодический закон Д. И. Менделеева

§ 1. Химические связи. Типы химических связей

1.1. Силы и энергии химических связей

Каждое аморфное или кристаллическое твердое тело обладает определенным набором межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий между субъединицами, что определяет его макроскопические свойства. Разнообразие проявляемых физических, оптических и электронных свойств зависит от природы этих взаимодействий. Эта совокупность влияет на поведение материала не только в твердом состоянии, но и в менее упорядоченном жидком.

В природе известны три вида силовых полей, способных воздействовать на материальные частицы: электрические, магнитные и гравитационные. Последние два вида довольно слабы и не могут быть ответственны за экспериментально установленную высокую прочность межатомных связей. Поэтому в общем виде связь между атомами может быть обусловлена только силами электрического взаимодействия между положительными и отрицательными зарядами, которое и приводит к уменьшению энергии электронов, участвующих в связи (валентных электронов), и потенциальной энергии всего ансамбля атомов твердого тела.

Удаленные друг от друга атомы (газовое состояние) не испытывают сил взаимовлияния. По мере их сближения до расстояний порядка нанометров начинают проявляться силы электрического взаимодействия: вначале между удаленными от ядра валентными электронами и чужими ядрами, а затем между все более глубинными электронами, а также между ядрами сближающихся атомов.

Разноименные заряды (электронов и ядер) вызывают силы притяжения, одноименные – силы отталкивания. Вначале преобладают силы притяжения, а по мере дальнейшего сближения возрастает роль сил отталкивания (рис. 1.1).

Конкретное значение этих сил и результирующий эффект зависят от природы сближающихся атомов и типа возникающей меж ними химической связи. В самом общем виде, в «парном приближении», обобщенное выражение для потенциальной энергии системы $U_{\text{п}}$ в функции расстояния между атома состоит из суммы двух членов:

$$U_{\text{п}} = -\frac{\alpha}{r^n} + \frac{\beta}{r^m},$$

где α и β – константы, харак-

теризующие силы притяжения между разноименно заряженными и силы отталкивания между одноименно заряженными частицами соответственно; n , m – константы для каждого типа связи.

Минимуму потенциальной энергии $U_{\text{пmin}}$ соответствует равновесное расстояние r_0 между ближайшими атомами (ионами) в кристаллической решетке. Это расстояние, при котором силы притяжения и силы отталкивания уравниваются, а система обладает минимальной потенциальной энергией.

Интенсивность увеличения потенциальной энергии при удалении фактического расстояния r от r_0 характеризуется параметром m . Для сильных связей, к которым относятся ковалентная, ионная и металлическая, m колеблется в пределах $m = 2-3$; для слабых (ван-дер-ваальсовых) связей – $m = 6-9$. Соответственно $U_{\text{пmin}}$ колеблется от 7,0–8,0 до 0,01 эВ.

Общей характеристикой типа связи является электронная плотность δ (размерность δ – эл/нм³), описывающая характер распределения валентных электронов в пространстве кристаллической решетки – вероятность пребывания электронов в данной



Рис. 1.1. Зависимость сил электрического притяжения и отталкивания между двумя атомами от расстояния между ними r [1]

точке этого пространства. Она пропорциональна квадрату волновой функции ψ^2 . Поэтому электронную плотность часто называют *плотностью вероятности* [1].

Качественное различие характера электронной плотности для разных типов связи показано на рис. 1.2. Необходимо отметить, что только для ковалентных связей она анизотропна.

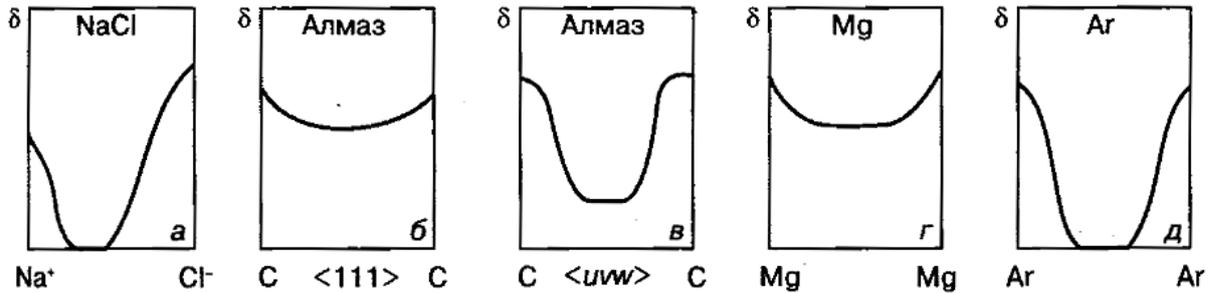


Рис. 1.2. Схема распределения электронной плотности δ между соседними атомами для различных типов химической связи: *a* – ионная; *б, в* – ковалентная; *г* – металлическая; *д* – ван-дер-ваальсова [1]

Веществ с одним типом химической связи практически нет. У химических элементов, а тем более соединений, имеет место наложение нескольких типов связи, что изменяет характер электронной плотности. В одних случаях это изменение носит микроскопически однородный характер, т. е. вероятность пребывания валентных электронов в разных микрообъемах решетки является усредненной величиной, промежуточной между вероятностями, характерными для отдельных типов связи. Следовательно, электронная плотность статистически одинакова в разных микрообъемах. В этом случае связи называют *гомодесмическими*.

В других случаях внутри одних микрообъемов (в плоскостях, направлениях) реализуется один тип связи, а между собой эти микрообъемы соединены связями другого типа. Тогда характер распределения электронной плотности в пределах указанных направлений и в направлениях между ними будет различным. Например, у графита в плоскостях базиса атомы соединены ковалентными связями, на которые каждый атом отдает три электрона из четырех, а плоскости базиса между собой – металлическими или, по мнению некоторых авторов, ван-дер-ваальсовыми. В этих случаях связи называют *гетеродесмическими*. Из этого

следуют две важные закономерности: решетки веществ с гетеродесмической связью обладают только низкой или средней симметрией, а свойства таких веществ анизотропны.

Отметим, что из четырех возможных типов связи – ван-дер-ваальсова, ковалентная, металлическая и ионная, в элементарных веществах возможны только первые три, в соединениях – все четыре.

Конкретный механизм электрического взаимодействия зависит от структуры атомов данного твердого тела, т. е. от их положения в таблице Менделеева. Различают следующие виды электрического взаимодействия и соответственно типы химической связи [1].

1.2. Кулоновское взаимодействие

Кулоновское взаимодействие может носить характер:

1) статического взаимодействия между ионами разного знака или между смещенными центрами тяжести зарядов разного знака в пределах одного атома либо молекулы (статическая поляризация) – это случай *ионной (гетерополярной) связи* (рис. 1.3). Энергии ионных связей велики и составляют величины порядка 100–800 кДж/моль;

2) динамического взаимодействия межатомных (межмолекулярных) зарядов разного знака, вызванного явлением динамической поляризации – *случай ван-дер-ваальсовой связи* (рис. 1.4).

Ионная связь возникает при большой разнице в электроотрицательностях связываемых атомов ($\Delta\chi > 2$), когда менее электроотрицательный атом почти полностью отдает свои валентные электроны и превращается в катион, а другой, более электроотрицательный атом эти электроны присоединяет и становится анионом.

Например, в хлориде натрия NaCl разность электроотрицательностей атомов равна:

$$\Delta\chi = 3,0(\text{Cl}) - 0,9(\text{Na}) = 2,1.$$

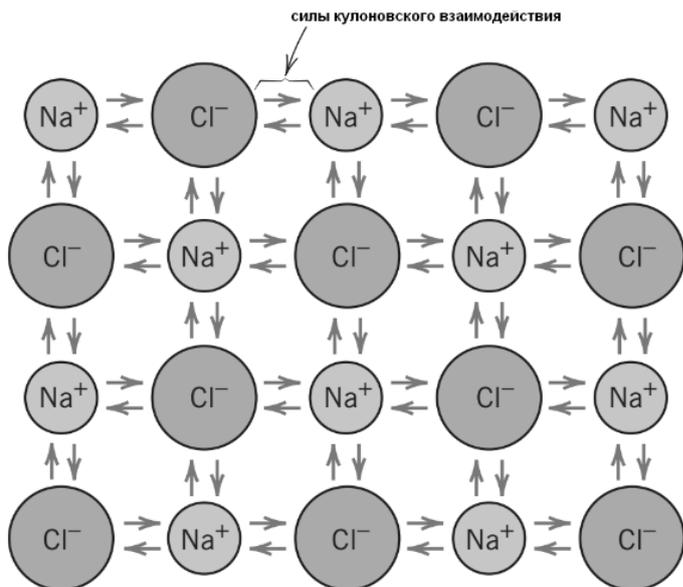


Рис. 1.3. Схематическое представление ионной связи в хлориде натрия (NaCl) [20]

Атом Na (1 электрон на внешнем уровне) и атом Cl (7 внешних электронов) превращаются в ионы Na^+ и Cl^- с завершенными внешними электронными оболочками (по 8 электронов), между которыми возникает электростатическое притяжение, т. е. ионная связь.

Ионная связь не имеет пространственной направленности, так как каждый ион связан с некоторым числом противоположных ионов, сила действия которых зависит от расстояния (закон Кулона). Поэтому ионно-связанные соединения не имеют молекулярного строения и представляют собой твердые вещества, образующие ионные кристаллические решетки, с высокими температурами плавления и кипения, они высокополярны, часто солеобразны, в водных растворах электропроводны [20].

К **связи Ван-дер-Ваальса** относятся взаимодействия между диполями (постоянными и наведенными). Сила межмолекулярного взаимодействия – в интервале энергия 0,8–8,16 кДж/моль. Этим термином первоначально обозначались все подобные по энергии силы, но сейчас термин обычно применяется к силам, возникающим при поляризации молекул и образовании диполей. В сущности, электрический диполь образуется тогда, когда возникает некоторое разделение положительной и отрицательной составляющей атома или молекулы. Связь возникает из-за кулоновского притяжения между положительным концом одного диполя и отрицательной областью соседнего диполя, как показано на рис. 1.4, 1.

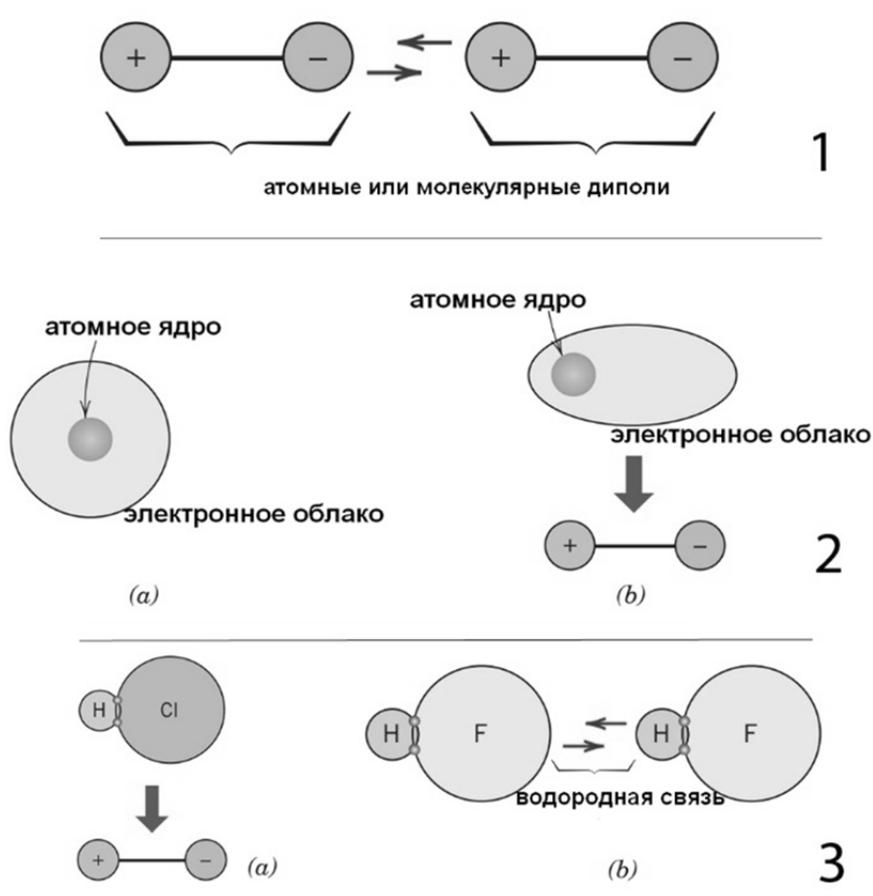


Рис. 1.4. Схемы образования связи Ван-дер-Ваальса: между двумя диполями (1); электронно-симметричный атом (2a); наведенный атомный диполь (2b); полярная молекула хлорида водорода (3a) и водородная связь в молекуле фтористого водорода HF (3b) [20]

Диполь может быть образован (наведен) атомом или молекулой, которые обычно электрически симметричны, т. е. пространственное распределение электронов является симметричным относительно положительно заряженного ядра (рис. 1.4, 2a). Все атомы испытывают постоянные флуктуации, которые могут привести к мгновенному и недолговечному искажению такой электронной симметрии и создать электрический диполь (рис. 1.4, 3b). Такой диполь в свою очередь может привести к смещению электронного распределения соседней молекулы или атома, который наведет второй диполь и который затем слабо притягивается или связывается с первым. Такой наведенный диполь является примером одного из типов ван-дер-ваальсовой связи.

Постоянный дипольный момент наблюдается также в некоторых молекулах из-за асимметричного расположения положи-

тельно и отрицательно заряженных областей – такие молекулы называются полярными молекулами. На рис. 1.4, *3a* схематически изображена молекула хлористого водорода – постоянный дипольный момент возникает из связанных положительных и отрицательных зарядов атомов водорода и хлора в молекуле HCl.

Полярные молекулы могут также индуцировать диполи в соседних неполярных молекулах, и такая связь образуется в результате силы притяжения между двумя молекулами.

К специальным разновидностям связи ван-дер-ваальса относятся **водородные связи**, которые возникают между молекулами, имеющими в качестве одного из компонентов водород (рис. 1.4, *3b*) [20].

1.3. Взаимодействие движущихся валентных электронов с ядрами

Этот вид взаимодействия также носит двойкий характер. В первом случае при сближении атомов перекрываются орбитали пары валентных электронов с противоположными спинами, каждый из которых до сближения принадлежал одному из соседних атомов. Такие пары обезличены: они непрерывно движутся, переходя от одного соседнего атома к другому. Но переход совершается только по «мостикам», соединяющим ближайшие атомы (в алмазоподобных кристаллах по направлениям $\langle 111 \rangle$). На каждый момент времени каждый атом окружен статистически разным числом валентных электронов с противоположными спинами. Электронная плотность, таким образом, сосредоточена на этих направлениях. Следовательно, валентные электроны являются локализованными. Такой механизм носит название *ковалентной (гомеополярной) связи* [1].

Во втором случае имеет место взаимодействие делокализованных (коллективизированных) валентных электронов всего атомного ансамбля кристаллической решетки с ее ионным остовом. Один из возможных механизмов делокализации – множественное перекрытие валентных орбиталей. Этот механизм соответствует *металлической связи*.

Ковалентная связь – наиболее общий вид химической связи, возникающий за счет обобществления электронной пары посредством обменного механизма, когда каждый из взаимодействующих атомов поставляет по одному электрону или по донорно-акцепторному механизму, если электронная пара передается в общее пользование одним атомом (донором) другому атому (акцептору). Валентные электроны являются локализованными (рис. 1.5) [3].

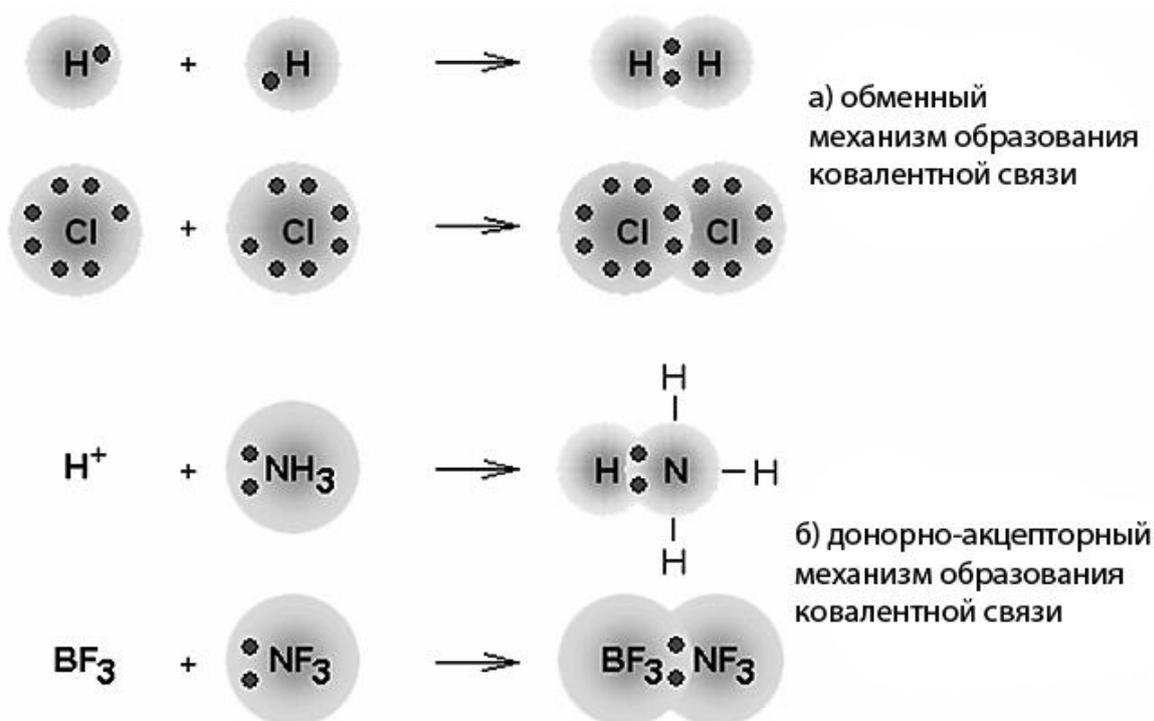


Рис. 1.5. Механизмы образования ковалентной связи

Ковалентная связь является сильной связью; например, связь между двумя атомами углерода в алмазе имеет энергию связи 7,3 эВ, если рассматриваются отдельные нейтральные атомы. Эта величина сравнима с силой связи в ионных кристаллах, несмотря на тот факт, что ковалентная связь является связью, осуществляемой между нейтральными атомами.

Металлическую связь образуют элементы, атомы которых на внешнем уровне имеют мало валентных электронов. Эти электроны из-за небольшой энергии ионизации свободно перемещаются по всему металлу и образуют «электронный газ»

(рис. 1.6). Они становятся общими для всех атомов металла. Обычно на атом приходится один или два свободных электрона. Электроны, способные принимать участие в явлении проводимости, называются электронами проводимости.

К металлам относятся две большие группы веществ: простые и переходные металлы. Металлическая связь простых металлов слабее ковалентной. Валентные электроны металлов в силу ряда причин (экранирование ядер электронами более глубоких уровней и др.) слабее связаны с ядром, легче отрываются от ядер, образуя как бы коллективизированный электронный газ, и свободно перемещаются от ядра к ядру.

Главное отличие в электронной подсистеме металлов от других твердых тел заключается в том, что в металлах валентная зона занята электронами лишь частично. Поэтому электропроводность металла связана с движением электронов в валентной зоне, а концентрация носителей заряда очень слабо зависит от температуры [17].

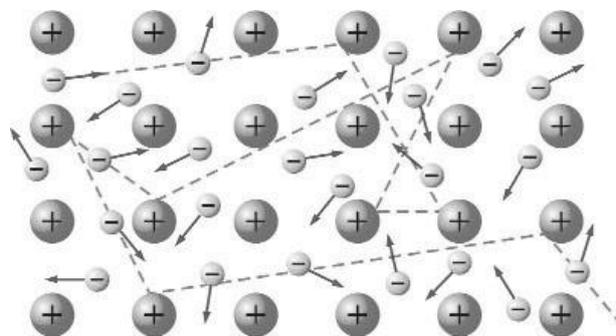


Рис. 1.6. Металлическая связь

§ 2. Электронное строение атомов

2.1. Уравнение Шредингера

Как уже было отмечено, типы химической связи, определяющие структуру и свойства веществ, весьма разнообразны. Причина этого – отличие в электронном строении атомов разных веществ, характере распределения электронов по энергиям и в движении их в кристаллической решетке (под влиянием взаимодействия с ядрами). Закономерности электронного строения атомов различных веществ лежат в основе Периодической системы Д. И. Менделеева.

Глубокое понимание электронного строения атомов и поведения электронов дает квантовая механика (уравнение Шре-

дингера, 1926 г.), которая базируется на волновых функциях электронов $|\psi|$. Квадрат этих функций представляет вероятность нахождения валентного электрона в момент времени τ в некоторой точке пространства решетки с координатами $\psi(x, y, z, \tau)$, т. е. характеризует электронную плотность.

Если известна волновая функция ψ в начальный момент времени, то, решая уравнение Шредингера, можно найти значение в любой последующий момент времени τ . Для частицы массы m , движущейся под действием силы, порожденной потенциалом $V(x, y, z, \tau)$, **уравнение Шредингера** имеет вид

$$i\hbar \frac{d\Psi}{d\tau} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\Psi + V(x, y, z, \tau)\Psi,$$

$$iA \frac{d\Psi}{d\tau} = -\frac{A^2}{2m} \Delta\Psi + V(x, y, z, \tau)\Psi, \quad (1.1)$$

где $A = \frac{h}{2\pi}$; h – постоянная Планка; $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ – оператор Лапласа; x, y, z – координаты.

Это уравнение называют временным уравнением Шредингера.

Пусть E – полная энергия квантовой системы, $\psi(x, y, z)$ удовлетворяет стационарному (т. е. не зависящему от времени) уравнению Шредингера. Тогда в уравнении

$$-\frac{A^2}{2m} \Delta\Psi(x, y, z, \tau) + V(x, y, z, \tau)\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$$

$-\frac{A^2}{2m}$ – кинетическая энергия, а $V(x, y, z)$ – потенциальная [1].

2.2. Квантовые числа

Состояние электрона в изолированном атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами n, l, m_l и спиновым квантовым числом m_s . Квантовые числа определяют состояние электронов в свободном атоме, распределение электронов по оболочкам, подоболочкам (орбиталям) и орбитам, и квантованные (дискретные) значения энергии.

Главное квантовое число n обуславливает в основном энергию электронов E ($E \sim 1/n^2$) и размеры электронной оболочки в изолированном атоме, которую образуют электроны с одинаковым числом n . Электронные оболочки по мере удаления от ядра обозначают буквами K, L, M, N, O, P и соответственно числами $1, 2, 3, 4, 5, 6$.

Орбитальное квантовое число l определяет форму орбитали и величину момента количества движения электрона относительно ядра (так называемый орбитальный момент) и может принимать целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$. Электроны с одинаковым квантовым числом l входят в одну подоболочку. Различные подоболочки, обозначаемые буквами s, p, d, f , в свою очередь состоят из $1, 3, 5$ и 7 электронных уровней (орбиталей) соответственно. На каждой орбите может быть размещено не более двух электронов, отличающихся спинами.

Приведенные символы орбиталей представляют собой первые буквы английских слов, отражающих форму спектроскопических линий, связанных с внутриатомными переходами электронов с более высоких уровней на данную орбиталь: *sharp* – резкий, *principal* – основной, *diffuse* – диффузный и *fine* – тонкий.

Магнитное квантовое число m_l , указывает на ориентацию плоскости орбиты электрона в пространстве. Значения m_l лежат в интервале от $-l$ до $+l$ (включая 0), т. е. всего $(2l + 1)$ значений.

Спиновое квантовое число m_s , характеризует ориентацию собственного момента вращения электрона вокруг своей оси, а именно: проекцию собственного момента вращения электрона на орбитальный момент. Оно может принимать два значения: $m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$ и не сказывается на энергии электрона. Собственный момент электрона (спин-момент) равен

$$s = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} . \quad (1.2)$$

Этот момент ориентирован либо параллельно, либо антипараллельно орбитальному моменту.

В соответствии с квантовой теорией полный орбитальный угловой момент можно представить как

$$M_{orb} = A\sqrt{l(l+1)} . \quad (1.3)$$

Возможные значения l приведены выше. Таким образом, угловой момент электрона свободного атома может принимать только дискретные значения. Следовательно, состояние углового момента электрона определяет угловую зависимость волновой функции и плотности вероятности $|\psi|$. С учетом квантового числа m_s максимальное количество электронов на s -орбитали равно 2, на p -орбитали – 6, на d – 10, на f – 14.

Дискретные линии атомных спектров привели Бора к постулированию его модели атома водорода, из которой следует, что энергетические уровни электронов в атоме подчиняются зависимости

$$E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2A^2} \frac{1}{n^2}, \quad (1.4)$$

где m , e – масса и заряд электрона соответственно; ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума.

Радиусы так называемых стационарных орбит определяются с помощью уравнения

$$a_n = \frac{\hbar^2}{mze^2} n^2 (n = 1, 2, 3, \dots), \quad (1.5)$$

где z – порядковый номер элемента.

После подстановки в (1.4) и (1.5) численных значений в СИ получаем значения энергии электрона на разных стационарных оболочках: $E_n = -2,1799 \cdot 10^{-18}/n^2$ Дж и соответствующие радиусы этих оболочек, м:

$$a_n = (5,2918 \cdot 10^{-11}) n^2.$$

Отсюда основное состояние атома водорода, соответствующее $n = 1$, имеет энергию $2,18 \cdot 10^{-18}$ Дж и боровский радиус $a_0 = 5,2918 \cdot 10^{-11}$ м.

Из-за малой величины энергии в единицах СИ в физике пользуются внесистемными атомными единицами, в которых за единицу энергии принимается ридберг ($1 \text{ Ry} = 13,6 \text{ эВ}$). Один ридберг представляет собой энергию основного состояния атома водорода, а одна атомная единица равна первому боровскому радиусу a_0 . Тогда в атомных единицах

$$E_n = -n^2; \quad a_n = n^2; \quad \frac{n^2}{2m} = 1.$$

Энергетические уровни электронов атомарного водорода, вычисленные на основании наблюдаемого спектра, показаны на рис. 1.7. Они закономерно уменьшаются, бесконечно сгущаясь и сходясь к границе ионизации. Расстояние между самым низким уровнем энергии и границей ионизации равно энергии ионизации. Выражение для кинетической энергии вращающегося по своей орбите электрона имеет вид

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{m^2 v^2}{2m} = \frac{p^2}{2m},$$

откуда $p = (2mE)^{1/2}$ – импульс электрона, который может принимать только дискретные значения, кратные $\frac{2\pi\hbar}{\lambda} = \hbar k$, где k – волновое число, значения которого дискретны и кратны $\frac{2\pi}{\lambda}$; λ – длина волны электрона, целые кратные значения которой укладываются на окружности орбиты.

Распределение электронов по орбиталиям подчиняется **принципу Паули** и экспериментально установленному **правилу Хунда**. Согласно принципу Паули в атоме не может быть двух электронов с четырьмя одинаковыми квантовыми числами, т. е. на каждой орбите может находиться не более двух электронов, различающихся спинами (спаренные электроны). Как уже отмечалось выше, максимальное количество электронов в подболочках s , p , d и f равно 2, 6, 10 и 14 соответственно. Пара электронов с противоположными спина-

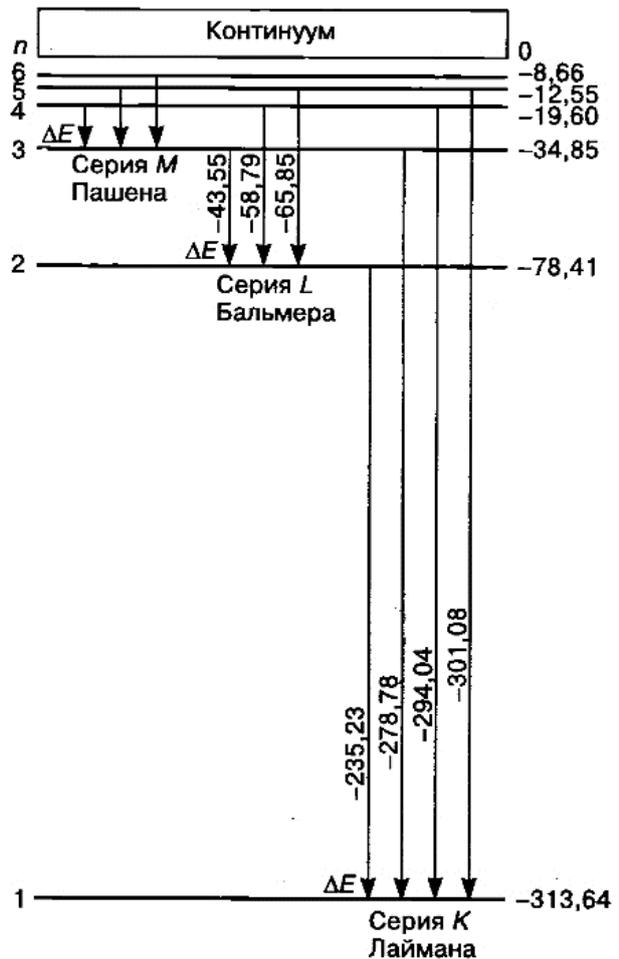


Рис. 1.7. Относительное положение энергетических уровней электронов атомарного водорода [1]

ми не обладает химической активностью в невозбужденном состоянии атома, т. е. не может участвовать в связях.

Согласно правилу Хунда (правило наибольшей мультиплетности) данная электронная конфигурация на внешней орбитали атома в невозбужденном состоянии обладает наименьшей энергией при максимальном числе неспаренных электронов (по одному в ячейке фазового пространства). В качестве примера на рис. 1.8 представлено распределение валентных $2s$ - и $2p$ -электронов в изолированном атоме алмаза в невозбужденном и возбужденном состоянии. В невозбужденном состоянии два электрона s -орбитали с противоположными спинами занимают единственную ячейку фазового пространства, а на внешней p -орбитали $2p$ -электроны размещаются по одному в двух ячейках (из трех) фазового пространства. В возбужденном состоянии один s -электрон переходит в свободную ячейку p -орбитали, все четыре ячейки ($s + p$) оказываются занятыми по одному электрону, и все электроны могут участвовать в связях [1].

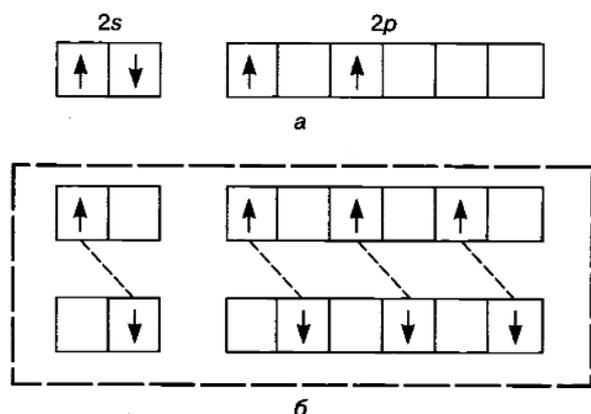


Рис. 1.8. Распределение валентных $2s$ - и $2p$ -алмаза по ячейкам фазового пространства в изолированном атоме (а) и в случае образования химической связи (б) [1]

§ 3. Периодический закон и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

Последовательность заполнения различных оболочек и орбиталей в атомах химических элементов электронами, распределение электронов по энергиям и периодичность этого распределения для валентных электронов, а также соответствующие зависимости свойств элементов, их атомные размеры и структура отражены в Периодической системе элементов. Представление

об этой периодичности и сам термин были впервые предложены Д. И. Менделеевым в 1869 г. Периодический закон является одним из основных законов естествознания. Элементы в Периодической системе были размещены Д. И. Менделеевым в зависимости от величины их атомной массы. Закон Менделеева способствовал направленному поиску новых элементов. Если к открытию Закона было известно 63 элементарных вещества, то в настоящее время – более 110. В дальнейшем с появлением экспериментальных данных о рентгеновских спектрах, оболочечной модели атома, а позднее и о его квантово-механической модели, заряде ядра и явлении изотопии Система Менделеева получила более глубокое научное обоснование и развитие.

В соответствии с современными представлениями о периодической системе элементы расположены в ней в порядке возрастания заряда ядра ze (где z – порядковый номер элемента, равный числу протонов в ядре; e – заряд электрона).

Число протонов в ядре равно числу электронов в атоме, что обеспечивает его электронейтральность. Но масса атома больше суммарной массы протонов в ядре. Отношение массы атома (пренебрегая массой электронов, которая в 1836 раз меньше массы протона) к массе одного протона не является целым числом. Связано это с тем, что ядро, помимо положительно заряженных протонов, содержит определенное количество электрически нейтральных нейтронов. Масса одного нейтрона практически равна массе протона, но число нейтронов в разных атомах одного и того же химического элемента не одинаково. Атомы данного химического элемента с одним и тем же числом нейтронов в ядре получили название *изотона* данного элемента. Так как отношение средней массы атомов одного химического элемента к массе протона не равно целому числу, то, следовательно, каждый химический элемент состоит из набора различных изотопов. Но подчеркнем главное – химические свойства элемента определяются зарядом ядра и характером распределения электронов.

Периодическая система разбита по вертикали на группы и подгруппы, а по горизонтали – на периоды. К одной группе относятся элементы с одинаковым числом электронов на валент-

ных орбиталях. В пределах группы по мере увеличения номера периода (т. е. сверху вниз) возрастает число электронных оболочек, соответственно увеличивается размер атома (см. уравнение (1.5)) и ослабляется связь валентных электронов с ядром. В итоге, облегчаются делокализация внешних электронов, их отрыв от ядра и переход в электронный газ, а следовательно, усиливается доля металлической связи.

К одному периоду относятся вещества, валентные *s*- и *p*-орбитали которых принадлежат одной оболочке (обладают одинаковым главным квантовым числом). В пределах периода с увеличением номера группы элементы расположены в порядке последовательного увеличения числа электронов на орбиталях.

Максимальное число электронов в периодах с первого по седьмой равно 2, 8, 8, 18, 18, 32, 24 (седьмой период нестроен) соответственно.

Последовательность заполнения орбиталей по мере повышения энергетических уровней соответствующих электронов имеет следующий вид:

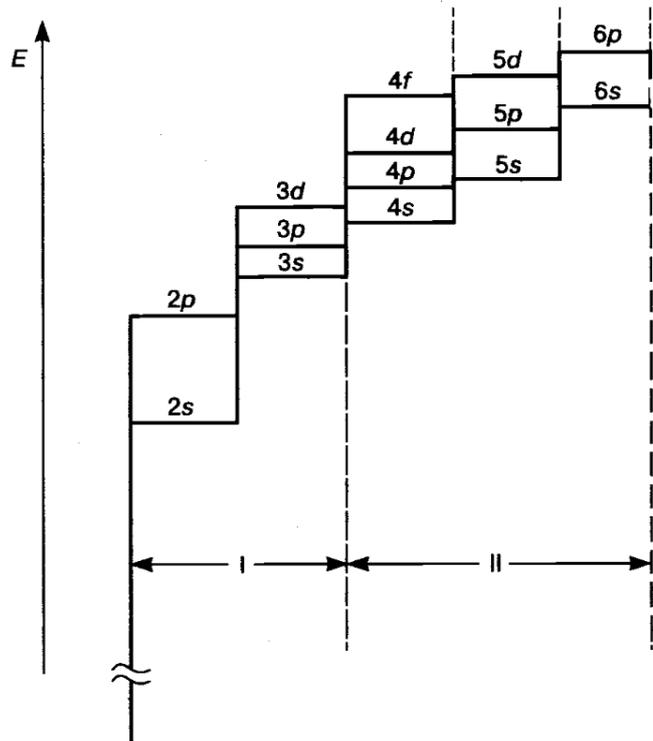
$$\begin{array}{ccccccc}
 1 & & 2 & & 3 & & 4 \\
 |1s^2| < 2s^2 < 2p^6 | < 3s^2 < 3p^6 | < 4s^2 < 3d^{10} < 4p^6 | < \\
 & & 5 & & 6 & & 7 \\
 < 5s^2 < 4d^{10} < 5p^6 | < 6s^2 < 4f^{14} < 5d^{10} < 6p^6 | < 7s^2 < 5f^{14} < 6d^{10} < 7p^6 |.
 \end{array}$$

Здесь вертикальными линиями отделены орбитали, принадлежащие одному периоду, цифры перед символом орбитали означают ее номер, цифры вверху справа – максимальное число электронов на данной орбитали, цифры вверху между вертикальными линиями – номер периода [1].

Из приведенной зависимости видно, что до четвертого периода заполнение *p*-орбиталей начинается после заполнения *s*-орбитали той же оболочки. Начиная с четвертого периода эта закономерность нарушается. После заполнения орбитали $4s^2$ на четвертой оболочке начинается заполнение орбитали $3d^{10}$ и лишь потом – орбитали $4p^6$. В пятом периоде после заполнения орбитали $5s^2$ заполняется $4d^{10}$, а затем $5p^6$. В шестом периоде после орбитали $6s^2$ заполняются соответственно $4f^{14}$ и $5d^{10}$, а затем $6p^6$, в седьмом после $7s^2$ заполняются $5f^{14}$ и $6d^{10}$ и лишь затем $7p^6$.

Элементы, у которых идет достройка орбиталей $(n - 1)d$ и $(n - 2)f$ при наличии электронов на орбитали ns и отсутствии np -электронов, называют **переходными металлами** (включая лантаноиды и актиноиды). Существенно, что у этих элементов валентными могут быть электроны не только внешней, но и предшествующей оболочки [14].

Взаимное расположение энергетических уровней подоболочек для простых и переходных металлов (2–6 периоды) представлено на рис. 1.9. Абсолютные значения энергии связи с ядром для некоторых элементов приведены в табл. 1.1. Обращают на себя внимание слабые энергии связи для валентных электронов во всех периодах и очень резкое усиление связи ядра с $1s$ -электронами по мере увеличения заряда ядра. При переходе от $2s$ - к $1s$ -орбиталям энергия связи увеличивается примерно на порядок. Энергия связи $2s$ -электронов Si, Cu и Ge равна соответственно 149, 1096 и 1413 эВ, а $1s$ -электронов – 1839, 8979 и 11104 эВ.



- Рис. 1.9. Схема взаимного расположения энергетических уровней электронов разных оболочек и орбиталей у простых (I) и переходных (II) металлов [1]

Различие в энергетических уровнях между орбиталями $(n - 1)d$ и ns , в частности $3d$ и $4s$, весьма незначительно (см. рис. 1.9), причем в одном периоде возможны случаи, когда у А-элементов $E_{ns} < E_{(n-1)d}$, у В-элементов – наоборот: $E_{(n-1)d} < E_{ns}$. Это имеет место, например, у калия (1А) и меди (1В). По мере постепенного заполнения $(n - 1)d$ -орбиталей число электронов на ns -орбиталях может равняться 0, 1 и 2, что является причиной проявления переменной валентности у переходных металлов, а также того, что элементы подгрупп IIIA и IVA имеют очень мало общего с соответствующими элементами в подгруппах В.

Таблица 1.1

Значение энергии связи с ядром электронов разных орбиталей для некоторых элементов [1]

Элемент	z	Номер периода	Электронное Строение атома	Энергия связи с ядром, эВ										
				1s ¹	2s ¹	2p ⁶	3s ¹	3p ²	4s ²	3d ¹	3d ¹⁰	4p ²	4p ⁶	
H	1	1	1s ¹	14	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
He	2	1	1s ²	14	25	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Na	11	3	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ¹	1072	63	31	1	–	–	–	–	–	–	–
Si	14	3	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ²	1839	149	100	8	3	–	–	–	–	–	–
K	19	4	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ¹	3608	377	297	34	18	5	–	–	–	–	–
Sc	21	4	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹	4493	500	407	54	32	–	7	–	–	–	–
Ge	32	4	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹	11 104	1413	1249	181	129	29	–	–	3	–	–
Kr	36	4	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶	14 326	1421	1727	289	223	89	–	24	–	11	–

В связи со сказанным выше Периодическую систему принято изображать в короткой или развернутой форме (рис. 1.10).

Таким образом, первые три периода являются короткими, а периоды, включающие металлы переходных групп, – длинными. В общем виде вдоль периода (слева направо) тип химической связи меняется так: металлическая, металлическая – ковалентная, ковалентная, ковалентная – ван-дер-ваальсова, ван-дер-ваальсова. В короткой форме (рис. 1.10, б) к одной группе относят элементы с одинаковым суммарным числом потенциально валентных электронов в заполняющихся *s*-, *p*-, *d*- и *f*-орбиталях. При этом в пределах группы элементы, содержащие только (*s* + *p*)- или (*s* + *d*¹⁰)-валентные электроны, смещены (обычно вправо) относительно элементов, у которых имеются только *s*- или (*s* + *d*)- или (и) *f*-электроны (нет валентных *p*-электронов). Группа как бы разделяется на две подгруппы А и В. Первая (левая) относится к В-подгруппе, вторая – к А.

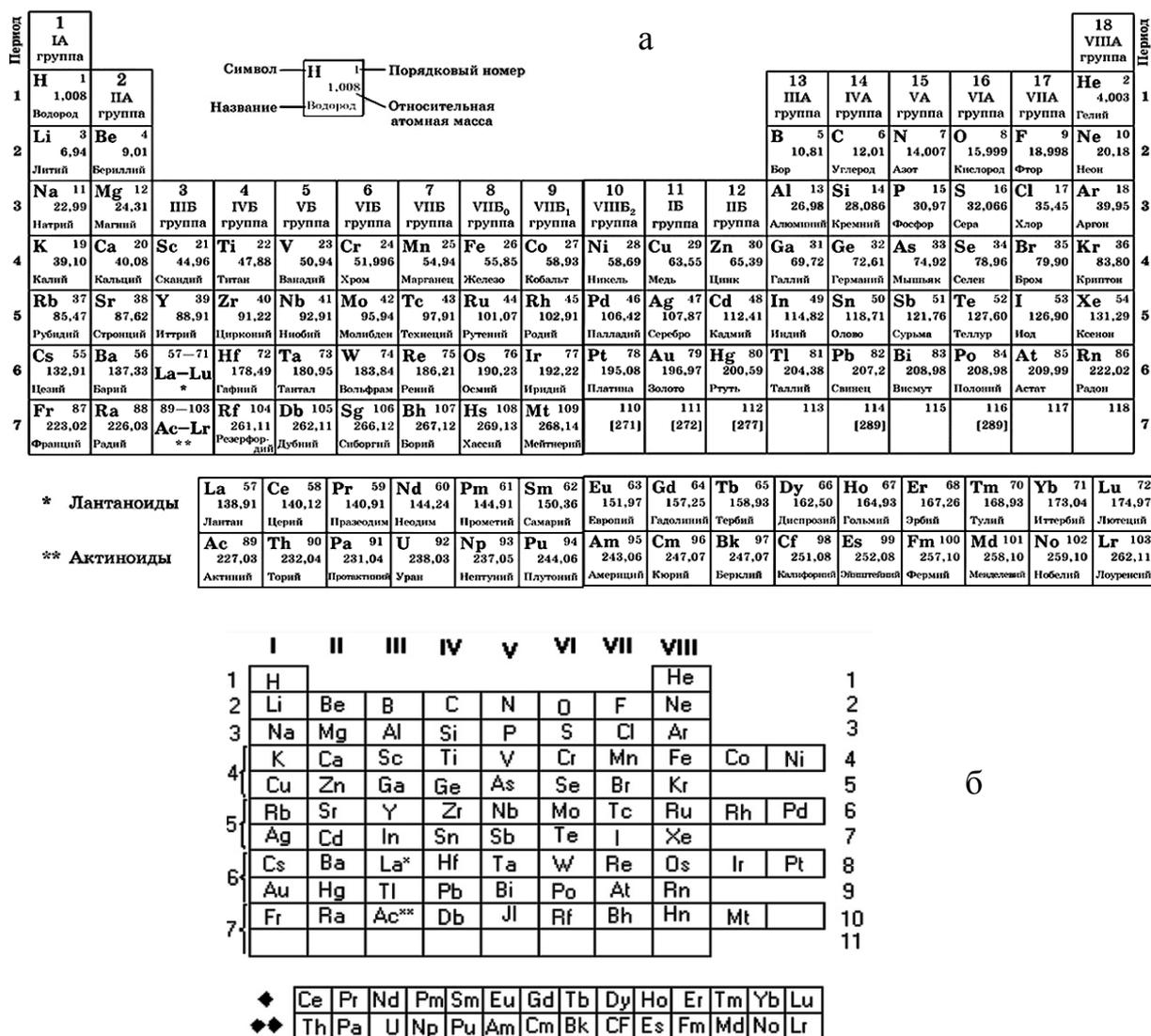


Рис. 1.10. Периодическая система в развернутой (а) и короткой (б) форме

По-инному построена развернутая форма таблицы Менделеева (рис. 1.10, а). К подгруппе А относятся все элементы, в которых *d*-оболочка еще пуста или застраивается. Важно, что они не содержат *p*-электронов. К подгруппе В относятся все элементы, в которых полностью застроена *d*-оболочка (до 10 электронов) и содержатся *s*- и *p*-электроны.

На рис. 1.11 приведена зависимость температуры плавления $T_{пл}$ элементов таблицы Менделеева от номера подгруппы и атомного номера элемента. Сравнение рис. 1.11 и таблицы Менделеева (рис. 1.10) подтверждает периодический характер этой зависимости. Она хорошо объясняется исходя из правила Хунда.

Каждый период начинается с заполнения заново очередной оболочки валентными электронами. До середины подоболочки каждая ячейка фазового пространства заполняется одним неспаренным электроном, который может участвовать в химической связи. Со второй половины подоболочки ячейки фазового пространства начинают заполняться вторым электроном с противоположным спином. Число валентных электронов, которые могут участвовать в связях, начинает уменьшаться, а следовательно, ослабляется прочность химической связи и $T_{пл}$ понижается.

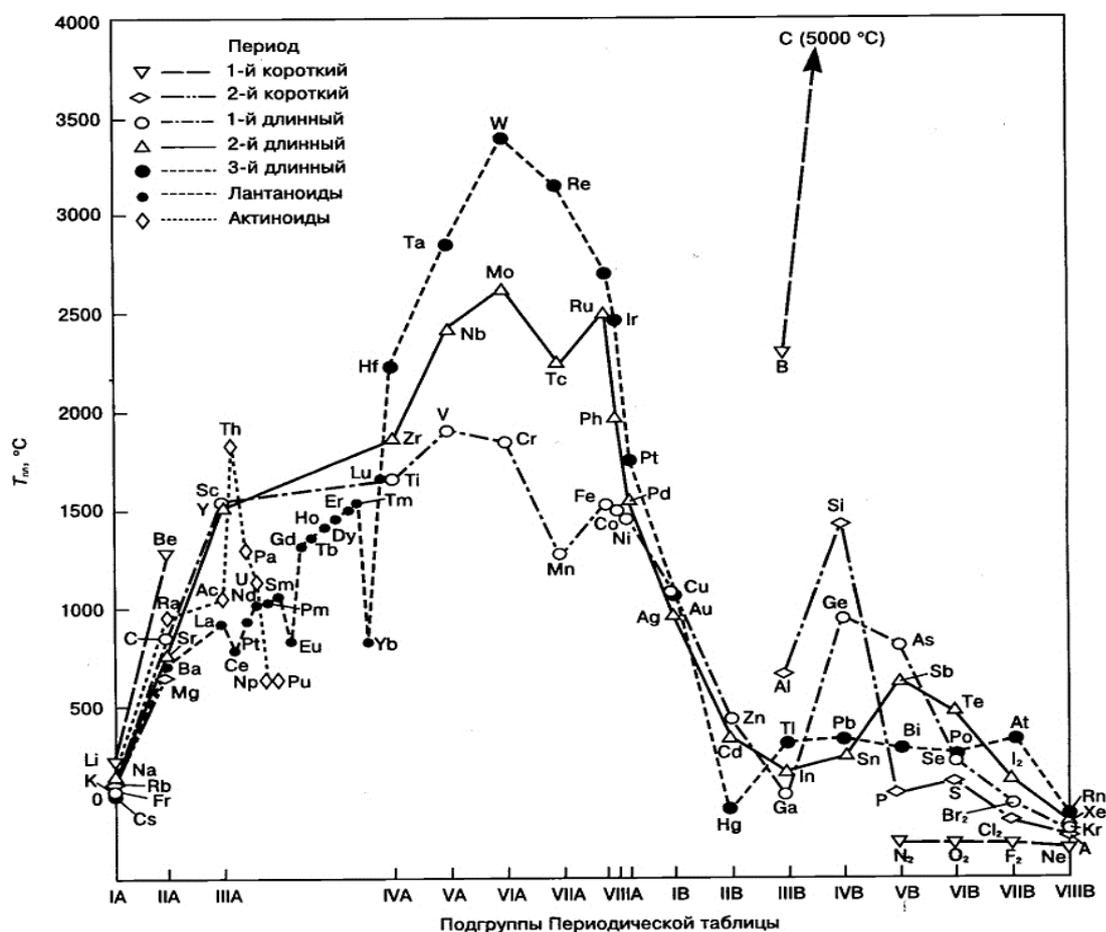


Рис. 1.11. Зависимость температуры плавления от расположения элементов в Периодической таблице Д. И. Менделеева [3]

Электронное строение атомов, на котором построена периодическая система, лежит и в основе закономерностей атомной структуры химических элементов, без знания которых немислимо и материаловедение.

На рис. 1.12 приведена связь атомной структуры элементов с их положением в Периодической таблице Менделеева (при комнатной температуре). Обозначения атомной структуры на рис. 1.12 даны в недавно предложенной и все шире используемой форме.

		1-й																		
		1	2																	
		A_3^a	A_3^a																	
		H	He																	
		IA	IIA			IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIIIB	VIIIB								
2-й		3 A_2 Li	4 A_3 Be			5 T B	6 A_4 C	7 C^a N	8 M^a O	9 M^a F	10 A_2^a Ne									
3-й		11 A_2 Na	12 A_3 Mg	III A	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	IB	IIB	13 A_1 Al	14 A_4 Si	15 O P	16 O S	17 O^a Cl	18 A_1^a Ar			
4-й		19 A_2 K	20 A_1 Ca	21 A_3 Sc	22 A_3 Ti	23 A_2 V	24 A_2 Cr	25 C Mn	26 A_2 Fe	27 A_3 Co	28 A_1 Ni	29 A_1 Cu	30 A_3 Zn	31 O Ga	32 A_4 Ge	33 A_7 As	34 A_6 Se	35 O^a Br	36 A_1^a Kr	
5-й		37 A_2 Rb	38 A_1 Sr	39 A_3 Y	40 A_3 Zr	41 A_2 Nb	42 A_2 Mo	43 A_3 Tc	44 A_3 Ru	45 A_1 Rh	46 A_1 Pd	47 A_1 Ag	48 A_3 Cd	49 A_6 In	50 A_6 Sn	51 A_7 Sb	52 A_8 Te	53 O I	54 A_1^a Xe	
6-й		55 A_2 Cs	56 A_2 Ba	57 H La	72 A_3 Hf	73 A_2 Ta	74 A_2 W	75 A_3 Re	76 A_3 Os	77 A_1 Ir	78 A_1 Pt	79 A_1 Au	80 R^a Hg	81 A_3 Tl	82 A_1 Pb	83 A_7 Bi	84 C Po	85 At	86 Ra	
7-й		87 Fr	88 A_2 Ra	89 A_1 Ac																
		58 A_1 Ce	59 H Pr	60 H Nd	61 H Pm	62 H Sm	63 A_2 Eu	64 A_3 Gd	65 A_3 Tb	66 A_3 Dy	67 A_3 Ho	68 A_3 Er	69 A_3 Tm	70 A_1 Yb	71 A_3 Lu					
		90 A_1 Th	91 T Pa	92 O U	93 O Np	94 M Pu	95 H Am	96 H Cm	97 H Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw					

Рис. 1.12. Связь атомной структуры элементов с номером подгруппы Таблицы Менделеева при комнатной температуре [3]:

A_1 – ГЦК; A_2 – ОЦК; A_3 – ГПУ; A_4 – кубическая решетка типа алмаза; A_5 – объемно центрированная тетрагональная; A_6 – гранецентрированная тетрагональная; A_7 – ромбоэдрическая; A_8 – тригональная; H – гексагональная (обычно плотноупакованная (ABAC...)); R – ромбоэдрическая; C – сложная кубическая; M – моноклинная; O – орторомбическая; T – тетрагональная; a – низкие температуры

§ 4. Энергетические зоны валентных электронов

Важнейшим следствием сближения изолированных атомов с образованием атомного ансамбля является расщепление энергетических уровней электронов изолированных атомов, прежде всего валентных электронов, на подуровни (эффект «возмущения»), а также образование энергетических зон разрешенных и запрещенных значений энергии.

Рассмотрим это вначале на простейшем примере двухатомной молекулы водорода, каждый атом которой обладает одним s -электроном (рис. 1.13). Валентные электроны у изолированных атомов водорода располагаются на $1s$ -орбитали. В молекуле H_2 одноатомный уровень $1s$ расщепляется на два подуровня, на каждом из которых могут находиться по 2 электрона. Нижний из этих уровней, на котором размещаются оба электрона, называется связывающим, а верхний незанятый – антисвязывающим (или разрыхляющим). Эти подуровни разделены энергетической щелью $W = 2h$, представляющей собой интервал запрещенных значений энергии.

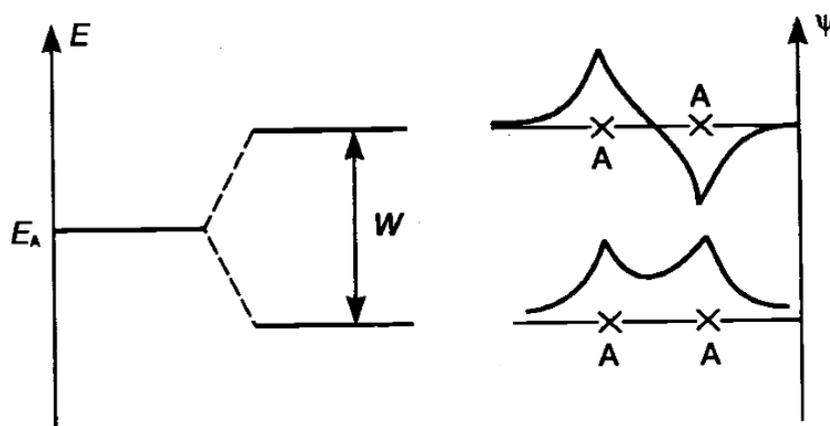


Рис. 1.13. Расположение энергетических уровней валентных электронов на примере молекулы водорода [1].
Нижний уровень – связывающий; верхний – антисвязывающий (разрыхляющий)

Из формы волновых функций ψ (рис. 1.13), квадрат которых характеризует плотность вероятности, видно, что вероятность пребывания электрона на линии связи в связывающих состояниях больше нуля, а в антисвязывающих – меньше нуля. Если сближаются не два, а N атомов, то соответственно каждый уровень свободного атома расщепляется на N подуровней. При этом сохраняется полное число разрешенных электронных состояний ($2N$).

Сказанное справедливо и для валентных электронов других (кроме s) орбиталей – p , d и f . Для каждой орбитали связывающие и антисвязывающие подорбитали образуют зоны разрешенных энергий, разделенных между собой зонами запрещенных значений.

Так как в 1 см^3 твердого тела содержится примерно 10^{23} атомов, то связывающую и антисвязывающую зоны (ширина которых порядка единиц электрон-вольта) можно рассматривать как энергетически непрерывные. Число состояний в пределах этих зон в интервале значений энергий от E до $E \pm \Delta E$, независимо от того, заняты они электроном или нет, представляет собой **плотность состояний** (рис. 1.14, а)

$$N(E) = \frac{dN'}{dE} = \frac{4\pi V}{h^3} (2m^*)^{3/2} E^{1/2}, \quad (1.6)$$

где N' – полное число состояний с энергией меньше E ; V – объем элементарной ячейки; m^* – эффективная масса электрона; E – энергия электрона.

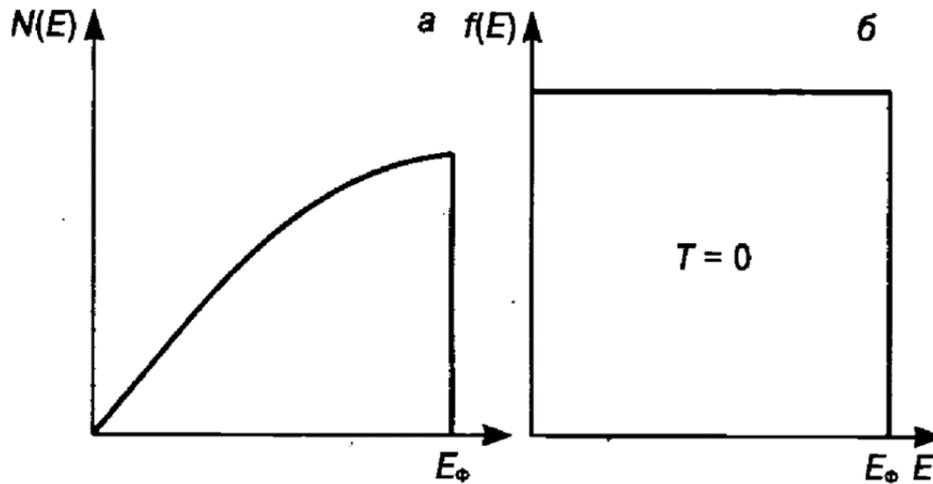


Рис. 1.14. Плотности состояний $N(E)$ (а) и функция распределения по энергиям $f(E)$ (б) валентных электронов в металле при $T = 0 \text{ К}$. $N(E)$ показана без учета зон запрещенных энергий [1]

Плотность состояний пропорциональна максимальному числу электронов на каждой орбитали изолированного атома. Форма орбиталей соответствует форме орбиталей изолированного атома (у s -орбитали – сферическая и т. д.).

В пределах каждой орбитали при абсолютном нуле электроны занимают самые низкие энергетические уровни. Энергия электронов квантована. Максимальный уровень энергии для металлов при $T = 0$ обозначают как **уровень Ферми E_F** (рис. 1.14, б). С повышением температуры энергию тепловых колебаний порядка kT могут воспринимать только электроны вблизи уровня

Ферми. Функция, описывающая эту закономерность (функция Ферми), показывает вероятность того, что данный уровень занят:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E - E_{\phi}}{kT}}; \quad (1.7)$$

здесь E – полная энергия электрона; k – постоянная Больцмана; T – температура.

Частицы, распределение которых по энергиям описывается уравнением (1.7), образуют сферу. Чем больше радиус сферы, тем больше узлов на ее поверхности. При абсолютном нуле все уровни ниже E_{ϕ} заняты электронами.

Волновой вектор Ферми электрона k_{ϕ} связан с полным числом валентных электронов N , приходящихся в k -пространстве (пространстве волновых чисел) на объем сферы Ферми, соотношением

$$N = \frac{4}{3} \pi k_{\phi}^3 2V(2\pi)^2, \quad (1.8)$$

где V – единичный объем k -пространства, содержащий $V/(2\pi)^3$ состояний, каждое из которых способно иметь два электрона с противоположными спинами. Отсюда

$$k_{\phi} = (3\pi^2 N/V)^{1/3} \quad (1.9)$$

и соответствующая энергия Ферми

$$E_{\phi} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (1.10)$$

Кинетическая энергия движущегося электрона и его импульс p связаны зависимостью

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (1.11)$$

В то же время длина волны электрона $\lambda = h(2mE)^{1/2}$, а волновое число $k = 2\pi/\lambda$, откуда импульс электрона p и волновое число k связаны зависимостью

$$p \sim k \sim \frac{2\pi\hbar}{\lambda}.$$

В соответствии с уравнением (1.11) зависимость энергии валентных электронов в пространстве импульсов должна носить параболический характер (рис. 1.15, *a*). Однако это справедливо только для «почти свободных электронов», т. е. без учета взаимодействия движущихся электронов с ионным остовом решетки.

Но волновая природа электронов приводит к их взаимодействию с упорядоченно расположенными в пространстве электронами внутренних оболочек решетки. Это взаимодействие подчиняется строгим закономерностям. Электроны ионного остова под влиянием электромагнитного поля (например, рентгеновского излучения) начинают колебаться с той же частотой. Волны от этих электронов интерферируют и ослабляются во всех направлениях, кроме тех, где они по фронту волны оказываются в одинаковой фазе. В этом направлении удовлетворяется условие «отражения» падающих лучей (в данном случае электронов) – закон отражения Вульфа – Брэгга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (1.12)$$

Здесь n – так называемый порядок отражения, равный числу длин волн, укладываемых в разность хода между первым и n -м отражением; d – межплоскостное расстояние для плоскостей, на которые падает излучение; θ – угол падения и отражения этого излучения (угол Брэгга).

Следовательно, валентные электроны с такой энергией и соответствующей длиной волны не могут перемещаться в решетке, т. е. они не существуют. Это означает, что с увеличением энергии электронов и соответственно уменьшением длины волны должен наступить момент, когда длина волны валентных электронов и межплоскостные расстояния атомных плоскостей, на которые эти электроны падают под углом θ , будут удовлетворять закону отражения Вульфа – Брэгга. В этом случае на параболической зависимости энергии электронов от волнового числа должен произойти разрыв (рис. 1.15, б).

Поскольку каждая бесконечная кристаллическая решетка характеризуется набором дискретных межплоскостных расстояний от d_{\max} до $d \rightarrow 0$, а условия отражения наступают раньше всего при $\lambda_{\min} = 2d_{\max}$, то для каждого типа решетки можно предсказать момент возникновения первого разрыва на параболической кривой $E = f(k)$. Для валентных электронов в других направлениях и с другой энергией (длиной волны) такой разрыв наступит при отражении от других плоскостей и при другом значении волнового вектора (импульса).

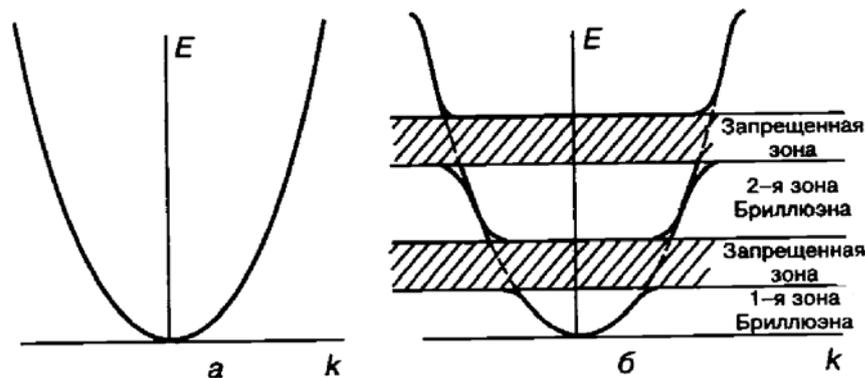


Рис. 1.15. Зависимости энергии валентных электронов твердого тела от волнового числа без учета (а) и с учетом (б) запрещенных значений энергий (заштрихованные области) [1]

Следовательно, для трехмерной кристаллической решетки разрыв на кривых $E(k)$ имеет место в интервале значений E , и реально кривая $E = f(k)$ примет вид, показанный на рис. 1.15, б. В «запрещенных» интервалах энергии для электронов, имеющих волновую природу, не существует решений уравнения Шредингера. Границы областей в трехмерном пространстве, которым соответствуют электроны с максимальной для данной зоны разрешенной энергией, имеют форму граней многогранника. Зоны разрешенных энергий называют **зонами Бриллюэна** [22].

Таким образом, распределение по энергиям валентных электронов в веществах с металлическими связями представляет собой чередование зон разрешенных энергий (зоны Бриллюэна) и запрещенных энергий. В пределах зон Бриллюэна распределение электронов по энергиям имеет квазинепрерывный характер. Интервал соседних импульсов Δp от p_i до $p_{i\pm 1}$ составляет $10^{-22} - 10^{-23}$ эВ. Самая низкая по энергиям зона Бриллюэна для валентных электронов (до первого разрыва на кривой $E = f(p)$) называется первой зоной Бриллюэна и т. д. Эти энергетические щели играют решающую роль при определении, является ли данное вещество металлом или диэлектриком (полупроводником). Кристалл ведет себя как металл, если одна или две нижние зоны Бриллюэна заполнены вблизи 0 К не полностью, в отличие от диэлектрика или полупроводника, у которых число электронов проводимости такое, что разрешенные зоны либо целиком заполнены, либо пусты.

Примеры первых трехмерных зон Бриллюэна для важнейших простых решеток приведены на рис. 1.16. Они представляют собой следующие многогранники: для ГЦК и алмаза – это кубоктаэдр, ограниченный плоскостями $\{111\}$ и $\{100\}$, а для ОЦК – ромбододекаэдр, ограниченный плоскостями $\{110\}$ обратного пространства.

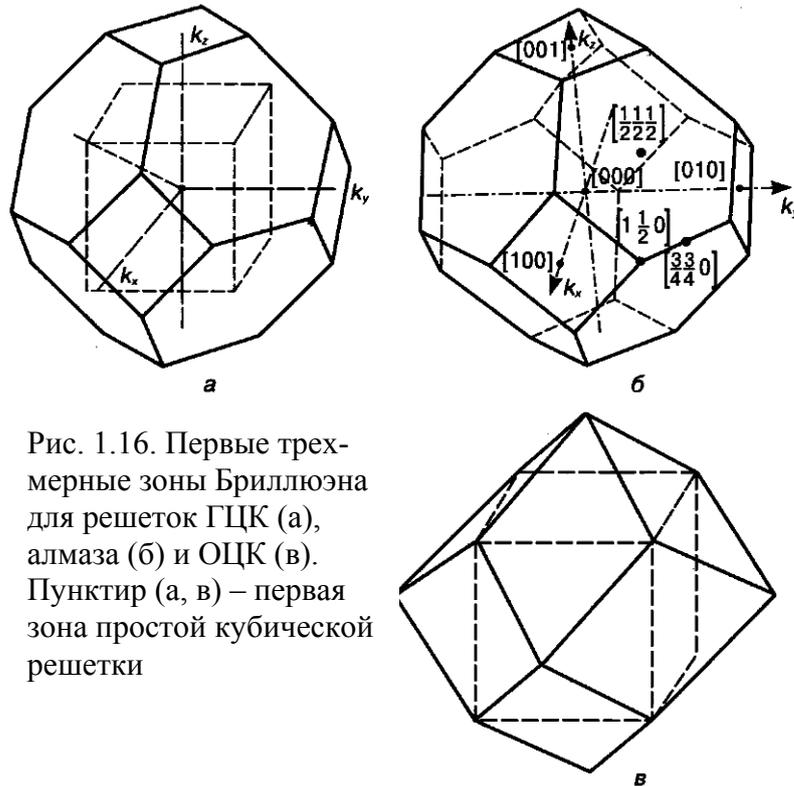


Рис. 1.16. Первые трехмерные зоны Бриллюэна для решеток ГЦК (а), алмаза (б) и ОЦК (в). Пунктир (а, в) – первая зона простой кубической решетки

Поверхности, ограничивающие зоны Бриллюэна со стороны больших энергий, называют **потолком зоны**. У потолка зоны нарушается параболическая зависимость [3].

В случае, когда концентрация валентных электронов N_v/N_{am} (где N_v , N_{am} – число валентных электронов и общее число электронов, приходящихся на атом, соответственно) меньше плотности состояний в первой зоне Бриллюэна, поверхность Ферми – сферическая. В тех случаях, когда N_v/N_{am} соизмеримо с $N(E)$, поверхность Ферми деформируется потолком зоны Бриллюэна (рис. 1.17).

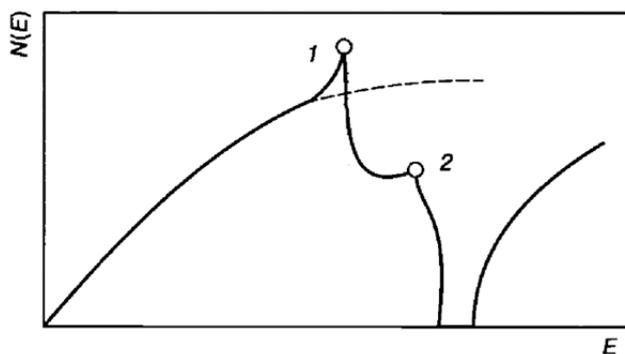


Рис. 1.17. Кривая $N(E)$ для вещества со структурой ГЦК:
 1 – момент касания поверхностью Ферми октаэдрических граней первой зоны Бриллюэна; 2 – момент касания поверхностью Ферми кубических граней первой зоны Бриллюэна [1]

Под **обратной решеткой** принято понимать решетку, жестко связанную с прямой решеткой, в которой плоскости заменены нормальными к ним, обратными по величине и направлению нормальными прямой решетки.

Для обратной и прямой решеток в кристаллографии соблюдаются равенства $a^*a = b^*b = c^*c = 2\pi$ и $a^*b = b^*a = c^*a = a^*c = \dots = 0$, где a, b, c – основные векторы кристаллической решетки; a^*, b^*, c^* – основные векторы обратной решетки.

Обратная решетка в физике, во-первых, строится в пространстве волновых чисел, а не атомов, для решеток разного типа «направление», число и длина векторов различны. Во-вторых, опускается множитель 2π , и в-третьих, каждой точке обратной решетки соответствует свой волновой вектор.

В k -пространстве действуют те же законы дифракции, что и для рентгеновских лучей. С помощью представлений об обратной решетке легко объясняется образование зон Бриллюэна.

В случае дифракции рентгеновских лучей от прямой решетки возникают отражения 1-го, 2-го, 3-го и т. д. порядков, между которыми «отражение» электронов не происходит.

В случае дифракции волновых векторов также возникают 1-я, 2-я, 3-я и т. д. разрешенные зоны Бриллюэна, которые образуют грани, ограничивающие объемные зоны Бриллюэна, тогда как в остальных направлениях волновые векторы не возникают и образуются соответствующие зоны запрещенных энергий электронов [1].

§ 5. Прочность химических связей

Важнейшее влияние на структуру и свойства материалов оказывает характер химической связи, который сказывается на различных параметрах материала. В зависимости от конкретного назначения материала следует пользоваться тем или иным из этих параметров. Одним из важнейших параметров является **прочность химической связи**. Она оценивается по энергии, которую необходимо затратить на перевод атомов из их состояния в твердом (кристаллическом) теле в систему свободных (не взаимодействующих между собой) атомов.

Строгий вывод прочности химической связи весьма сложен и различен для веществ с разным типом связей, что выходит за рамки настоящего пособия. Для практических целей достаточно воспользоваться (с известными допущениями) различными относительно простыми параметрами, неплохо коррелирующими с прочностью химических связей. Необходимо лишь оценивать сделанные допущения и их вклад.

Рассмотрим некоторые общие приближенные параметры оценки прочности химической связи.

Теплота сублимации. Предполагается, что энергию образования кристаллической решетки E_p , состоящей из N атомов с координационным числом Z_k , при условии разрыва парной связи можно выразить как

$$E_p = \frac{E_{св}NZ_k}{2} \quad (1.13)$$

где $E_{св}$ – энергия связи между двумя атомами. Координационное число кристаллической решетки – характеристика, которая определяет число ближайших равноудаленных частиц (ионов или атомов) в кристалле.

В то же время энергия решетки равна $E_p = H_{субл}N$ ($H_{субл}$ – энергия сублимации), откуда

$$E_{св} = \frac{2H_{субл}}{Z_k} \quad (1.14)$$

В свою очередь энергия сублимации определяется экспериментально. Такой подход применим для веществ с гомодесмическим характером связей.

Для веществ с гетеродесмическим характером связей расчет должен исходить из разрыва наиболее сильной связи.

В табл. 1.2 приведены значения энергии связи, необходимой для разделения твёрдого тела на отдельные нейтральные атомы, большинства химических элементов. Данные таблицы хорошо согласуются с данными рис. 1.12, свидетельствующими о том, что прочность связи в каждой орбитали растёт до ее середины и затем убывает по мере уменьшения числа неспаренных валентных электронов, обеспечивающих химическую связь.

Таблица 1.2

Значения энергий химической связи ряда элементов, эВ/ат [3]

H 4,48																	He
Li 1,65	Be 3,33											B 5,81	C 7,36	N –	O –	F –	Ne 0,02
Na 1,13	Mg 1,53											Al 3,34	Si 4,64	P –	S 2,86	Cl –	Ar 0,08
K 0,941	Ca 1,825	Sc 3,93	Ti 4,855	V 5,30	Cr 4,10	Mn 2,98	Fe 2,29	Co 4,387	Ni 4,435	Cu 3,50	Zn 1,35	Ga 2,78	Ge 3,87	As 3,0	Se 2,13	Br 1,22	Kr 0,116
Rb 0,858	Sr –	Y 4,387	Zr 6,316	Nb 7,47	Mo 6,81	Tc –	Ru 6,615	Rh 5,752	Pd 3,936	Ag 2,96	Cd 1,16	In 2,6	Sn 3,12	Sb 2,7	Te 2,6	–	–
Cs 0,827	Ba 1,86	La 4,491	Hf 6,35	Ta 8,089	W 8,66	Re 8,10	Os –	Ir 6,93	Pt 5,852	Au 3,78	Hg 0,694	Tl 1,87	Pb 2,04	Bi 2,15	–	–	–

Ослабление энергии связи после ее максимального значения в середине периода особенно резко проявляется в коротких периодах. В длинных периодах у переходных металлов спад выражен гораздо менее резко.

Длина связи. Важными и наглядными характеристиками прочности связей являются атомный радиус R и его удвоенная величина – *длина связи* l , равная расстоянию между ядрами ближайших атомов. Чем сильнее связь, тем меньше эта длина. Необходимо, однако, учитывать, что длина связи в свою очередь зависит от большого числа факторов. Во-первых, сравнение (определение) должно вестись только для веществ с одинаковым типом химической связи и находящихся в стабильном равновесном состоянии, в частности по температуре и давлению. Строго говоря, следует сравнивать данные о длине связи при температуре, составляющей относительно одинаковую долю от температуры плавления $T_{пл}$. Но на практике часто пользуются данными, полученными при комнатной температуре.

Во-вторых, необходимо учитывать зависимость длины связи от часто встречающейся анизотропии формы электронного облака, окружающего ядро данного атома. Это облако имеет анизотропную форму в веществах, симметрия решетки которых ниже кубической. Особенно резко эта анизотропия проявляется в веществах с гетеродесмическим характером связей. Например, в решетке графита в плоскости базиса $a = 0,2456$ нм, тогда как по нормали к ней $c = 0,6696$ нм.

На рис. 1.18 приведены данные В. Григоровича о ближайших межатомных расстояниях (длинах связи) и положении элементов в пределах периодов Периодической системы. Они хорошо коррелируют с данными о T_{nl} (рис. 1.11) и характере заполнения валентными электронами ячеек фазового пространства (см. рис. 1.18).

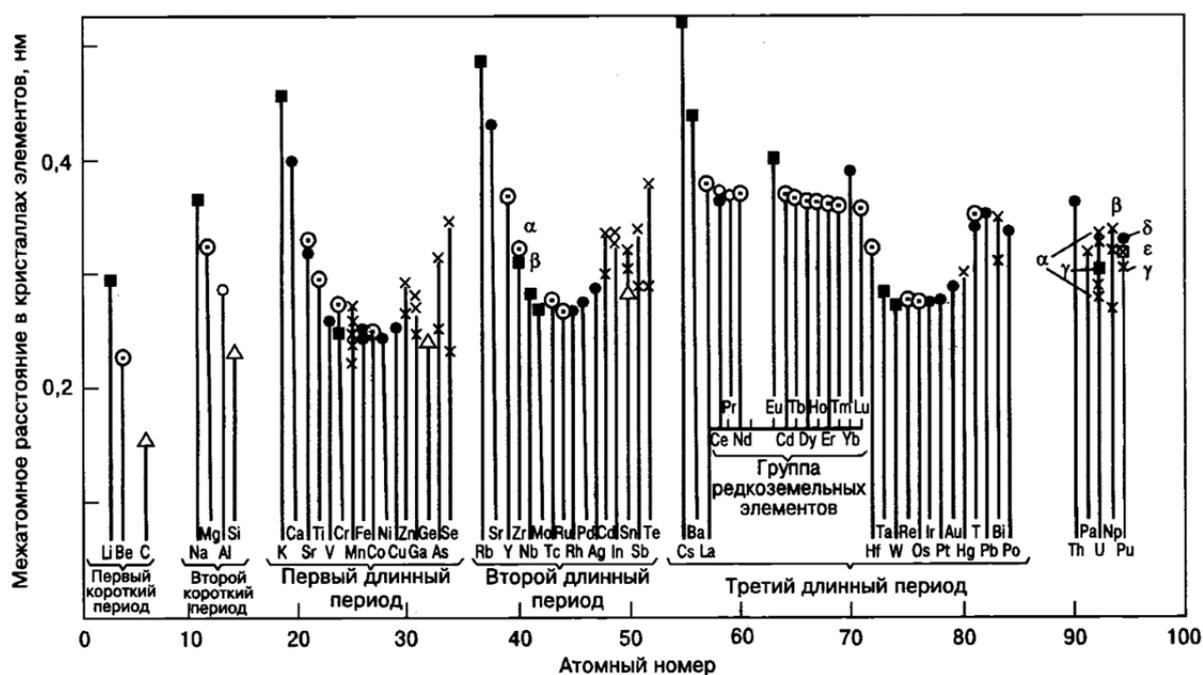


Рис. 1.18. Ближайшие межатомные расстояния (длина связи) в пределах разных периодов

В ионных кристаллах, несмотря на то что форма облака близка к сферической, длина связи не может рассматриваться как удвоенный радиус, так как размеры электронных облаков катиона и аниона резко различаются. Отсюда следует, что атомные радиусы и длина связи для разных типов связи должны рассмат-

риваться отдельно. Для веществ, построенных из атомов одного сорта, но обладающих разными полиморфными модификациями, атомный радиус меняется с изменением координационного числа, и корреляция между длиной связи и прочностью межатомных связей становится неоднозначной.

Ниже приведены переходные коэффициенты ($R_{Z1}/R_{Z2} = 12$) для значений атомных радиусов R с разными координационными числами Z_k :

Z_k	12	8	6	4	3	1
R_{Z1}/R_{Z2}	1,00	0,97	0,96	0,88	0,81	0,72

Отсюда следует, что атомные радиусы элементов можно сопоставлять только при одинаковых Z_k и типе химической связи, для разных типов связи значения R различны.

Например, если рассматривается атомный радиус алюминия в твердом растворе замещения в кремнии (твердый раствор кристаллизуется в кубическую решетку алмаза с $Z_k = 4$), то атомный радиус элементарного алюминия (кристаллизуется в ГЦК-структуру с $Z_k = 12$) должен быть приведен к значению тетраэдрического ковалентного радиуса с $Z_k = 4$.

При полиморфных превращениях твердых веществ происходит изменение кристаллических структур, сопровождающееся изменением атомных радиусов. Так, при 906 °С железо из γ -модификации (ГЦК – решетка, коэффициент компактности $\eta = 0,74$; $Z_k = 12$) переходит при охлаждении в α -модификацию (ОЦК-решетка, $\eta = 0,68$; $Z_k = 8$), при этом атомный металлический радиус железа уменьшается на 3 %, а удельный объем железа ($V_{y\delta}$) возрастает на 0,8 %. Если бы при переходе γ -Fe в α -Fe атомные радиусы оставались неизменными, удельный объем возрос бы на огромную величину: $\Delta V_{y\delta} = 9$ %.

Следует отметить, что атомный радиус элемента зависит от температуры, давления, состава фазы (в частности, в твердых растворах замещения наблюдается отклонение от правила Вегарда), однако влияние перечисленных параметров на атомный радиус невелико, и это обстоятельство позволяет широко использовать представление об атомных радиусах при рассмотре-

нии кристаллохимических структур различных фаз. Атомные радиусы обычно определяют в нанометрах с точностью до четвертого знака после запятой, а прецизионно – до седьмого.

В кристаллах элементарных металлов с решетками ГЦК, ОЦК и ГК (с отношением $c/a = 1,633$) атомный радиус составляет половину межатомного расстояния между ближайшими атомами. Значения металлических радиусов для координационного числа 12 приведены в табл. 1.3. В случае твердых растворов, как уже отмечалось выше, металлические атомные радиусы изменяются сложным образом.

Таблица 1.3

Металлические радиусы (MP) элементов для координационного числа $Z_k=12$ и тетраэдрические ковалентные радиусы (TKP) для $Z_k=4$, нм [3]

Период	Радиус	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA			IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIA
2	MP	Li	Be											B	C	N	O	F
	TKP	0,158	0,112											0,088	0,077	0,070	0,066	0,064
3	MP	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
	TKP	0,192	0,160											0,143	–	–	–	–
4	MP	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
	TKP	0,238	0,197	0,199	0,147	0,136	0,130	0,127	0,126	0,125	0,125	0,128	0,137	0,153	–	–	–	–
5	MP	Pb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Rd	As	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
	TKP	0,253	0,215	0,182	0,160	0,147	0,139	0,135	0,134	0,134	0,137	0,144	0,154	0,167	–	–	–	–
6	MP	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
	TKP	0,272	0,224	0,186	0,162	0,149	0,141	0,137	0,135	0,136	0,139	0,146	0,157	0,171	–	–		

В кристаллах элементарных полупроводников под **ковалентным радиусом** $R_{ков}$ элемента понимают половину межатомного расстояния между ближайшими атомами, соединенными единичной ковалентной связью. Особенностью ковалентных радиусов является их приблизительное постоянство в разных ковалентных структурах с одинаковыми Z_k . Например, расстояния в одинарных связях C–C в алмазе и насыщенных углеводородах практически одинаковы и равны 0,154 нм. Это позволяет оценивать неизвестные ковалентные радиусы элементов следующим образом. Пусть элемент A (ковалентный радиус которого неизвестен) образует соединение AB с ковалентными связями, в котором $R_{ков}$ известен. Тогда ковалентный радиус элемента A равен $R_{ковA} = R_{A-B} - R_{ковB}$.

Энергия связи. Энергия связи в простых металлах и ионных кристаллах равна

$$E_{св} = -E_{кин} + E_M + E_K - E_{об},$$

где $E_{кин}$ – средняя кинетическая энергия электронов; E_M – энергия электронионного взаимодействия; E_K – энергия межэлектронного взаимодействия; $E_{об}$ – энергия, связанная с влиянием ионов внутренних оболочек.

В свою очередь

$$E_{кин} = \frac{3}{5} E_F;$$

$$E_M = -\frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{R} \alpha;$$

$$E_K = -\frac{3}{4} \frac{Z e^2}{\pi R} \left(\frac{9\pi Z}{4} \right)^{\frac{1}{3}};$$

$$E_{об} = 2\pi Z e^2 r_e^2,$$

где Z и e – заряд иона и электрона соответственно; α – константа, учитывающая конкретную кристаллическую структуру (для ГЦК – 1,7387, для ОЦК – 1,7919); r_e – величина, по порядку близкая к ионному радиусу металла в ионных кристаллах [1].

В переходных металлах связи прочнее, чем у простых металлов. Связь реализуется за счет взаимодействия ионов металла ns - и $(n-1)d$ -электронами, дающими основной вклад. У переходных металлов зона $(n-1)$ уже, чем перекрываемая ею зона ns , а плотность состояний существенно выше. Число электронов вблизи уровня Ферми E_f больше, чем в случае, когда E_f расположена в зоне ns . Количественная оценка этого явления подробно рассмотрена в работах Ж. Фриделя.

Частота тепловых колебаний. Прочность связи коррелирует с частотой тепловых колебаний атомов. Более прочным связям соответствует и большая частота этих колебаний. Максимальная частота тепловых колебаний связана с температурой Дебая Θ_D и с массой атомов m . Достаточно надежно прочность межатомных связей можно характеризовать произведением $m\Theta_D^2$.

Частота колебаний атомов у разных веществ варьируется незначительно, в пределах 10^{12} – 10^{13} Гц (1 Гц равен одному колебанию в секунду). Но она тем больше, чем выше прочность связи и чем легче атом (чем меньше Z_K). Очень наглядна аналогия между частотой колебаний атомов и колебаниями пружины. Чем сильнее пружина (чем больше усилия, необходимые для ее сжатия) и чем легче материал, из которого она сделана, тем больше частота ее колебаний.

Коэффициенты сжимаемости χ и линейного расширения α . Это наиболее достоверные сравнительные характеристики прочности межатомных связей, являющиеся производными от частоты и амплитуды колебаний атомов.

Несимметричность изменения амплитуды колебаний при изменении температуры – причина изменения линейных размеров и объема образца. Параметром, характеризующим это изменение, и является *линейный коэффициент термического расширения* (ЛКТР), равный удлинению (сжатию) образца при его нагреве (охлаждении) на один градус.

По порядку величины $\alpha = n \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Величина n тем больше, чем слабее связь, и колеблется у разных веществ в пределах 3–10.

Коэффициент сжимаемости χ характеризует относительное уменьшение объема при увеличении гидростатического давления на единицу (рис. 1.19). χ , как и α , обратно пропорционален силам связи. В обоих случаях происходит изменение межатомного расстояния по сравнению с межатомным расстоянием при $T = 0 \text{ K}$, но не меняется взаиморасположение атомов. В некубических кристаллах необходимо учитывать анизотропию χ и α .

Температура плавления. Одна из наиболее часто используемых на практике для оценки прочности химической связи величин – температура плавления $T_{пл}$ вещества. Однако необходимо учитывать, что $T_{пл}$ характеризует не само по себе твердое состояние, а равновесие между твердым и жидким состояниями. Поэтому для близких по природе веществ можно применять $T_{пл}$ для оценки относительной прочности связей. Это в известной мере относится и к температуре сублимации, так как она также связана с двухфазным равновесием.

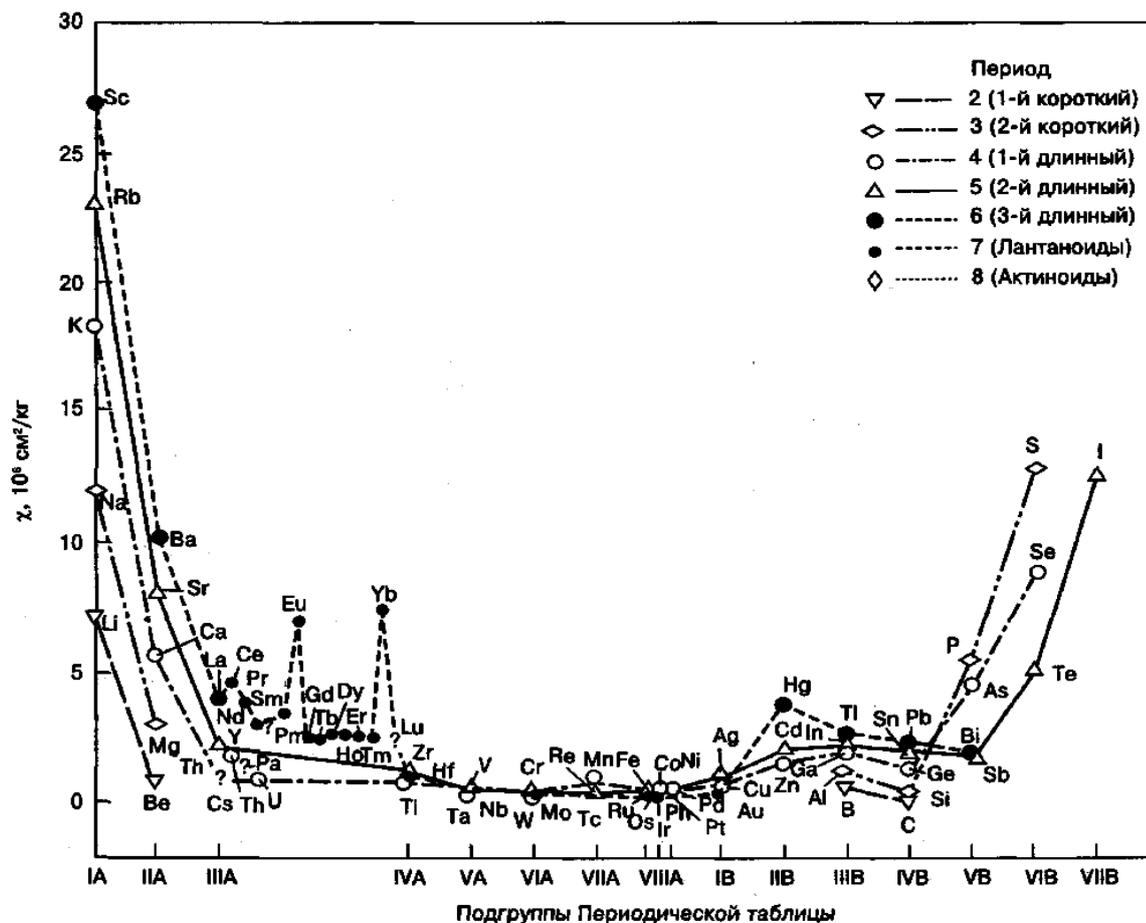


Рис. 1.19. Зависимость сжимаемости элементов от номера подгруппы в таблице Менделеева

Механические параметры. Прочность химической связи коррелирует также с механическими параметрами, упругими модулями и прежде всего с модулем Юнга E , физический смысл которого ясен из закона Гука: $E = \sigma/\epsilon$, где σ – напряжение; ϵ – упругая деформация. Отсюда **модуль Юнга** представляет собой условную величину упругого напряжения, которое нужно было бы приложить для того, чтобы упругая деформация ϵ равнялась единице. Из механических характеристик с этой же целью иногда используют значения микротвердости (глубину вдавливания в образец индентора).

Характеристики механических свойств, особенно твердость, очень чувствительны к наличию структурных дефектов: дислокаций, дислокационных субграниц, границ зерен, частиц вторых фаз и других неоднородностей. Поэтому значение твердости (даже микротвердости) ориентировочно позволяет оцени-

вать прочность связей в совершенных монокристаллах. Однако сравнение упругих модулей для оценки относительной прочности связи более надежно.

§ 6. Направленность и насыщаемость химических связей

Большое значение для понимания многих особенностей поведения веществ с разным типом химических связей имеют две характеристики: насыщаемость и направленность связей.

Насыщаемость связей характеризует способность веществ образовывать твердые растворы разного типа и разной концентрации. Реализация этой способности зависит в основном от двух факторов: *химического и размерного* (разница в атомных радиусах).

Химический фактор определяет главным образом способность вещества – основы по-разному растворять в себе примеси. В металлах, где связи не насыщены, это сказывается на том, как примеси изменяют число валентных электронов, участвующих в связях. Поэтому пределом образования растворов замещения в металлах и во многих металлических соединениях является заполнение валентными электронами зоны Бриллюэна (достижение предельной электронной концентрации). В свою очередь это зависит от разности валентностей вещества основы и примеси.

В веществах с ковалентной (парной) связью последняя является насыщенной. В каждой связи вдоль ее направления могут участвовать только 2 электрона с противоположными спинами. Поэтому растворимость в них, как правило, мала, а в случае идеально ковалентных связей при $T \rightarrow 0$ должна приближаться к нулю. Реально с повышением температуры растворимость несколько повышается за счет двух факторов: роста энтропии и переброса малой доли электронов из валентной в запрещенную зону и соответствующего смещения уровня Ферми и плотности состояний вблизи потолка валентной зоны. В результате при комнатной температуре становится возможной растворимость неизовалентных примесей в зависимости от ряда факторов до

$10^{14}-10^{20}$ ат·см⁻³. Что касается растворимости изовалентных примесей, не изменяющих числа валентных электронов, то она преимущественно зависит от размерного фактора. Поэтому растворимость Ge в Si близка к 100 %, тогда как растворимость C в Si не превышает при комнатной температуре $\sim 10^{18}-10^{19}$ ат·см⁻³.

Направленность связей определяет тип кристаллической решетки (форму элементарной ячейки), симметрию и компактность решетки (отношение объема, занимаемого атомами в элементарной ячейке, к объему самой элементарной ячейки). Главную роль и в данном случае играет характер химической связи. Если в веществе связи гомодесмические и электронная плотность изотропна, то каждый атом стремится окружить себя максимальным числом себе подобных атомов. Этими качествами обладает, например, ГЦК-решетка с координационным числом $Z_K = 12$. Компактность такой решетки максимальна, для сфер одного размера она составляет 0,74. Если связь гомодесмическая, но электронная плотность анизотропна, как это имеет место в решетке алмаза, у которого максимальная электронная плотность соответствует только направлению [110], но пронизывает всю решетку (тетраэдрическая связь), то решетка сохраняется кубической, но координационное число будет равно 4, а не 12, как в ГЦК-решетке, а коэффициент компактности будет намного меньше, чем в ГЦК-решетке: 0,34 вместо 0,74.

В решетке типа алмаза связи носят парный характер. Причем каждая пара атомов отдает на образование связи только по одному электрону, и эта пара электронов принадлежит только одному из четырех возможных направлений [110], т. е. связи носят строго направленный характер. Решетка типа алмаза (кремния, германия) будет, таким образом, как бы рыхлой: приблизительно 2/3 объема элементарной ячейки свободны.

Таковыми же компактностью и координационным числом, как и у ГЦК-решетки, обладают гексагональные компактные (ГК) решетки. Часть веществ с гомодесмическими связями имеет не ГЦК, а ОЦК-решетку с меньшей компактностью (0,68 вместо 0,74). Особенно часто ОЦК-решетки встречаются у высокотемпературных модификаций металлов, для которых характерна аллотропия.

Для ионных соединений с гомодесмическими связями на тип решетки влияет еще размерный фактор. Изотропными компактными связями обладают и вещества (в основном с ГЦК-решетками) с ван-дер-ваальсовыми связями.

Особенно отчетливо направленность связи проявляется в веществах с гетеродесмическими связями в IVB–VIIВ-подгруппах. В них реализуются 2 типа связи: ковалентная (sp^2 , sp^1) и ван-дер-ваальсова. В решетке графита (IVB) в плоскости базиса реализуется ковалентная связь (каждый атом отдает на ее образование 3 электрона), а 4-й электрон участвует в ван-дер-ваальсовой связи в направлении по нормали к базису. В итоге реализуется гексагональная решетка, в которой межатомное расстояние вдоль $\langle 0001 \rangle$ много больше, чем вдоль $\langle 1002 \rangle$. Вещества VB-подгруппы имеют тетрагональную решетку, образованную двухслойными пластинами. Между слоями одной пластины действуют ковалентные связи, а между пластинами – ван-дер-ваальсовы (ВдВ). В результате $R_{ков} \gg R_{ВдВ}$. В веществах VIВ-подгрупп (sp -связь) решетка гексагональная, вдоль оси действуют цепочечные ковалентные связи, а между цепочками – связи Ван-дер-Ваальса. Решетка резко вытянута вдоль оси Z .

Контрольные вопросы

1. В чем различие между аморфными и кристаллическими материалами? Приведите примеры каждого из них.
2. Чем отличается ионный тип связи от ковалентной?
3. Сформулируйте две основные квантово-механические концепции в атомной модели Бора.
4. Какими параметрами определяется состояние электрона в изолированном атоме?
5. Показать, что для случая одномерной решетки существование энергетических разрывов на границе зоны Бриллюэна эквивалентно условию брэгговского отражения электронных волн.
6. Получить выражение для энергии Ферми для модели свободных электронов металла при 0 К.
7. По какому принципу расположены элементы в периодической системе Д. И. Менделеева?
8. Что такое изотоп?
9. В чем заключается принцип Паули?
10. Какие параметры влияют на прочность химической связи в твердых телах?

Глава 2

Основные свойства диэлектриков, полупроводников и металлов

§ 1. Общие положения

Настоящая глава призвана облегчить понимание закономерностей влияния на свойства материалов различных факторов, рассматриваемых в последующих разделах учебника. Это необходимо для научно обоснованной разработки оптимальных состава и технологии получения и обработки материалов с заданными свойствами, а также приборов (устройств) на их основе. Оно важно еще и с другой точки зрения. Анализ изменения свойств материала при том или ином воздействии может служить для диагностических целей, давать ценную «обратную» информацию о природе и состоянии материала, поведении в нем примесей и дефектов.

Свойства материалов, представляющие практический интерес, настолько многообразны, что даже краткое рассмотрение их в рамках одного учебного пособия вряд ли возможно. Поэтому здесь анализируются только свойства, наиболее важные для различного типа материалов, используемых в твердотельной электронике (табл. 2.1).

В общем случае свойства материалов зависят от трех характеристик: 1) природы химических связей; 2) химического состава и фазового состояния; 3) степени совершенства атомной структуры (типа и концентрации структурных дефектов).

Первые две характеристики одинаково значимы для всех свойств, а по степени влияния структурных дефектов все свойства следует разделить на две группы:

а) *структурно-нечувствительные*, зависимость которых от структурных дефектов очень мала или практически отсутствует (эти свойства определяются природой и прочностью химических связей);

Таблица 2.1

Основные свойства материалов, применяемых в полупроводниковой электронике [1]

Класс свойств	Основные явления и процессы, характерные для данного класса свойств
Электрические	Типы носителей заряда. Особенности их движения и взаимодействия между собой и со средой, в которой они движутся
Электрооптические	Генерация и обнаружение оптических излучений, взаимодействие их со средой и различными полями, взаимопреобразование электрических и оптических сигналов
Электроакустические	Генерация и обнаружение акустических колебаний, взаимодействие их со средой и различными полями, преобразование электромагнитной энергии в энергию упругих волн
Магнитные	Различные виды магнетизма и их природа, взаимодействие магнитных моментов электронов между собой, а также с движущимися электрическими зарядами и средой
Тепловые	Тепловые колебания атомов (движение фононов), их взаимодействие между собой и со средой, тепловое расширение, термоэлектрические явления
Механические	Упругая и пластическая деформация, их механизм, особенности влияния на них разных типов химической связи и внешней среды, температуры, схемы деформации

б) **структурно-чувствительные**, которые в зависимости от типа и концентрации структурных дефектов могут меняться очень резко: у металлов на десятки и даже сотни процентов, у полупроводников и частично диэлектриков на несколько порядков по величине. Общим для всех структурно-чувствительных свойств является то, что эти свойства связаны с перемещением на расстояния, превышающие межатомные, частиц или квазичастиц – атомов, электронов, фононов и всякого рода границ: мало- и большеугловых границ зерен (кристаллитов), границ магнитных или электрических доменов и т. п.

§ 2. Электрические свойства

Носителями заряда являются электроны, дырки, ионы, электрически активные дефекты.

Из электрических свойств твердых тел рассмотрим наиболее важные.

2.1. Электропроводность

Электропроводность σ характеризует перенос (дрейф) электрических зарядов в веществе под действием внешнего электрического поля напряженностью E в направлении этого поля (рис. 2.1). Размерность удельной электропроводности (электропроводности) σ составляет сименс на метр (См/м) или $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Величина, обратная σ , – **удельное электрическое сопротивление** ρ измеряется в $\text{Ом}\cdot\text{см}$.



Рис. 2.1. Схематическое изображение электропроводности

Электропроводность может быть чисто электронной (у большинства металлов), чисто дырочной и смешанной, когда в электропроводности участвуют как электроны, так и дырки (у полупроводников), в ионных соединениях она может быть ионной и прыжковой. Ионная проводимость может быть катионной, анионной и смешанной.

Физическая природа электронной проводимости твердых материалов на количественном уровне объясняется **зонной теорией** (рис. 2.2). В проводниках внешние электроны атома свободно переходят в зону проводимости, т. е. становятся свободными носителями заряда. В полупроводниках имеется запрещенная зона, для преодоления которой требуется подвод некоторого количества энергии (например, нагрев).

В диэлектриках ширина запрещенной зоны настолько велика, что нагревание до требуемой температуры привело бы к разрушению самого материала.



Рис. 2.2. Структура энергетических зон в проводниках (а), полупроводниках (б) и диэлектриках (в)

В соответствии с законом Ома плотность электрического тока \bar{j} в теле определяется уравнением

$$\bar{j} = \sigma E. \quad (2.1)$$

Если в конденсированной фазе имеются носители заряда только одного знака (например, электроны в металлах), то плотность электрического тока можно выразить как

$$\bar{j} = env_d; \quad (2.2)$$

здесь e – заряд электрона, Кл; n – концентрация электронов, см^{-3} ; v_d – средняя скорость упорядоченного движения носителей заряда.

В свою очередь v_d описывается формулой

$$v_d = \mu E, \quad (2.3)$$

где μ – *подвижность носителей заряда*, равная скорости направленного перемещения носителей заряда в поле единичной напряженности ($E = 1$ В/см). Единица измерения подвижности – $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Из сопоставления формул (2.2) и (2.3) видно, что в условиях, когда присутствуют носители заряда только одного знака – электроны,

$$\sigma = en\mu_n, \quad (2.4)$$

где μ_n – подвижность электронов.

При изменении знака носителей заряда меняется и знак подвижности, поэтому значение σ не зависит от знака носителей заряда. В общем случае при наличии в материале носителей за-

ряда разного рода (электронов, дырок, ионов) выражение для удельной электропроводности имеет вид

$$\sigma = \sum \sigma_i = \sum e n_i \mu_i, \quad (2.5)$$

из которого следует, что вклад в электропроводность носителей данного типа зависит от их концентрации n_i и подвижности μ_i .

В изотропных веществах μ и σ – скалярные величины, а векторные величины \vec{j} и E совпадают по направлению.

В анизотропных веществах, какими, как правило, являются вещества с гетеродесмическими связями, связь между векторами \vec{j} и E более сложная: она описывается тензором второго ранга. Однако рассмотрение этого вопроса выходит за рамки пособия.

В изотропном твердом теле, когда носителями заряда являются электроны и дырки (полупроводники), удельная электропроводность равна

$$\sigma = e n \mu_n + e p \mu_p \quad (2.6)$$

где n и p – концентрация электронов и дырок; μ_p – подвижность дырок.

Диапазон значений удельной электропроводности различных веществ (от металлов до диэлектриков) огромен: почти 30 порядков по величине (рис. 2.3).

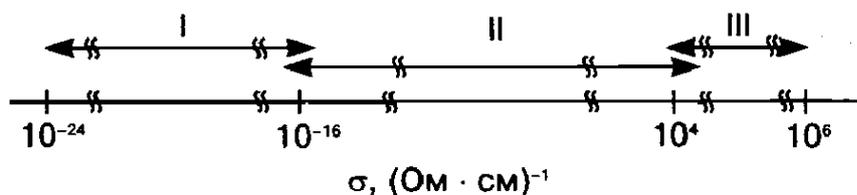


Рис. 2.3. Диапазоны изменения значений электропроводности для диэлектриков (I), полупроводников (II) и металлов (III) [1]

Первоначально деление веществ на металлы, полупроводники и диэлектрики было основано на различии в величине σ (или ρ). Но установленные по этому правилу границы между указанными группами веществ оказались размыты. Дальнейшие исследования показали, что принципиальное различие между металлами, с одной стороны, и полупроводниками и диэлектриками – с другой, связаны не с абсолютной величиной σ , а с характером ее температурной зависимости.

Характер электропроводности в полупроводниках и диэлектриках определяется прежде всего типом химической связи. Вследствие преимущественно ионного характера связей в диэлектриках носители заряда, как правило, не перемещаются на большие расстояния, а под влиянием разных воздействий смещаются друг относительно друга на расстояния, несколько меньшие межатомных, существенно меняя при этом свойства диэлектриков.

2.2. Удельная электропроводность полупроводников

Как было показано выше, зависимость σ полупроводников от температуры T должна определяться зависимостями от температуры концентрации и подвижности носителей заряда (электронов, дырок). Рассмотрим эти зависимости применительно к невырожденным (в которых носители заряда подчиняются статистике Ферми – Дирака) полупроводникам и металлам, так как функция $\sigma = f(T)$ для них принципиально отличается от вида функции для вырожденных полупроводников.

Концентрации носителей заряда разных знаков в собственном (не содержащем электроактивных примесей) полупроводнике равны ($n_i = p_i$) и экспоненциально зависят от температуры:

$$n_i = p_i = \sqrt{N_v N_c} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right), \quad (2.7)$$

где n_i и p_i – концентрации электронов и дырок в собственном полупроводнике, см^{-3} ; N_c и N_v – плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне, см^{-3} ; E_g – ширина запрещенной зоны, эВ; k – постоянная Больцмана, равная $8,62 \cdot 10^{-5}$ эВ/К.

Величина подвижности носителей заряда (например, электронов) определяется следующей формулой:

$$\mu_n = \frac{e l}{m^* v} = \frac{e}{m^*} \tau, \quad (2.8)$$

где m^* – эффективная масса электрона; v – тепловая скорость движения электрона; l – длина свободного пробега электрона (от соударения до соударения); τ – время свободного пробега электрона.

Величины μ_n и μ_p зависят от температуры и от наличия примесей. При низких температурах превалирует рассеяние носителей (например, электронов) на ионах примесей, а при высоких температурах – на тепловых колебаниях решетки. Такой характер зависимости справедлив и для дырок.

Таким образом, σ , так же как и ρ полупроводников, характеризуется сложной температурной зависимостью, однако определяющей является температурная зависимость σ от концентрации электронов (дырок), и поэтому в целом удельная электропроводность невырожденного полупроводника с повышением температуры растет по закону, близкому к экспоненциальному.

Кроме электронной электропроводности, в которой участвуют электроны и дырки, следует различать еще **ионную электропроводность**, осуществляемую дрейфом ионов. Существенной особенностью ионной электропроводности является то, что она сопровождается переносом вещества.

1.3. Удельная электропроводность диэлектриков

В диэлектриках электронная электропроводность наблюдается только при очень высоких напряжениях. В большинстве диэлектриков основным типом связи является ионная, соответственно электропроводность имеет, как правило, ионный характер. В некоторых веществах с ионной связью электронная проводимость является прыжковой. Смысл **прыжковой проводимости**, наблюдаемой, в частности, в ферритах (диэлектрических магнитных соединениях), можно пояснить на следующем примере. В феррите $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, содержащем ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , при протекании электрического тока получают развитие прыжковые процессы типа $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$.

Ионной электропроводностью обладают жидкие электролиты и ионные кристаллы [1].

1.4. Некоторые особенности электропроводности металлов

В металлах концентрация электронов в общем случае не зависит (или очень слабо зависит) от температуры и по порядку величины близка к концентрации атомов в 1 см^3 (т. е. $\sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$). На характер температурной зависимости электропроводности влияет только температурная зависимость подвижности носителей заряда; в среднем интервале температур последняя в основном определяется рассеянием на фононах.

При очень низких температурах основное значение в процессах рассеяния носителей заряда приобретает рассеяние на примесных атомах и структурных дефектах (дислокациях).

В общем случае удельное сопротивление металла всегда увеличивается с повышением температуры и описывается формулой (правило Матиссена)

$$\rho = \rho_0 + \rho_{\phi}(T), \quad (2.9)$$

где ρ_0 – остаточное сопротивление, которое определяют путем экстраполяции графика $\rho(T)$ металлов к $T = 0 \text{ К}$ и которое, как отмечено выше, связано с рассеянием на примесных атомах и структурных дефектах; $\rho_{\phi}(T)$ – сопротивление, характеризуемое рассеянием только на фононах (тепловых колебаниях) и усиливающееся с повышением температуры [14].

Роль различной природы материалов проявляется и в принципиально разном влиянии растворенных примесей на значение ρ . Из зависимости (2.6) следует, что возможности изменения ρ связаны с возможностями варьирования двух характеристик – концентрации носителей заряда и их подвижности.

В металлах и сплавах на их основе примеси изменяют концентрацию носителей заряда в пределах одного порядка ($10^{22} - 10^{23} \text{ см}^{-3}$).

Подвижность же носителей заряда при введении примесей может снижаться на 2–3 порядка по величине вследствие искажений решетки, вызванных разностью атомных радиусов основы и примеси (*статические искажения*). Поэтому примеси всегда (при всех температурах) повышают ρ металлов.

Иное дело в полупроводниках и диэлектриках (ковалентно-ионные связи). В этом случае нужно, во-первых, учитывать ва-

лентность примеси: она или равна (*изовалентна*), или не равна (*неизовалентна*) валентности основы, и, во-вторых, характер ее растворимости. Изовалентные примеси, образуя раствор замещения, практически не изменяют концентрации носителей, неизовалентные же примеси в зависимости от их концентрации повышают концентрацию электронов (*донорная примесь*) или дырок (*акцепторная примесь*) очень сильно (до 5–7 порядков по величине). Что касается подвижности носителей заряда, то в полупроводниках примеси влияют на эту характеристику так же, как и в металлах, т. е. уменьшают ее независимо от валентности примеси.

При очень малых концентрациях примеси, когда чувствительность химических методов уже недостаточна, степень чистоты металла от примесей очень эффективно можно оценить из соотношения ρ данного металла при комнатной температуре (300 К) и при 4 К.

Различие ρ металлов при 300 и 4 К связано с тем, что при 300 К на удельное сопротивление металлов влияет сумма рассеяния электронов на тепловых колебаниях атомов (динамические искажения) и на статических искажениях, вызванных примесями, а при 4 К – только рассеяние на статических искажениях. Поэтому отношение ρ_{300}/ρ_4 для металлов тем больше, чем меньше примесей и, следовательно, чем чище металл. Для очень чистых металлов, например вольфрама (рис. 2.4), это отношение составляет $(4-5) \cdot 10^3$. К полупроводникам этот метод тем-

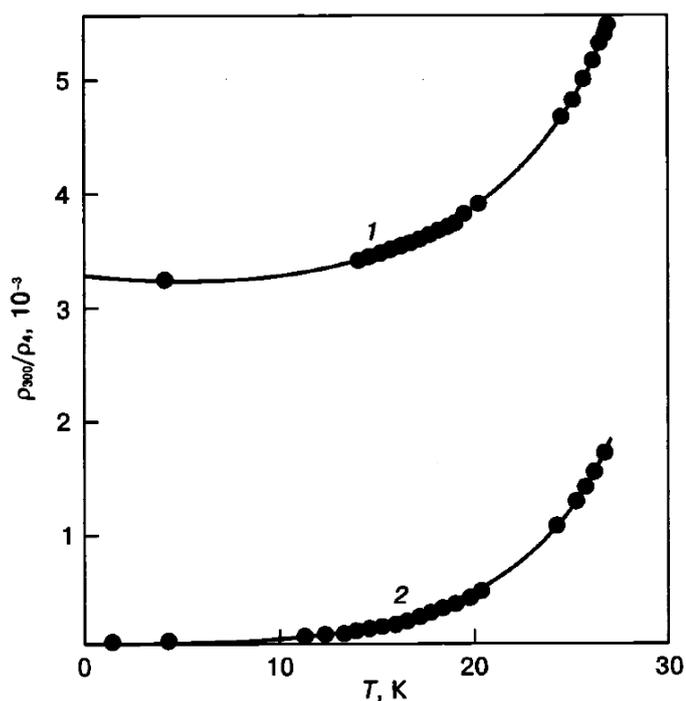


Рис. 2.4. Температурные зависимости относительного удельного сопротивления вольфрама разной степени чистоты: 1 – вольфрам технической чистоты ($\rho_{300}/\rho_4 = 3,23 \cdot 10^{-3}$); 2 – вольфрам, очищенный зонной плавкой ($\rho_{300}/\rho_4 = 8 \cdot 10^{-8}$)

пературной зависимости ρ неприменим, так как с понижением температуры результат от повышения подвижности вывалируется эффектом от уменьшения концентрации носителей заряда.

1.5. Диэлектрическая проницаемость и поляризация

Согласно закону Кулона, два свободных точечных заряда величиной e_1 и e_2 , находящихся в вакууме на расстоянии r друг от друга, взаимодействуют между собой с силой, равной

$$F = k \frac{e_1 e_2}{r^2}, \quad (2.10)$$

где k – коэффициент пропорциональности.

Если эти же два заряда взаимодействуют не в вакууме, а в однородном диэлектрике, то значение F уменьшается в ε раз:

$$F = k \frac{e_1 e_2}{\varepsilon r^2}, \quad (2.14)$$

где ε – **диэлектрическая проницаемость**, которая показывает, во сколько раз сила взаимодействия двух свободных зарядов в диэлектрике слабее, чем в вакууме.

Поскольку ослабление взаимодействия происходит из-за экранизации свободных зарядов связанными, то диэлектрическая проницаемость характеризует поляризацию диэлектрика под воздействием электрического поля напряженностью E .

Напомним, что **поляризацией** называют превращение электрически нейтральной системы в систему, в которой центры тяжести положительного и отрицательного зарядов не совпадают. Вследствие этого возникает дипольный момент, что и является признаком поляризации. Вектор дипольного момента единицы объема диэлектрика называют вектором поляризации P .

Связь между вектором поляризации, векторами напряженности электрического поля в вакууме E и в диэлектрике D (вектор электрической индукции) имеет вид

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 \varepsilon E, \quad (2.16)$$

где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, или электрическая постоянная.

Диэлектрическая проницаемость связана с природой поляризации, которая в свою очередь зависит от характера химических связей в системе. В твердых телах различают электронную упругую, электронную тепловую, ионную упругую и спонтанную поляризации. Поляризация встречается не только в диэлектриках, но в них она наиболее распространена и определяющим образом влияет на их свойства.

На явлениях, связанных с диэлектрической проницаемостью и поляризацией вообще, основаны многообразные виды использования диэлектриков. Так, сильная зависимость ϵ от напряженности электрического поля лежит в основе использования диэлектриков в нелинейных конденсаторах (варикондах). Взаимосвязь электронной поляризации и упругой деформации используется в соответствующих диэлектриках в пьезотехнике и акустоэлектронике. Влияние диэлектрической проницаемости ϵ на показатель преломления электромагнитных волн ($n = \sqrt{\epsilon}$) используется в электрооптических приборах и т. д. В таблице 2.2 приведен диапазон значений диэлектрической проницаемости для некоторых твердых диэлектриков.

Таблица 2.2.

Значения диэлектрической проницаемости для некоторых твердых диэлектриков [1]

Диэлектрик	ϵ	Тип поляризации
Стекло	3–20	Электронная и ионная упругая
Ионные кристаллы	4–300	То же
Ионные кристаллы с дефектной структурой	600–3000	То же, плюсионная тепловая
Сегнетоэлектрики	300–50 000	Спонтанная
Титанат бария	1500	То же
Титанат бария–титанат кальция	1180	То же

§ 3. Тепловые свойства

3.1. Теплопроводность

Теплопроводность – это процесс распространения тепла от более нагретых частей тела к менее нагретым, приводящий к выравниванию температуры тела.

Основной закон теплопроводности (закон Фурье) гласит, что плотность теплового потока Q пропорциональна градиенту температуры:

$$Q = -\kappa \frac{dT}{dx}, \quad (2.17)$$

где κ – коэффициент теплопроводности. В системе СИ размерность κ составляет Вт/(м·К). Знак минус в (2.17) означает, что распространение тепла идет в сторону выравнивания градиента температуры (от более нагретого тела к менее нагретому).

В общем случае теплопроводность в твердых телах осуществляется по двум механизмам: переносом тепла носителями заряда (в основном электронами) и тепловыми колебаниями атомов решетки (фононами). Отсюда

$$\kappa_{\Sigma} = \kappa_{\text{э}} + \kappa_{\text{ф}}, \quad (2.18)$$

где $\kappa_{\text{э}}$ и $\kappa_{\text{ф}}$ – электронная и фононная (решеточная) составляющие теплопроводности.

Вклад этих составляющих в диэлектриках, полупроводниках и металлах различен вследствие резко различающихся концентраций электронов в этих материалах и их температурных зависимостей.

Вклад $\kappa_{\text{ф}}$ является решающим в условиях малого вклада $\kappa_{\text{э}}$, но очень сложно зависит от температуры, количества фононов и характера рассеяния ими тепла.

В диэлектриках, практически не имеющих свободных электронов, перенос тепла осуществляется только фононами. Для них

$$\kappa_{\Sigma} = Cvl, \quad (2.19)$$

где C – теплоемкость «газа» фононов; v – средняя скорость движения фононов, примерно равная скорости звука; l – средняя длина свободного пробега фононов, зависящая от того, на чем

происходит рассеяние фононов: на других фононах, на дефектах структуры или на внешних гранях образца.

Вследствие этого температурная зависимость κ_{Σ} диэлектриков имеет вид кривой с максимумом (рис. 2.5, а); левая восходящая ветвь обусловлена увеличением с температурой числа фононов и значения $l(\kappa_{\text{ф}} = T^3)$, правая нисходящая ветвь связана с ослабляющимися фононным и другими видами рассеяния ($\kappa_{\text{ф}} = T^{-5}$).

В металлах (рис. 2.5, б) при очень низких температурах, несмотря на высокую концентрацию электронов и высокую электропроводность σ , $\kappa_{\Sigma} < \kappa_{\text{ф}}$ вследствие электрон-фононного рассеяния. Как и в диэлектриках, $\kappa_{\text{м}}$ растет пропорционально T . С повышением температуры до ~ 300 К $\kappa_{\text{м}}$ снижается, но менее резко, чем κ ($\sim T^{-2}$ вместо T^{-5}), за счет переноса тепла электронами. При еще более высоких (рабочих) температурах $\kappa_{\Sigma} \gg \kappa_{\text{ф}}$ и вкладом $\kappa_{\text{ф}}$ можно пренебречь. Соотношение теплопроводности и электропроводности в широком интервале относительно высоких температур пропорционально T (закон Видемана – Франца):

$$\frac{\kappa_{\text{м}}}{\sigma_{\text{м}}} = \frac{\kappa_{\Sigma}}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e}\right)^2 T. \quad (2.20)$$

где $\kappa_{\text{м}}$ – коэффициент теплопроводности металлов, e – заряд электрона, k – коэффициент Больцмана. Из приведенной зависимости следует, что поскольку для металлов $\sigma \approx 1/T$, а $\kappa \approx \sigma T$, то при относительно высоких температурах κ практически не меняется с температурой.

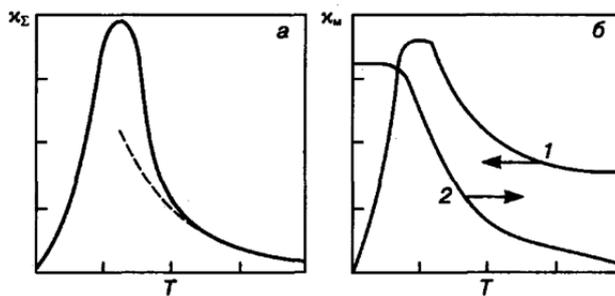


Рис. 2.5. Сравнительные температурные зависимости коэффициента теплопроводности κ диэлектриков (а) и металлов (б) [1]: 1 – $\kappa_{\Sigma}(T)$; 2 – $\sigma(T)$; σ – удельная электропроводность

В полупроводниках концентрация электронов проводимости значительно меньше, чем в металлах. Поэтому $\kappa_{\Sigma} \leq \kappa_{\text{ф}}$ и определяющая роль принадлежит решеточной составляющей. Вместе с тем необходимо различать два случая:

1. В полупроводниках, используемых в микроэлектронике, концентрация носителей заряда составляет $n \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В этих материалах при низких и умеренных температурах κ приближается к $\kappa_{\text{ф}}$.

2. В полупроводниках, применяемых в термоэлектрических преобразователях, в приборах солнечной энергетики и т. п., концентрация носителей заряда на 2–3 порядка выше. В этих случаях κ_3 сравнима по величине с $\kappa_{\text{ф}}$. Следовательно, чем выше концентрация носителей в полупроводниках, тем слабее роль $\kappa_{\text{ф}}$.

3.2. Теплоемкость

Теплоемкость характеризует восприимчивость тела к нагреванию в конкретных термодинамических условиях (температура, давление) и определяется как отношение количества теплоты ΔQ , сообщенной телу при данном повышении температуры ΔT . Точнее это отношение количества теплоты, поглощаемой телом при бесконечно малом изменении его температуры, к этому изменению:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}, \quad (2.21)$$

Теплоемкость всегда положительна и при низких температурах ($T \rightarrow 0 \text{ К}$) стремится к нулю.

Теплоемкость тела зависит от условий нагревания. Чаще всего приходится пользоваться теплоемкостью при нагревании в условиях постоянного давления C_p , а также – теплоемкостью при нагревании с сохранением постоянного объема C_V . В случае нагревания при постоянном давлении часть теплоты идет на работу, затрачиваемую на расширение тела, а часть – на увеличение его внутренней энергии. При нагревании при постоянном объеме вся теплота расходуется на увеличение внутренней энергии. Поэтому C_p всегда больше C_V . Они связаны соотношением

$$C_p - C_V = \frac{\beta^2 TV}{g}, \quad (2.22)$$

где β – температурный коэффициент объемного расширения; g – изотермическая сжимаемость вещества.

Определению теплоемкости, пригодному для любых систем и процессов, служит выражение

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T}, \quad (2.23)$$

где S – энтропия системы.

Когда речь идет об изменении температуры единицы массы вещества, теплоемкость называют удельной, одного моля – молярной, единицы объема – объемной. Единицами теплоемкости служат соответственно Дж/(кг·К), Дж/(моль·К) и Дж/(м³·К).

В твердых кристаллических телах тепловое движение атомов представляет собой малые колебания (на расстояния меньше межатомных) вокруг узлов кристаллической решетки; с ним связана решеточная составляющая теплоемкости. При низких температурах эта составляющая пропорциональна кубу абсолютной температуры. Амплитуда колебаний тем больше, чем выше температура тела, но всегда меньше межатомных расстояний. Когда амплитуда превышает некоторую критическую величину, решетка разрушается – начинается плавление. При $T = 0$ К атомы совершают только нулевые колебания малой энергии.

Силы, которые стремятся удержать атомы в положении равновесия, обратно пропорциональны их относительному смещению. Кристалл рассматривается как совокупность частиц (атомов), связанных упругими силами. Это представление называют *гармоническим приближением*, а колебания – *гармоническими*, взаимосогласованными. В таком состоянии в кристалле могут распространяться упругие волны разной длины. Большие длины волн соответствуют малым частотам. Это имеет место при повышенных температурах. Колебания становятся *ангармоническими*.

При больших частотах (низких температурах) начинают сказываться дискретность атомной структуры кристалла и проявляться квантовые эффекты. Энергия тепловых колебаний становится квантованной. Кванты энергии тепловых упругих колебаний названы *фононами*. Энергия фонона (квазичастицы) равна $\hbar\omega$ (ω – частота колебаний). Термические колебания кристаллической решетки поэтому следует рассматривать как результат термического возбуждения фононов.

Максимальный квант энергии $\hbar\omega_D$, способный возбуждать колебания решетки, равен

$$\hbar\omega_D = k\Theta_D, \quad (2.24)$$

где Θ_D – дебаевская (характеристическая) температура, зависящая от упругих постоянных решетки; ω_D – предельная частота упругих колебаний решетки (дебаевская частота), определяемая по формуле

$$\omega_D = \bar{c}(6\pi^2n)^{1/3}, \quad (2.25)$$

в которой \bar{c} – усредненная скорость звука в твердом теле; n – число атомов в единице объема.

При $T \gg \Theta_D$ теплоемкость описывается законами статистической механики, при $T \ll \Theta_D$ – законами квантовой статистики.

У металлов определенный вклад в теплоемкость дают также и электроны проводимости. У простых металлов их вклад становится существенным при очень низких температурах, когда вклад решеточной составляющей очень мал. В переходных металлах и их соединениях, особенно у тех, энергии ns -, $(n-1)d$ - и $(n-2)f$ -электронов которых мало различаются (например, Fe, Co, Ni, CoFe_2), при повышенных температурах вблизи ферромагнитного перехода количество электронов проводимости, участвующих в связях, резко возрастает, их вклад становится существенным (рис. 2.6).

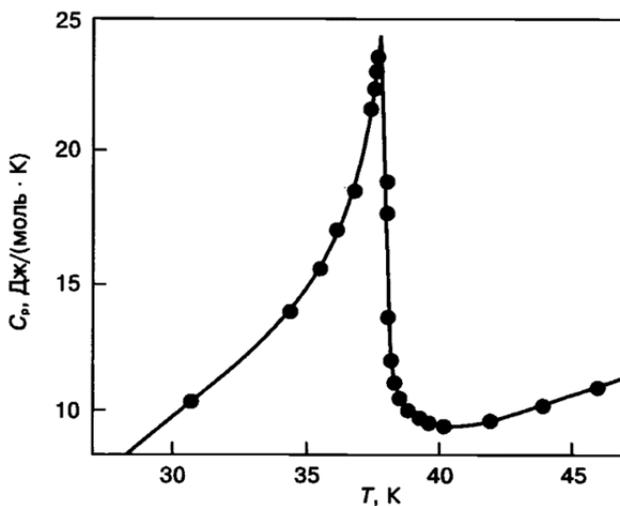


Рис. 2.6. Температурная зависимость теплоемкости CoF_2 вблизи антиферромагнитного перехода [1]

3.3. Тепловое расширение

Тепловое расширение – изменение размеров тела в процессе его нагревания, вызванное ангармонизмом тепловых колебаний атомов.

Обычно тепловое расширение твердых тел характеризуют с помощью изобарного (при постоянном давлении P) *коэффициента объемного β* или *линейного α теплового расширения (КТР)*.

В общем случае в твердых телах КТР зависит от прочности химической связи: его значение тем больше, чем слабее связь. Поэтому КТР может быть использован для относительной оценки этой связи.

Для кристаллов средней и низшей сингоний, особенно для тел с гетеродесмическими связями (например, графит), КТР является величиной анизотропной. Он больше в направлении, где силы связи слабее, и меньше – где они сильнее.

Особо важную роль играет разница значений КТР разных материалов в многослойных тонкопленочных композициях, какими по существу являются все устройства микроэлектроники. Большое различие в значениях КТР разных слоев могут вызвать макронапряжения, которые, в свою очередь, могут привести к изгибу всей композиции, образованию в ней дефектов (дислокаций, трещин).

Большие градиенты температур в слитках монокристаллов при их охлаждении, возрастающие со скоростью охлаждения, диаметром слитка и др., обуславливают различное изменение объемов в разных макрообъемах слитков. Это также вызывает возникновение напряжений, которые могут привести к дефектообразованию в слитках и даже их разрушению.

3.4. Термоэлектрические явления

К термоэлектрическим относится группа физических явлений (явления Зеебека, Пельтье и Томсона), природа которых обусловлена наличием взаимосвязи между тепловыми и электрическими процессами в проводниках электричества.

Все термоэлектрические явления обусловлены нарушением теплового равновесия в цепи, т. е. наличием температурного градиента, что вызывает появление электродвижущей силы (термоЭДС) в цепи из разных материалов, контакты между которыми имеют различную температуру (рис. 2.7). При этом электроны на горячем конце приобретают более высокую энергию и скорость, чем на холодном конце. Если образец является

полупроводником, то в дополнение к этому концентрация свободных электронов на горячем конце будет больше, чем на холодном. Такого дополнительного явления нет в металлах, у которых концентрация свободных электронов практически не зависит от температуры. Вдоль проводника возникает поток электронов от горячего конца к холодному. На холодном конце скапливается отрицательный заряд, на горячем – положительный. Возникшая разность потенциалов и создает объемную термоЭДС. Из сказанного ясно, что в полупроводниках она больше, чем в металлах.

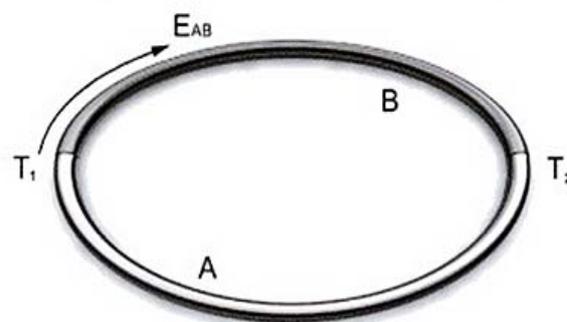


Рис. 2.7. Возникновение термоЭДС в кольцевом проводнике, составленном из двух разных металлов А и В при разных температурах на концах

В дырочном полупроводнике на холодном конце скапливаются положительно заряженные дырки, на горячем – электроны.

Если цепь образована из разных материалов и места контактов поддерживаются при разных температурах, то разность контактных потенциалов дает свой вклад в термоЭДС. В случае, когда цепь состоит из двух полупроводников *n*- и *p*-типа проводимости, термоЭДС суммируется и становится особенно большой по сравнению с термоЭДС металлов.

Цепь, состоящую из двух разных проводников, называют **термоэлементом**, или **термопарой**. В таблице 2.3 приведены основные параметры термопар промышленного типа.

Таблица 2.3

Основные параметры термопар промышленного типа

Обозначение термо-электродов	Материалы	Пределы измерения при длительном применении, °С	Верхний предел измерений при кратковременном применении, °С
ПП-1	Платинородий (10 % родия)	-20...1300	1600
ПР-30	Платинородий (30 % родия)	300–1600	1800
ХА	Хромель-алюмель	-50...1000	1300
ХК	Хромель-копель	-50...600	800

Значение термоЭДС зависит, таким образом, от температур горячего T_2 и холодного T_x спаев и от материала проводников. В относительно небольшом интервале температур (0–100 °С) величина термоЭДС E определяется как $E = \alpha(T_2 - T_x)$, где α – коэффициент термоЭДС, или **коэффициент Зеебека**, впервые открывшего описанное явление (рис. 2.8). Его размерность – мкВ/К.

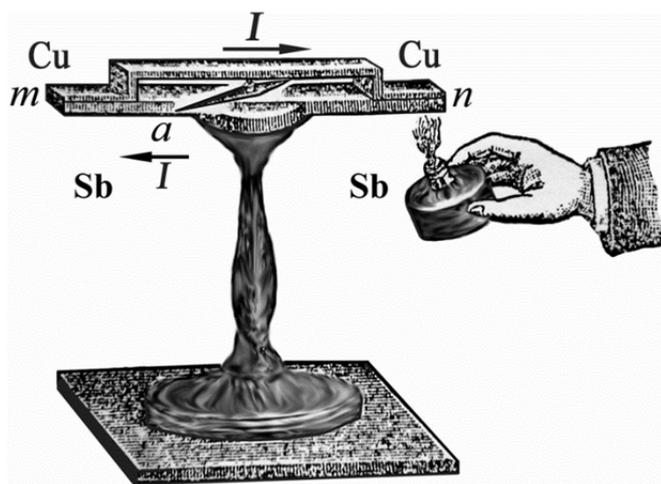


Рис. 2.8. Эффект Зеебека (прямой термоэлектрический эффект) заключается в появлении разности потенциалов в термопарах

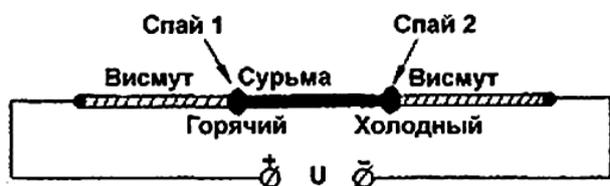


Рис. 2.9. Термоэлектрический эффект Пельтье

В цепи из одного материала термоЭДС зависит только от градиента температур. Для металлов она невелика, а для некоторых близка или равна нулю. Металлом с нулевой термоЭДС является свинец, поэтому принято оценивать значения термоЭДС различных материалов по отношению к свинцу.

Пельтье обнаружил явление, обратное эффекту Зеебека. Он установил, что при прохождении тока в цепи из различных проводников в местах контактов выделяется или поглощается, в зависимости от направления тока, некото-

рое количество тепла Q_n (в дополнение к теплоте Джоуля), пропорциональное количеству электричества, протекающего через контакт, и некоторому коэффициенту, зависящему от природы материалов, находящихся в контакте. Этот коэффициент назван **коэффициентом Пельтье**.

Наиболее сильно эффект Пельтье проявляется на контактах в p - n -переходе: заключается во взаимодействии электронов проводимости, замедлившихся или ускорившихся в контактном потенциале p - n -перехода, с тепловыми колебаниями атомов в мас-

сиве полупроводника. В результате в зависимости от направления движения электронов (и, соответственно, тока) происходит нагрев или охлаждение участка полупроводника, непосредственно примыкающего к p - n -переходу (рис. 2.10).

Оба рассмотренных явления нашли широкое применение в практических целях. Эффект Зеебека лежит в основе способа получения электричества в автономных условиях (маяки, морские буи и т. п.), эффект Пельтье используется в охлаждающих и других устройствах.

Эффективность этого использования в первую очередь связана с тремя характеристиками материалов: электропроводности σ , коэффициента термоЭДС α и коэффициента теплопроводности κ . Это отражает предложенная А. Ф. Иоффе зависимость эффективности Z устройств, термогенерирующих электрический ток, и охлаждающих термоэлементов:

$$Z = \alpha^2 \frac{\sigma}{\kappa}. \quad (2.26)$$

На рис. 2.11 представлена качественная зависимость Z от вида материала, из которой видно, что эффективность полупроводниковых термоэлементов намного превышает эффективность термоэлементов из металлических материалов.



Рис. 2.10. Структура полупроводникового модуля Пельтье

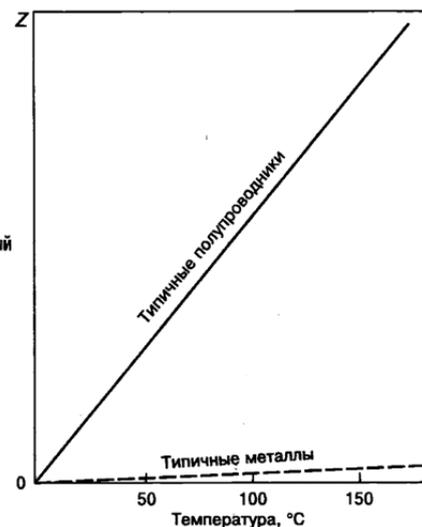


Рис. 2.11. Сравнительная термоэлектрическая эффективность полупроводников и металлов (схема)

Эффект Томсона (рис. 2.12) заключается в том, что если в проводнике с током существует перепад температур, то дополнительно к теплоте, выделяемой в соответствии с законом Джоуля – Ленца, в объеме проводника будет выделяться или поглощаться дополнительная теплота Томсона. Количество теплоты Томсона пропорционально силе тока, времени и перепаду температур, зависит от направления тока. Эффект открыт В. Томсоном в 1856 г. Объяснение эффекта в первом приближении заключается в следующем. В условиях, когда вдоль проводника, по которому протекает ток, существует градиент температуры, причём направление тока соответствует движению электронов от горячего конца к холодному, при переходе из более горячего сечения в более холодное, электроны передают избыточную энергию окружающим атомам (выделяется теплота), а при обратном направлении тока, проходя из более холодного участка в более горячий, пополняют свою энергию за счёт окружающих атомов (теплота поглощается).



Рис. 2.12. Электротермический эффект Томсона. При пропускании тока через проводник, нагреваемый в средней точке, один его конец немного нагревается, а другой слегка охлаждается. Какой именно нагревается, а какой охлаждается – зависит от направления тока в цепи

§ 4. Оптические свойства

К оптическим свойствам относятся свойства, связанные с взаимодействием оптического излучения со средой. Оптическое излучение представляет собой электромагнитные волны ультрафиолетового, видимого и инфракрасного диапазонов. На этом взаимодействии основаны генерация и обнаружение оптического излучения, а также его разнообразное применение в важных научных и практических областях, в частности в современной электронике.

Различным диапазонам длин волн λ и частот колебаний ν в спектре соответствуют разные энергии фотонов $h\nu$, которые определяются как $h\nu = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$, где ε_1 и ε_2 – энергии уровней в системе, между которыми происходит переход.

В табл. 2.4 приведены диапазоны значений характеристик энергии фотонов ($h\nu = kT$) для указанных трех видов оптического излучения.

Таблица 2.4

Характеристики видов оптического излучения

Излучение	λ , мкм	ν , с ⁻¹	$h\nu$, эВ	T, К
Инфракрасное	10 ³ –0,74	3,0·10 ¹¹ –4,0·10 ¹⁴	1,25·10 ⁻³ –1,7	14 2,0·10 ⁴
Видимое	0,74–0,40	4,0·10 ¹⁴ –7,5·10 ¹⁴	1,7–3,1	2,0·10 ⁴ –3,6·10 ⁷
Ультрафиолетовое	0,40–10 ⁻³	7,5·10 ¹⁴ –3,0·10 ¹⁶	3,1–125,0	3,6·10 ⁷ –1,0·10 ¹⁰

С потоком оптического излучения, распространяющимся в любой среде, могут происходить следующие количественные изменения (рис. 2.13):

1) рассеяние части потока в результате отражения от частиц, имеющих показатель преломления отличающийся от показателя преломления среды;

2) поглощение части потока излучения средой с преобразованием в другие виды энергии (тепло, генерация носителей тока, эмиссия электронов и ионов);

3) пропускание части потока через среду;

4) поглощение части потока излучения средой с преобразованием в излучение другого спектрального состава (люминесценция);

- 5) изменение спектрального состава излучения вследствие селективного поглощения энергии излучения средой;
- 6) поляризация отраженного и пропущенного потока, изменение направления распространения.

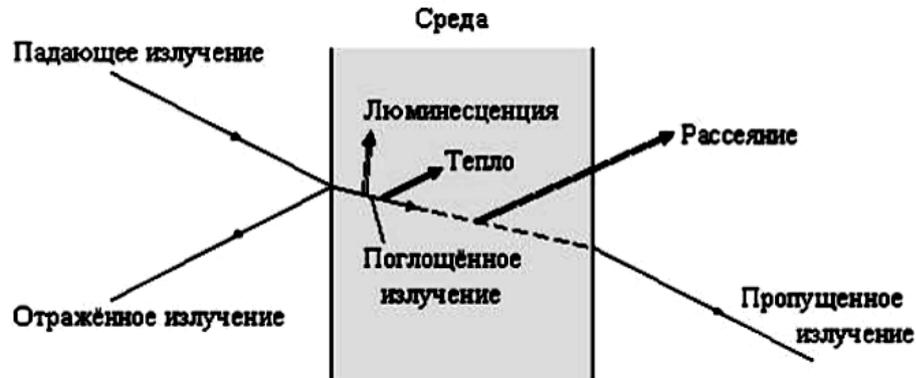


Рис. 2.13. Схема, иллюстрирующая оптические процессы, происходящие на поверхности среды и внутри неё

В отсутствие рассеяния излучения средой (оптически однородная среда) между падающим на среду потоком I_0 , отраженным от поверхности $I_{отр}$, поглощенным в среде потоком $I_{погл}$ и прошедшим потоком через среду $I_{пр}$ сохраняется баланс:

$$I_0 = I_{отр} + I_{погл} + I_{пр}. \quad (2.27)$$

Уравнение баланса (2.27) можно записать следующим образом:

$$I = I_{отр} / I_0 + I_{погл} / I_0 + I_{пр} / I_0 = \rho + \alpha + \tau, \quad (2.28)$$

где ρ , α , τ – характеризующие относительные доли отраженного, поглощенного и прошедшего потоков излучения, называются соответственно **коэффициентами отражения, поглощения и пропускания**.

Ниже рассмотрены наиболее важные оптические явления.

4.1. Поглощение

При прохождении оптического излучения через среду происходит его поглощение – уменьшение интенсивности (уменьшение числа фотонов). Количественно этот эффект описывается законом Бугера – Ламберта:

$$I = I_0 \exp(-k_\lambda l), \quad (2.29)$$

где I и I_0 – интенсивность прошедшего через среду и падающего лучей; l – толщина поглощающей среды, см; k_λ – коэффициент поглощения, см^{-1} , который зависит от λ и природы среды.

Оптическая плотность – мера пропускания света для прозрачных объектов и отражения – для непрозрачных. Количественно определяется как десятичный логарифм величины, обратной коэффициенту пропускания (отражения):

$$D = \kappa l = \ln(1/\tau). \quad (2.30)$$

Зависимость k_λ от λ в общем случае определяет спектр излучения среды и связана с ее природой и знаком изменения энергии. Различают спектры испускания и поглощения. **Спектры испускания** возникают при квантовых переходах частиц с высокоэнергетических уровней на уровни с более низкой энергией, **спектры поглощения** – наоборот.

При прохождении излучения через среду, состоящую из изолированных атомов, энергия излучения расходуется на возбуждение атомов – переброс электронов с оболочек или орбиталей, близких к ядру, на более удаленные. Разница этих энергий строго дискретна и различна для разных веществ. Поэтому спектры поглощения являются линейными. Зависимость k_λ от λ имеет вид узких линий, т. е. приходится на узкий интервал длин волн (сотые–тысячные доли нанометра).

Спектр поглощения молекулами определяется переходами электронов, а также частотой и характером колебаний молекул и приходится на более широкий интервал длин волн (десятые доли нанометра) и является поэтому полосчатым. Если поглощение вызывается примесями, растворенными в практически непоглощающей среде, то величина k_λ зависит от концентрации примеси.

Спектр поглощения твердых и жидких тел является сплошным (непрерывным) и широким (сотни и тысячи нанометров) вследствие того, что энергия, переданная излучением одной частице, очень быстро передается в твердом теле всему коллективу частиц. Аналогичный вид имеют и спектры испускания.

При тепловом излучении твердых и жидких тел спектр испускания также является сплошным. Положение максимума такого спектра приходится на тем меньшую длину волны, чем выше температура.

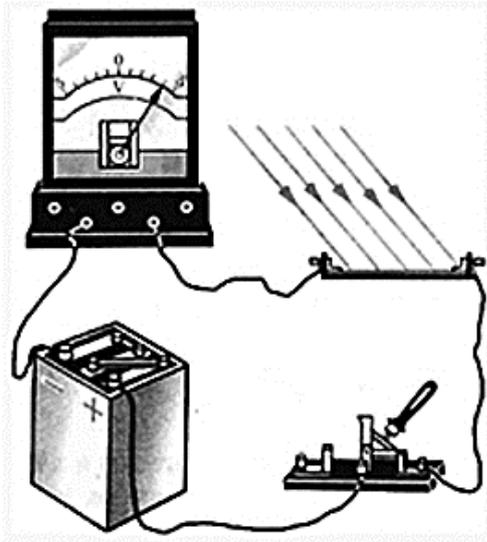


Рис. 2.14. Демонстрация явления фотоэффекта – увеличение электропроводности полупроводников или диэлектриков под действием света

Коэффициент k_λ для полупроводников и частот (длин волн) видимого спектра имеет значение порядка 10^5 см^{-1} . С увеличением длины волны λ уменьшается, и в инфракрасной области спектра тонкие (порядка единицы микрометров) пластины полупроводников становятся прозрачными.

Поглощение инфракрасного излучения в полупроводниках вызвано одной или несколькими причинами: 1) «забросом» электронов из валентной зоны в зону проводимости; 2) внутрizonными переходами; 3) колебаниями решетки; 4) примесями.

В зависимости от типа полупроводника каждый из перечисленных выше механизмов проявляется с разной эффективностью в разных диапазонах длин волн.

В качестве примера рассмотрим $k_\lambda(\lambda)$ для кремния p -типа при 300 К. Максимум k_λ в районе 1 мкм связан с собственным поглощением, небольшие максимумы в интервале 6–8 мкм – с возбуждением колебаний решетки, а большой максимум при $\lambda = 9$ мкм – с возбуждением колебаний растворенного в кремнии кислорода. Последний факт хорошо известен и широко используется для определения концентрации кислорода, растворенного в кремнии.

Если свет, падающий на полупроводник, вызывает собственное поглощение или примесное, связанное с ионизацией примеси и забросом электронов, то в обоих случаях в зоне проводимости число носителей электропроводности возрастает. Такое явление называется **фотоэффектом** [21].

Внутренний или полупроводниковый фотоэффект – увеличение электропроводности полупроводников или диэлектриков под действием света. Причиной фотопроводимости является увеличение концентрации носителей заряда (электронов) в

зоне проводимости и дырок в валентной зоне. Для этого явления присуще такое понятие, как **фотопроводимость** – дополнительная электропроводность полупроводников, обусловленная действием света.

Вентильный (барьерный) фотоэффект возникает в неоднородных (по химическому составу или неоднородно легированных примесями) полупроводниках. В области неоднородности существует внутреннее электрическое поле, которое ускоряет генерируемые излучением неосновные неравновесные носители. В результате фотоносители разных знаков пространственно разделяются. Вентильная фотоЭДС может возникать под действием света генерирующего неосновные носители. Особенно важна вентильная фотоЭДС в *p-n*-переходе (рис. 2.15), т. е. в контакте двух различных по химическому составу полупроводников [21].

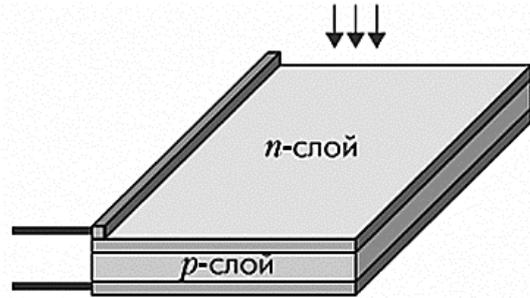


Рис. 2.15. Конструкция солнечного элемента.

На малой глубине от поверхности кремниевой пластины *p*-типа сформирован *p-n* переход с тонким металлическим контактом. На тыльную сторону пластины нанесен сплошной металлический контакт

Когда солнечный элемент освещается, поглощенные фотоны генерируют неравновесные электрон-дырочные пары. Электроны, генерируемые в *p*-слое вблизи *p-n*-перехода, подходят к *p-n*-переходу и существующим в нем электрическим полем выносятся в *n*-область. Аналогично и избыточные дырки, созданные в *n*-слое, частично переносятся в *p*-слой (рис. 2.16, а).

В результате *n*-слой приобретает дополнительный отрицательный заряд, а *p*-слой – положительный. Снижается первоначальная контактная разность потенциалов между *p*- и *n*-слоями полупроводника, и во внешней цепи появляется напряжение (рис. 2.16, б). Отрицательному полюсу источника тока соответствует *n*-слой, а *p*-слой – положительному.

В световых пучках небольшой интенсивности I_0 коэффициент k_λ не зависит от I_0 . Если же исходная интенсивность очень велика, то большая доля поглощающих частиц, перейдя в воз-

бужденное состояние, может оставаться в нем сравнительно долго. Тогда они теряют способность к дальнейшему поглощению излучения. В этом случае k_λ становится функцией интенсивности, а поглощение света – нелинейным.

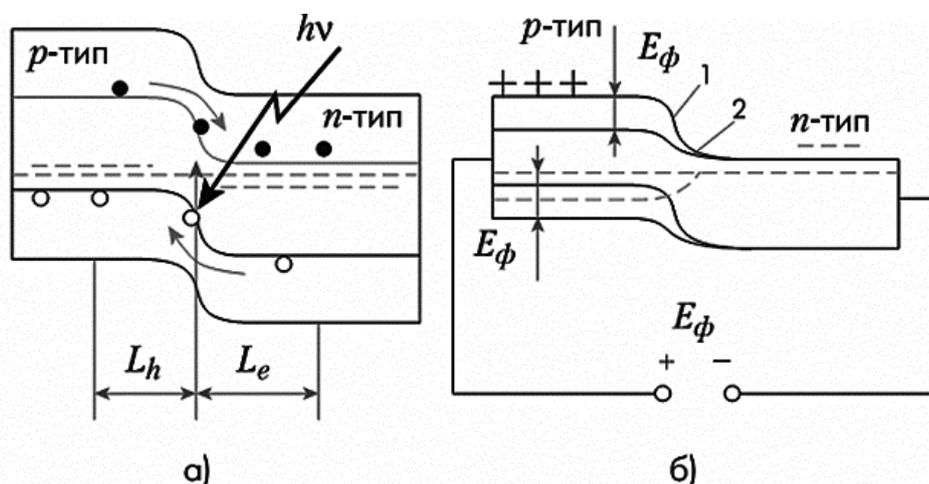


Рис. 2.16. Зонная модель разомкнутого p - n -перехода: а) в начальный момент освещения; б) изменение зонной модели под действием постоянного освещения и возникновение фотоЭДС [21]

Нелинейность оптических явлений под воздействием излучений высокой интенсивности приобрела важное практическое значение. Она привела к созданию оптических квантовых генераторов излучения (лазеров) и стимулировала появление нового раздела оптики – **силовой оптики**, посвященной изучению и использованию воздействия на твердые тела интенсивных потоков силового излучения: лучевой прочности и обработки материалов (сварка, резка, получение микроотверстий, изготовление элементов микроэлектроники и т. п.).

4.2. Люминесценция

После перевода атомов, молекул в возбужденное состояние под влиянием тех или иных воздействий происходит обратный процесс перехода в невозбужденное состояние. Одним из вариантов такого обратного перехода является процесс **люминесценции**, под которым понимают возникновение дискретного по

длине волны оптического излучения, избыточного над тепловым и продолжающегося в течение времени, значительно превышающего период световых колебаний.

Люминесценция не может реализоваться в среде, предварительно подвергнутой очень сильному внешнему воздействию (например, нагреву на высокие температуры) или не обладающей дискретным энергетическим спектром. Поэтому металлы, для валентных электронов которых характерен квазинепрерывный энергетический спектр, не люминесцируют. Твердые и жидкие тела, способные люминесцировать под действием различного рода возбуждений, называют *люминофорами* [3].

Чтобы вещество было способно люминесцировать, его спектры должны носить дискретный характер, т. е. его уровни должны быть разделены зонами запрещенных энергий. Поэтому металлы в твердой и жидкой фазе, обладающие непрерывным энергетическим спектром, не дают люминесценции: энергия возбуждения в металлах непрерывным образом переходит в тепло.

Люминесценцию можно классифицировать по типу возбуждения, механизму преобразования энергии, временным характеристикам свечения. По виду возбуждения различают фотолюминесценцию (возбуждение светом); радиолюминесценцию (возбуждение проникающей радиацией), частными случаями которой являются рентгенолюминесценция (возбуждение рентгеновскими лучами), катодолюминесценция (возбуждение электронным пучком), ионолюминесценция (возбуждение ускоренными ионами), альфа-люминесценция (возбуждение альфа-частицами) и т. д.; электролюминесценцию (возбуждение электрическим полем); триболлюминесценцию (возбуждение механическими деформациями); хемиллюминесценцию (возбуждение в результате химических реакций); кандоллюминесценцию (возбуждение при рекомбинации радикалов на поверхности).

По длительности свечения различают *флуоресценцию* (быстро затухающую люминесценцию – время жизни 10^{-9} – 10^{-6} с) и *фосфоресценцию* (время свечения 10^{-3} – 10 с). Деление это условное, так как нельзя указать строго определённой временной границы: она зависит от временного разрешения регистрирующих приборов.

По механизму элементарных процессов в твердых телах различают три вида люминесценции:

1) *мономолекулярная люминесценция* – акты возбуждения и испускания света происходят в пределах одного атома или молекулы;

2) *метастабильная люминесценция* – акты возбуждения и испускания света происходят в пределах одного атома или молекулы, но с участием метастабильного состояния;

3) *рекомбинационная люминесценция* – акты возбуждения и испускания света происходят в разных местах.

Элементарный акт люминесценции состоит из поглощения энергии с переходом атома (молекулы) из основного состояния 1 в возбуждённое состояние 3, безызлучательного перехода на уровень 2 и излучательного перехода в основное состояние 1 (рис. 2.17). В частном случае излучение люминесценция может происходить при переходе атома (молекулы) с уровня 3 на уровень 1. В этом случае люминесценцию называют *резонансной*.

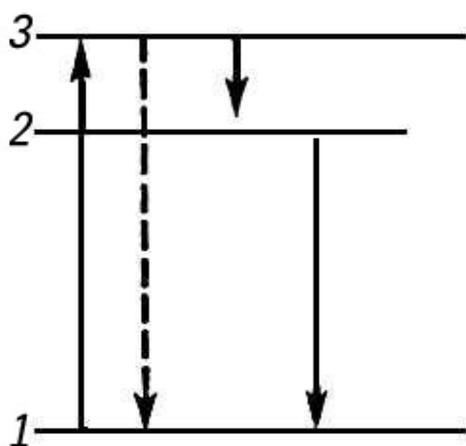


Рис. 2.17. Схема элементарного акта люминесценции: 1,3 – основной и возбужденный уровни энергии соответственно; 2 – уровень излучения. Переход 3-1, показанный пунктирной стрелкой, соответствует резонансной люминесценции, переход 2-1 – спонтанной люминесценции

Уровень излучения 2 может принадлежать как тому же атому (молекуле), который поглотил энергию возбуждения (в таком случае атом называется *центром свечения*, а переход *внутрицентровым*), так и другим атомам. В простейшем случае, когда энергия возбуждения остаётся в том же атоме, *люминесценция называется спонтанной*.

Важными характеристиками люминесценции являются: 1) квантовый выход – отношение числа испущенных квантов к числу поглощенных; 2) кинетика люминесценции, т. е. зависимость свечения от времени; 3) отношение интенсивности возбуждающего излучения к интенсивности возбужденного излучения.

Кинетика затухания резонансной люминесценции при малой интенсивности возбуждения носит экспоненциальный характер:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (2.31)$$

где I – интенсивность свечения в момент времени t ; I_0 – интенсивность свечения в момент прекращения возбуждения; τ – длительность свечения.

При большой интенсивности возбуждения наблюдается отклонение от экспоненциального закона затухания, вызванное процессами **вынужденного излучения (сверхлюминесценции)**. Последнее имеет место тогда, когда с помощью специальных способов число возбужденных частиц на верхнем уровне оказывается больше, чем на нижнем – так называемая **инверсия населенностей**. Тогда каждый фотон из падающего излучения имеет большую вероятность индуцировать испускание точно такого же фотона, чем быть поглощенным самому.

Этот случай люминесценции лежит в основе действия лазеров (оптических квантовых генераторов). Одной из наиболее распространенных сред для твердотельных лазеров является рубин (корунд Al_2O_3), содержащий в качестве активной примеси, растворенной по принципу замещения 0,05 % ионов хрома Cr^{3+} . Такой лазер относится к полупроводниковым. В этом типе лазеров используют переходы между разрешенными энергетическими уровнями, создаваемыми ионами примеси внутри запрещенной зоны основной среды.

В таком веществе поглощение света (синей и зеленой области его спектра: $\lambda \sim 0,7$ мкм) переводит ионы Cr^{3+} из основного состояния E_1 в возбужденное состояние E_3 (см. рис. 2.18, б).

Эта накачка осуществляется с помощью импульсных неоновых ламп. Состояние E_3 образует две широкие полосы. За время $\sim 10^{-8}$ с совершается безызлучательный переход ионов с уровня E_3 на уровень E_2 . Избыток энергии при этом передается колебаниям решетки. Когда в состоянии, отвечающее уровню E_2 , переходит с уровня E_3 более половины ионов хрома (время $\sim 10^{-3}$ с), достигается пороговое значение инверсии и возникает режим генерации вынужденного оптического когерентного излучения, лежащего в основе действия лазеров.

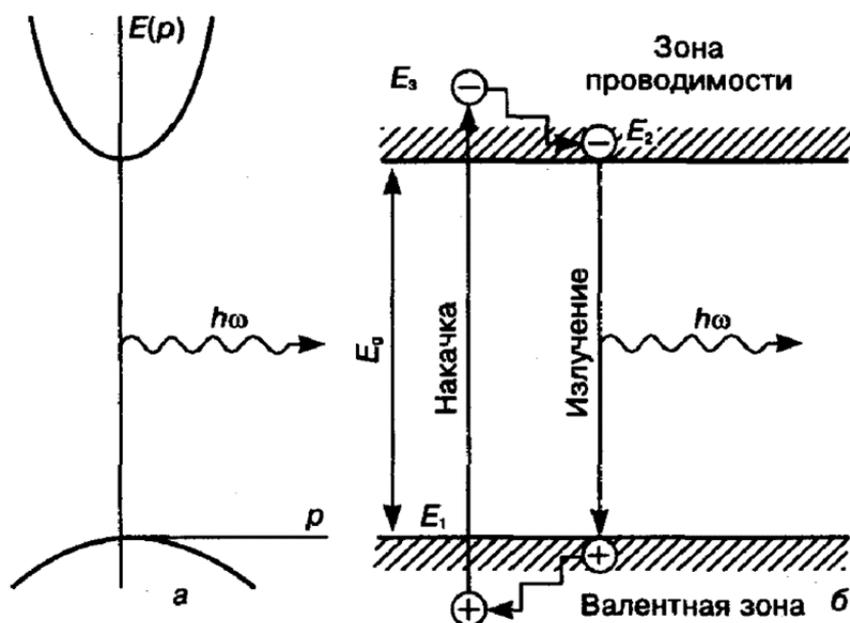


Рис. 2.18. Схемы прямозонных переходов (а) и действия квантовых оптических генераторов (б) [1]

Для усиления мощности (яркости) вынужденного испускания света используют обратную связь, осуществляемую за счет применения комбинации отражателей (например, зеркал). В результате электромагнитная волна, испущенная частицами инвертированной среды, многократно вызывает в этой среде новые акты вынужденного излучения точно таких же длин волн. Как следствие, возрастает яркость излучения, сужается спектр, несколько возрастает когерентность. Это и обеспечивает значительное превышение числа атомов на верхнем уровне по сравнению с нижним, т. е. так называемую инверсную населенность (см. выше).

В некоторых случаях атом, прежде чем перейти на уровень излучения 2, оказывается на промежуточном *метастабильном уровне* 4, и для перехода на уровень излучения ему необходимо сообщить дополнительную энергию, например энергию теплового движения или инфракрасного света (рис. 2.19). Люминесценция, возникающая при таких процессах, называется *метастабильной (стимулированной)*.

Процесс люминесценции в различных веществах отличается в основном механизмом перехода частицы с уровня поглощения 3 на уровень излучения 2.

Передача энергии другим атомам осуществляется электронами при электронно-ионных ударах и при процессах ионизации и рекомбинации или обменным путём при непосредственном столкновении возбуждённого атома с невозбуждённым. Из-за малой концентрации атомов в газах процессы резонансной и обменной передачи энергии играют малую роль. Они становятся существенными в конденсированных средах. В них энергия возбуждения может передаваться также с помощью колебаний ядер. И, наконец, в кристаллах определяющей становится передача энергии с помощью электронов проводимости, дырок и электронно-дырочных пар (экситонов). Если заключительным актом передачи энергии является рекомбинация (восстановление частиц, например электронов и ионов или электронов и дырок), то сопровождающая этот процесс люминесценции называется **рекомбинационной**.

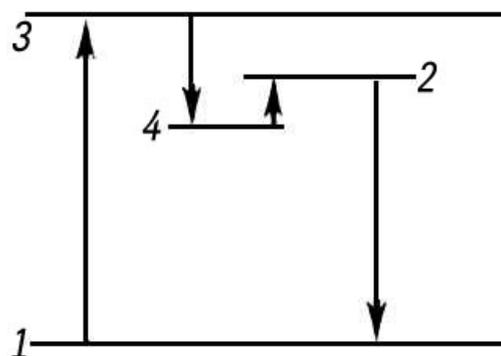


Рис. 2.19. Схема квантовых переходов при метастабильной (стимулированной) люминесценции. Для перехода с метастабильного уровня 4 на излучающий уровень 2 атом должен поглотить дополнительную энергию; 1 – основной уровень; 3 – уровень возбуждения

Необходимым условием люминесценции является превышение вероятности излучательных переходов над вероятностью безызлучательных. Повышение вероятности безызлучательных переходов влечёт за собой тушение люминесценции. Вероятность безызлучательных переходов зависит от многих факторов, например возрастает при повышении температуры (температурное тушение), концентрации люминесцирующих молекул (концентрационное тушение) или примесей (примесное тушение). Такое тушение люминесценции связано с передачей энергии возбуждения молекулам тушителя или её потерей при взаимодействии люминесцирующих молекул между собой и с тепловыми колебаниями среды. Следовательно, способность к люминесценции зависит как от природы люминесцирующего вещества и его фазового состояния, так и от внешних условий. При низком дав-

лении люминесцируют пары металлов и благородные газы (это явление применяется в газоразрядных источниках света, люминесцентных лампах и газовых лазерах). Люминесценция жидких сред в основном характерна для растворов органических веществ.

Люминесценция кристаллов зависит от наличия в них примесей (так называемых активаторов), энергетические уровни которых могут служить уровнями поглощения, промежуточными или излучательными уровнями. Роль этих уровней могут выполнять также энергетические зоны (валентная и проводимости).

В кристаллофосфорах возбуждение светом, электрическим током или пучком частиц создаёт свободные электроны, дырки и экситоны (рис. 2.20). Электроны могут мигрировать по решётке, оседая на ловушках 4. Люминесценция, происходящая при рекомбинации свободных электронов с дырками, называется межзонной (а). Если рекомбинирует электрон с дыркой, захваченной центром свечения (атомом примеси или дефектом решётки), происходит люминесценция центра (б). Рекомбинация экситонов даёт экситонную люминесценцию (в). Спектр люминесценции кристаллофосфоров состоит из межзонной, экситонной и примесной полос.

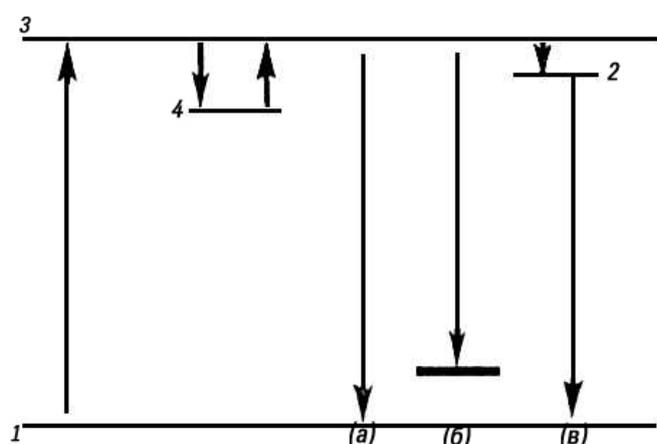


Рис. 2.20. Схема энергетических переходов при люминесценции кристаллофосфоров: 1 – валентная зона, 3 – зона проводимости. Переход 1-3 соответствует поглощению энергии, переходы 3-4 и 4-3 – захвату и освобождению электрона метастабильным уровнем (ловушкой 4). Переход (а) соответствует межзонной люминесценции, (б) – люминесценции центра, (в) – экситонной люминесценции (2 – уровень энергии экситона)

Основными физическими характеристиками люминесценции являются: способ возбуждения (для фотолюминесценции – спектр возбуждения); спектр излучения (изучение спектров излучения люминесценции составляет часть спектроскопии); состояние поляризации излучения; выход излучения, т. е. отношение поглощённой энергии к излученной (для фотолюминесценции)

ции вводится понятие квантового выхода люминесценции – отношения числа излученных квантов к числу поглощённых). Поляризация люминесценции связана с ориентацией и мультипольностью излучающих и поглощающих атомных систем.

Изучение физических параметров поглощения света и люминесценции позволяет получать информацию о зонной структуре полупроводников, об энергетическом состоянии примесей и др.

С явлениями поглощения излучения и создания возбужденного состояния связаны способы преобразования энергии различного вида излучений в другие виды энергии. Особое значение имеют разнообразные фотоприемники и фотопреобразователи, в которых излучение (ультрафиолетовое – УФ, видимое, инфракрасное – ИК) вызывает появление тока или напряжения. Широкое применение находят фотоэлектрические приемники, регистрирующие излучение строго определенной длины волны.

4.3. Поляризация света

В каждом единичном акте излучения отдельно взятым элементарным излучателем испускаемый свет *поляризован*, т. е. обладает поперечной анизотропией, связанной с наличием выделенных направлений – взаимно перпендикулярных векторов напряженности электрического \mathbf{E} и магнитного \mathbf{H} полей. Эти векторы лежат в плоскости, перпендикулярной к направлению света. Поскольку \mathbf{E} и \mathbf{H} взаимно перпендикулярны, то для описания поляризации достаточно знать поведение одного из них (обычно \mathbf{E}). Квант света, излученный атомом, поляризован всегда.

У макроскопических источников света, состоящих из огромного числа излучателей, векторы \mathbf{E} отдельных частиц распределены в каждый момент времени хаотично. Такое излучение называется *неполяризованным*.

Если же под влиянием каких-либо воздействий две взаимно перпендикулярные компоненты \mathbf{E} (E_x и E_y) совершают колебания с постоянной во времени разностью фаз, то свет будет полностью *поляризованным*.

С квантовых позиций поляризация света связана с одинаковым спиновым состоянием всех фотонов, образующих световой поток. Видов полной и частичной поляризации очень много. Они возникают при разных физических воздействиях: при прохождении через анизотропную среду, двойном лучепреломлении, дифракции на ультразвуке, воздействии сильных магнитных и электрических полей. Поляризованным является большинство видов лазерного излучения.

Использование различных видов воздействия на поляризацию света лежит в основе диагностики оптически анизотропных кристаллов и сред, окрашивания поляризованного пучка белого света, изучения кристаллохимической и магнитной структуры твердых тел, а также исследования напряжений в прозрачных средах.

Для регистрации излучения строго определенной длины волны из широкого спектра излучения от ИК до УФ нужны полупроводниковые материалы и легирующие примеси, точно отвечающие ряду требований. Одно из основных требований – ширина запрещенной зоны должна находиться в определенном широком диапазоне значений. Это требование может быть удовлетворено только за счет образования твердых растворов полупроводников с разной шириной запрещенной зоны, хорошо растворимых друг в друге. Так, за счет твердых растворов Si–Ge, неограниченно растворимых друг в друге, можно в принципе получить материал с любой E_g в пределах от 0,68 (Ge) до 1,1 эВ (Si). Особый интерес представляют твердые растворы полупроводниковых соединений. Например, система двух соединений GaSb–InAs позволяет создать ряд твердых растворов $Ga_{1-x}In_xSb_yAs_{1-y}$ с $E_g = 0,6096–0,5662$ эВ. Эти возможности необычайно расширяются, если использовать растворы из четырех и более соединений. Важно, что таким путем можно получить материалы не только с заданной E_g , но и с другими необходимыми параметрами: периодом решетки, КТР и т. д.

В последнее время внимание материаловедов привлекли соединения класса $A^{III}B^V$ на основе широкозонных нитридов (GaN, AlN, ...), твердых растворов и гетерокомпозиций. Нитридные соединения $A^{III}B^V$ кристаллизуются в решетку типа

вюрцита, в отличие от алмазоподобных решеток у большинства $A^{III}B^V$ (GaAs, InAs, GaP, ...). На основе гетерокомпозиций указанных нитридов в последние годы бурно расширяется производство и применение светодиодов голубого и зеленого свечения, с высокой яркостью, мощностью и длительным сроком службы.

4.4. Отражение и преломление

С взаимодействием оптического излучения со средой связаны также явления отражения и преломления лучей. На характер отражения излучения существенно влияют размеры неровностей на границе раздела и степень упорядоченности в расположении этих неровностей. Если неровности малы по сравнению с длиной волны λ (шероховатая поверхность) и расположены беспорядочно, то отражение носит диффузный (рассеянный) характер. Если же неровности расположены упорядоченно, то характер отражения близок к отражению от дифракционной решетки.

В 1621 г. Снеллиусом был открыт закон преломления (рис. 2.21), по которому углы падения α и преломления β связаны соотношением:

$$n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta, \quad (2.32)$$

где n_1 и n_2 – показатели преломления двух сред.

Главной оптической характеристикой оптического материала является показатель преломления n , измеренный для различных длин волн света. Значение показателя преломления с изменением длины волны непрерывно и плавно меняется. В фиолетовой части спектра показатель преломления больше, чем в красной. Это явление называется дисперсией света. Показатель преломления вещества

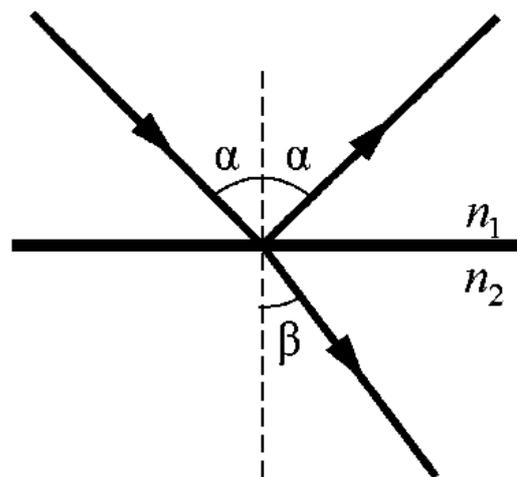


Рис. 2.21. Ход луча света на границе раздела двух сред

растет с увеличением частоты колебаний световой волны. Поэтому если луч белого цвета, в котором «смешаны» световые волны с разной частотой колебаний, пропустить сквозь стеклянную призму, то световые лучи с большей частотой колебаний отклонятся от первоначального направления на больший угол, чем лучи с меньшей частотой колебаний. В результате белый луч разложится на цветные.

Электромагнитная волна, попадая в однородный диэлектрик, вызывает в нём вынужденные колебания связанных электрических зарядов, которые становятся источником вторичных электромагнитных волн. Интерферируя с первичной волной, эти волны создают результирующую преломлённую волну, которая распространяется в среде с фазовой скоростью, в n раз меньшей скорости света в вакууме (n – абсолютный показатель преломления среды). Вторичные волны от поверхностного слоя выходят и наружу образца. Складываясь, они образуют отражённую волну. Расчёт коэффициента отражения в зависимости от показателя преломления граничащих плоских диэлектриков был впервые выполнен Френелем и затем дополнен решением уравнений Максвелла для границы раздела двух сред, имеющих различные диэлектрические проницаемости.

Если электромагнитная волна падает перпендикулярно границе раздела двух сред, то коэффициент отражения ρ_{ϕ} рассчитывается по формуле

$$\rho_{\phi} = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \quad (2.33)$$

где n – относительный показатель преломления.

В целом коэффициент отражения зависит от угла падения, оставаясь минимальным при нормальном падении света.

Металлы отличаются от диэлектриков как высокими значениями коэффициента отражения, так и поглощения. Это обусловлено большой концентрацией в них свободных электронов, которые легко раскачиваются падающим излучением. В результате появляется очень мощная отражённая волна, а сталкивающиеся с ионами кристаллической решётки свободные электроны трансформируют энергию падающего излучения в тепло.

При переходе света из оптически более плотной среды в оптически менее плотную среду ($n_1 > n_2$) по мере увеличения угла падения направление преломленного луча приближается к границе раздела. Когда угол падения превосходит некоторое предельное значение, преломленный луч не существует – падающий на границу раздела свет полностью отражается (рис. 2.21).

На практике широко используют явление полного внутреннего отражения в оптических материалах. Особенностью полного внутреннего отражения является высокий коэффициент отражения, достигающий 99,99 %. Угол полного внутреннего отражения β определяется из соотношения:

$$\sin \beta = 1/n. \quad (2.34)$$

На явлении полного внутреннего отражения основано действие линз Френеля, состоящих из большого числа кольцевых призм, расположенных на внутренней или внешней стороне линзы. Линзы Френеля позволяют собрать весь свет, падающий от источника, в параллельный пучок с небольшим углом рассеяния ($3-7^\circ$), интенсивность которого в 600–1000 раз больше, чем при прохождении того же света через плоское стекло. Линзы Френеля применяют в источниках света (в том числе светодиодных), в качестве вторичной оптики.

В оптических приборах часто применяется стеклянная призма полного отражения, основание которой – равнобедренный прямоугольный треугольник. Её применение основано на том, что предельный угол полного внутреннего отражения для стекла меньше 45° . Такая призма используется в системе обратной связи рубинового лазера.

Явление полного внутреннего отражения лежит в основе волоконной оптики, в которой изображение передается в результате многократного отражения от стенок волокна, при этом сохраняется до 99 % интенсивности падающего света. Волоконные световоды используют для передачи информации. При передаче информации проблема № 1 – трафик. Число пользователей сети Internet растет, объем информации тоже. И здесь оптика уже полностью и окончательно одержала верх над «классической» электроникой. Сейчас не только вся информация передается по

оптическому кабелю, но и системы сопровождения тоже стали оптическими: электроника не может обеспечить таких скоростей передачи и обработки информации. Пропускная способность оптических систем растет, и возможности роста колоссальны.

4.5. Прозрачность

Практически важной характеристикой среды, используемой в диагностике ряда материалов, в том числе полупроводников, является ее прозрачность, под которой понимают отношение потока излучения, прошедшего в среде без изменения направления путь, принимаемый за единицу, к потоку, вошедшему в эту среду в виде параллельного пучка. Прозрачность зависит от длины волны излучения.

Механизм прозрачности состоит в том, что электромагнитная волна воздействует на заряды в атомах и молекулах вещества так, что те начинают собственные колебания и переизлучают её, отражая или преломляя волновой фронт.

Атомы поглощают и излучают электромагнитное излучение на определённых длинах волн – спектральных линиях. Поглощение и последующее переизлучение при тепловом движении атомов из-за эффекта Доплера приводит к смещению и «размытию» линий в спектре.

Коэффициент прозрачности для отверстий диаметром порядка длины волны может быть больше единицы, предположительно из-за резонанса прозрачности.

Многие вещества, прозрачные для видимого света, оказываются непрозрачными для ИК-излучения и наоборот. Например, германий и кремний, непрозрачные в видимом диапазоне длин волн, прозрачны для ИК-света.

4.6. Модуляция света

Различные характеристики оптического излучения – интенсивность, частоту фазы, поляризованность и др. – можно модулировать (изменять) во времени. При модуляции света изменяются амплитуда (и следовательно, интенсивность), фаза, частота

Изучение акустических свойств и явлений, связанных с упругими колебаниями, начавшись примерно в VI в. до н. э. как учение о звуке (упругих волнах, воспринимаемых человеческим ухом), развивалось позднее как раздел механики в теории упругости.

По мере совершенствования техники, расширения диапазона получаемых и используемых длин волн и интенсивности упругих колебаний возникали и приобретали значение все новые задачи: изучение скорости распространения звука в разных средах, механизмов и закономерностей преобразования звуковых сигналов в электромагнитные, использование звука в целях локации и зондирования и др. Появление волн большой интенсивности (взрывные волны и т. п.) инициировало развитие **нелинейной акустики**, учитывающей изменение проводящей среды при акустическом воздействии. В этих условиях дифракция волн и рассеяние звука становятся зависимыми не только от частоты и скорости звуковой волны, как в **линейной акустике**, но и от амплитуды волн (аналогично нелинейной оптике): искажается синусоидальная форма волны, возникают давление звукового излучения, явление кавитации.

Особым случаем акустических волн, нашедшим важное применение в электронике, являются **поверхностные акустические волны** (ПАВ). Это волны, распространяющиеся вдоль свободной поверхности твердого тела или вдоль границы твердого тела с другими средами. При удалении от границы эти волны затухают.

ПАВ бывают двух видов: 1) с вертикальной поляризацией, когда упругие колебания частиц среды происходят в плоскости, перпендикулярной к границе; 2) с горизонтальной поляризацией, когда эти колебания параллельны границе и перпендикулярны к направлению распространения волны.

Примером применения технологий на основе ПАВ может служить стремительное развитие технологий «тачскрин-дисплеев» (с англ. *touch* – прикосновение, *screen* – экран).

Сенсорная панель на базе ПАВ представляет собой стеклянную пластину, которая монтируется перед экраном дисплея с небольшим зазором. В углах пластины установлены пьезоэлектрические преобразователи (ПЭП) и принимающие датчики, по

краям – отражатели (рис. 2.23). В процессе работы контроллер подает высокочастотный электрический сигнал на пьезоэлектрические преобразователи, которые, в свою очередь, возбуждают в стеклянной пластине поверхностно-акустические волны ультразвукового диапазона (частотой порядка нескольких мегагерц). Эти волны равномерно распределяются отражателями по толще пластины и затем улавливаются принимающими датчиками, которые преобразуют их в электрический сигнал, считываемый контроллером. При прикосновении к сенсорной поверхности часть энергии поверхностно-акустических волн поглощается (палец или иной предмет в данном случае выступает в роли демпфера, препятствующего свободному распространению волн). По изменению сигналов, считываемых принимающими датчиками, контроллер определяет координаты точки касания. Сенсорные панели на базе технологии ПАВ отличаются надежностью (они выдерживают десятки миллионов нажатий в одной точке), высоким показателем светопропускания (более 90 %) и восприимчивостью к нажатиям, выполненным как пальцами, так и различными предметами. В некоторых вариантах реализации данная технология позволяет определять не только координаты, но и силу нажатия.

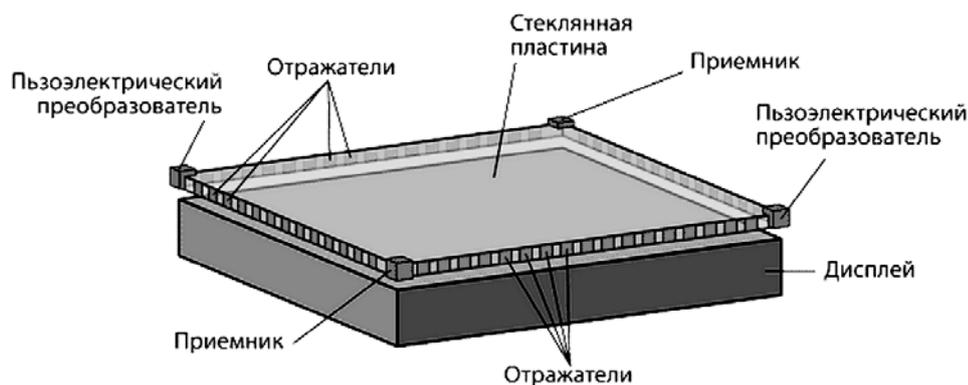


Рис. 2.23. Схема устройства сенсорной панели на базе технологии ПАВ

Из недостатков сенсорных панелей этого типа необходимо отметить чувствительность к загрязнению рабочей поверхности (грязь влияет на распространение акустических волн) и не очень высокую точность определения координат точки нажатия. Также

возможны нарушения в работе сенсорной панели в условиях сильного шума и вибраций, что в значительной мере ограничивает возможности по использованию устройств данного типа вне помещений.

Существует несколько вариантов реализации сенсорных панелей на базе ПАВ – IntelliTouch, SecureTouch, iTouch и др. Основной сферой применения сенсорных панелей на базе технологии ПАВ в настоящее время являются информационные киоски, терминалы и т. д. В силу технических особенностей данного решения его целесообразно использовать в дисплеях с большим размером экрана (19 дюймов и более).

Упругие акустические волны генерируются любыми явлениями, вызывающими местное изменение давления или механические напряжения. Разные источники генерируют акустические волны разной частоты.

Колебания большой частоты получают с помощью различных электроакустических преобразователей, из которых особо важное значение имеют генераторы ультразвуковых волн: пластинки и стержни из пьезокерамических и магнитострикционных материалов.

Многие типы электроакустических преобразователей могут быть использованы и как излучатели, и как приемники акустических волн.

Во второй половине XX в. важное значение приобрело изучение взаимодействия ультра- и гиперзвуковых волн с электронами проводимости в металлах и полупроводниках, с электромагнитными (оптическими) волнами. Возникли **акустоэлектроника** и **акустооптика**.

Распространение акустических волн характеризуется **скоростью звука c** , которая очень мала по сравнению со скоростью оптических излучений (света). Она зависит от агрегатного состояния и природы материала: скорость звука c в газах меньше, чем в жидкостях, а в жидкостях, как правило, меньше, чем в твердых телах.

В изотропных твердых телах скорость звука c зависит от модулей упругости. Так, скорость звука для продольной волны равна

$$c_l = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} = \sqrt{\frac{\kappa + (4/3)G}{\rho}}, \quad (2.35)$$

а для сдвиговой

$$c_t = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}} = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad (2.36)$$

где E , G , κ – модули Юнга, сдвига и объемного сжатия соответственно; ν – коэффициент Пуассона; ρ – плотность. Модуль Юнга – коэффициент, характеризующий сопротивление материала растяжению/сжатию при упругой деформации. Коэффициент Пуассона показывает, во сколько раз изменяется поперечное сечение деформируемого тела при его растяжении или сжатии.

В анизотропных твердых телах скорость звука также анизотропна. В пьезо- и сегнетоэлектриках скорость звука c зависит не только от модулей упругости, но и от пьезомодулей и напряженности электрического поля, в ферромагнетиках – от напряженности магнитного поля.

Измерения скорости звука c используются для многих целей, в том числе для определения модулей упругости твердых тел, дебаевской температуры, для исследования зонной структуры полупроводников, строения поверхности Ферми в металлах и др.

При распространении звуковой волны происходит поглощение звука, значительно более слабое, чем поглощение оптических излучений. Это поглощение связано с переходом энергии звуковой волны в другие формы энергии, главным образом в тепловую. Следствием такого поглощения является затухание звука, т. е. уменьшение его интенсивности и амплитуды.

Из многообразных видов взаимодействия акустических волн особое значение в электронике имеет их взаимодействие с электронами (*акустоэлектронное взаимодействие АЭВ*) и с электронно-магнитными волнами (*акустооптическое взаимодействие АОВ*).

АЭВ проявляет себя при ультразвуковых (УЗ) и гиперзвуковых колебаниях частотой 10^7 – 10^{13} Гц, когда под воздействием распространяющейся акустической волны происходят упругая деформация решетки кристалла и изменение его внутрискристал-

лического поля. При этом энергия и импульс УЗ- и гиперзвуковой волн передаются электронам проводимости (частный случай электрон-фононного взаимодействия).

Передача энергии приводит к дополнительному электронному поглощению звука и разогреву электронного газа, а передача импульса $h\omega/c$ (где ω – частота звука) – к возникновению тока или ЭДС в металле или в полупроводнике – **акустоэлектрический эффект** (рис. 2.24) – в направлении распространения звука (**эффект увлечения**). Кроме изменения электропроводности, АЭВ изменяет теплоемкость и теплопроводность.

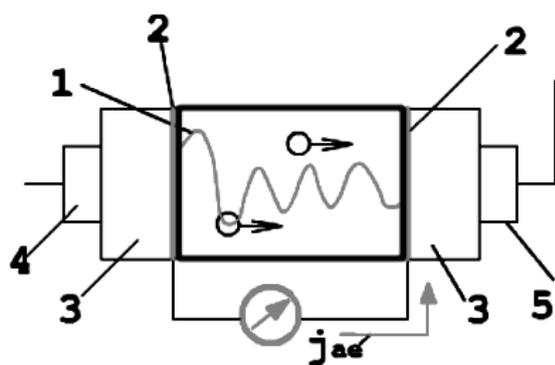


Рис. 2.24. Схематическое изображение, поясняющее механизм возникновения акустоэлектрического эффекта
 1 – кристалл CdS;
 2 – металлические электроды;
 3 – звукопроводы;
 4 – излучающие преобразователи;
 5 – приемные преобразователи;
 6 – измерительный прибор

Механизм АЭВ связан с природой кристаллов. В ионных кристаллах имеет место ионное взаимодействие: акустическая волна смещает ионы из положения равновесия, возникают ионный ток и поле, действующее на электроны проводимости.

В ряде полупроводников (Ge, Si) и полуметаллов (Bi, Sb, As) реализуется **потенциал-деформационное взаимодействие**. Под действием УЗ-волны изменяется ширина запрещенной зоны, появляются области пониженной и повышенной плотности зарядов, действующие на электроны проводимости.

В пьезополупроводниковых соединениях $A^{II}B^{VI}$ (CdS, CdSe, ZnS, ZnO), $A^{III}B^V$ (InSb, GaAs) и других происходит **пьезоэлектрическое взаимодействие** – деформация этих кристаллов сопровождается появлением электрического поля и наоборот.

В ионных кристаллах вследствие несовпадения центров положительных и отрицательных ионов имеется электрический момент и в отсутствие внешнего электрического поля. Однако эта поляризация обычно не проявляется, так как она компенсируется зарядами на поверхности.

При деформации кристалла положительные и отрицательные ионы решетки смещаются друг относительно друга, и поэтому изменяется электрический момент кристалла. Такое изменение электрического момента проявляется в пьезоэлектрическом эффекте (рис. 2.25).

От механизма АЭВ зависит значение электронного поглощения УЗ-волны. Оно максимально в пьезоэлектриках. В металлах и обычных полупроводниках электронное поглощение становится заметным только при низких (гелиевых) температурах.

Передача импульса УЗ-волны электронам проводимости приводит к появлению так называемого акустоэлектрического тока. Если к кристаллу приложено еще и внешнее постоянное электрическое поле напряженностью E , создающее дрейф в направлении УЗ-волны, то АЭВ существенно зависит от скоростей дрейфа $v_{др}$ и распространения звука c . При $v_{др} < c$ УЗ-волна поглощается электронным газом, при $v_{др} > c$ электроны отдают свою кинетическую энергию УЗ-волне, происходит ее усиление (увеличение амплитуды). Это усиление представляет практический интерес для поверхностных акустических волн.

Большинство акустооптических устройств работает на использовании явления дифракции света на ультразвуковых волнах – *акустооптической дифракции*.

Упругие деформации в звуковой волне приводят к периодическому изменению показателя преломления n среды. В результате этого в среде возникает структура, аналогичная дифракционной решетке, период которой равен длине волны звука λ_z . Если в такой среде распространяется луч света, то в ней возникают дифракционные пучки света. Их характеристики –

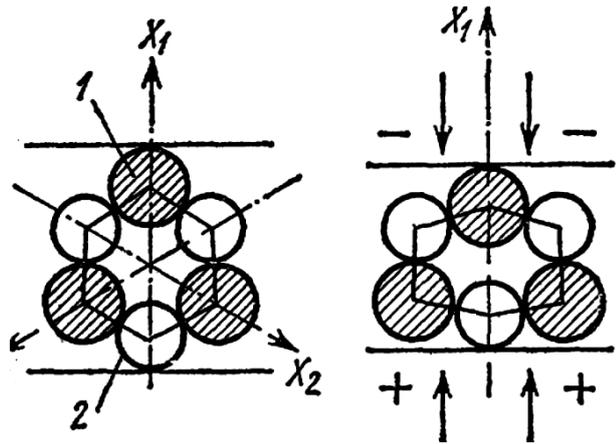


Рис. 2.25. Возникновение пьезоэлектрического эффекта в кварце. Здесь схематически показаны проекции положительных ионов Si (заштрихованные кружки) и отрицательных ионов O (светлые кружки) в плоскости, перпендикулярной к оптической оси Z

направление в пространстве, поляризация, интенсивность – зависят от параметров звукового поля (частоты и амплитуды) и от угла θ , под которым свет падает на звуковой пучок.

Частота дифрагированного света отличается от частоты падающего света на величину частоты звука. На выходе из акустического пучка световая волна оказывается модулированной по фазе и отклоненной по направлению. Эффект зависит от угла θ , соотношения между длинами волн света $\lambda_{\text{св}}$ и звука $\lambda_{\text{з}}$ и от длины пути, пройденного светом в области взаимодействия с акустической волной.

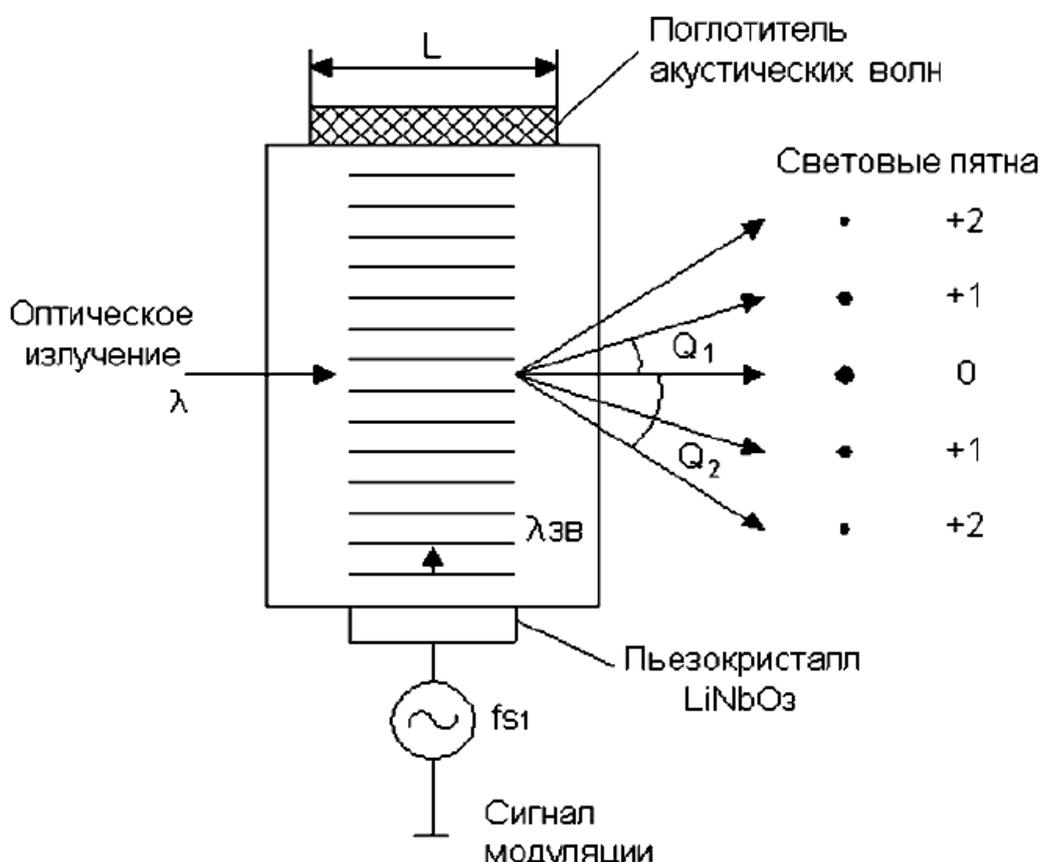


Рис. 2.26. Механизм возникновения эффекта акустооптической дифракции

Взаимодействие звуковых волн в твердых телах и жидкостях с оптическим излучением эффективно используется в электронике, лазерной технике и оптике для управления амплитудой, поляризацией, спектральным составом и направлением распространения оптического луча.

Кроме того, с помощью дифракции света на УЗ-волнах определяются характеристики звуковых полей, поглощение и скорость звука, модули упругости упруго- и магнитооптических материалов, создаются устройства для приема сигналов в УЗ-линиях задержки.

На взаимодействии (между собой и с электронами) распространяющихся в кристалле УЗ- и гиперзвуковых волн частотой от 10 мГц до 1,5 ГГц, а также на использовании ПАВ основано применение акустоэлектронных устройств для преобразования и обработки электрических радиосигналов. Малые поглощения акустических волн и скорость их распространения создают благоприятные условия для такого использования.

Акустоэлектронные устройства позволяют решать важные задачи в радиолокации, технике дальней связи, системах автоматического управления, вычислительных устройствах, связанных с разнообразными видами преобразования сигнала: во времени, по частоте, фазе, амплитуде и др.

§ 6. Магнитные свойства

Магнитные свойства веществ обязаны своим происхождением магнитным моментам, возникающим при движении электронов и ядер. Магнитные моменты ядер примерно в тысячу раз меньше, чем магнитные моменты электронов. Поэтому промышленное значение имеют магнитные свойства, связанные с движением электронов, которым и будет ниже уделено основное внимание. Магнитные свойства, определяемые движением ядер, имеют большое значение в научно-исследовательских целях, которые будут кратко рассмотрены далее.

Существует два основных вида движения электронов, приводящих к возникновению магнитных моментов: орбитальное (по орбите вокруг ядра) и спиновое (вокруг собственной оси). Соответственно различают орбитальный и спиновый магнитные моменты.

Электрон, движущийся по орбите в атоме, эквивалентен замкнутому контуру с *орбитальным током*

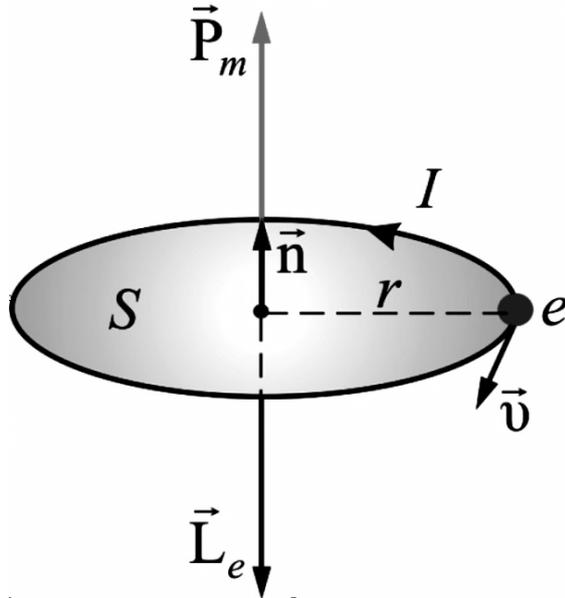
$$I = e \nu, \quad (2.37)$$

где e – заряд электрона, ν – частота его вращения по орбите (рис. 2.27).

Орбитальному току соответствует **орбитальный магнитный момент электрона** P_m :

$$\vec{P}_m = IS\vec{n} = \frac{e\vec{v}}{2\pi r}, \quad (2.38)$$

где S – площадь орбиты, \vec{n} – единичный вектор нормали к S , \vec{v} – скорость электрона.



Электрон, движущийся по орбите, имеет **орбитальный момент импульса** L_e , который имеет противоположное направление по отношению к P_m и связан с ним соотношением:

$$\vec{P}_m = \gamma\vec{L}_e, \quad (2.39)$$

Коэффициент пропорциональности называется **гиромагнитным отношением**

$$\gamma = -\frac{e}{2m}, \quad (40)$$

m – масса электрона.

Кроме того, электрон обладает **собственным моментом импульса** L_{eS} , который называется **спином электрона**:

$$L_{eS} = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar, \quad (2.41)$$

где

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34}$$

$h = 6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж/с – постоянная Планка,

Спины электрона L_{eS} соответствует **спиновый магнитный момент** электрона P_{mS} , направленный в противоположную сторону:

$$P_{mS} = \gamma_S L_{eS}, \quad (2.42)$$

Величину γ_S называют *гиромагнитным отношением спиновых моментов*

$$\gamma_S = -\frac{e}{m}, \quad (2.43)$$

Проекция спинового магнитного момента электрона на направление вектора индукции магнитного поля \vec{B} может принимать только одно из следующих двух значений

$$P_{mSB} = \pm \frac{e\hbar}{2m} = \pm \mu_B, \quad (2.44)$$

где μ_B – квантовый магнитный момент электрона – *магнетон Бора*.

Орбитальным магнитным моментом P_m атома называется геометрическая сумма орбитальных магнитных моментов всех электронов атома

$$\vec{P}_m = \sum_{i=1}^Z \vec{P}_{mi}; \quad (2.45)$$

где Z – число всех электронов в атоме – порядковый номер элемента в периодической системе Менделеева.

Орбитальным моментом импульса L атома называется геометрическая сумма моментов импульса всех электронов атома:

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^Z \vec{L}_{ei}. \quad (2.46)$$

Общий орбитальный момент атома равен векторной сумме магнитных моментов (орбитальных и спиновых) всех электронов:

$$\vec{P}_a = \sum \vec{P}_m + \sum \vec{P}_{mS} \quad (2.47)$$

По характеру взаимодействия магнитных моментов с внешним полем различают следующие типы магнетизма: диамагнетизм, парамагнетизм, ферромагнетизм, антиферромагнетизм и ферримагнетизм (рис. 2.28).

Перед их анализом приведем основные магнитные характеристики. Магнитный момент тела \mathbf{M} равен произведению намагниченности \mathbf{J} на объем тела V :

$$\mathbf{M} = \mathbf{J}V \quad (2.48)$$

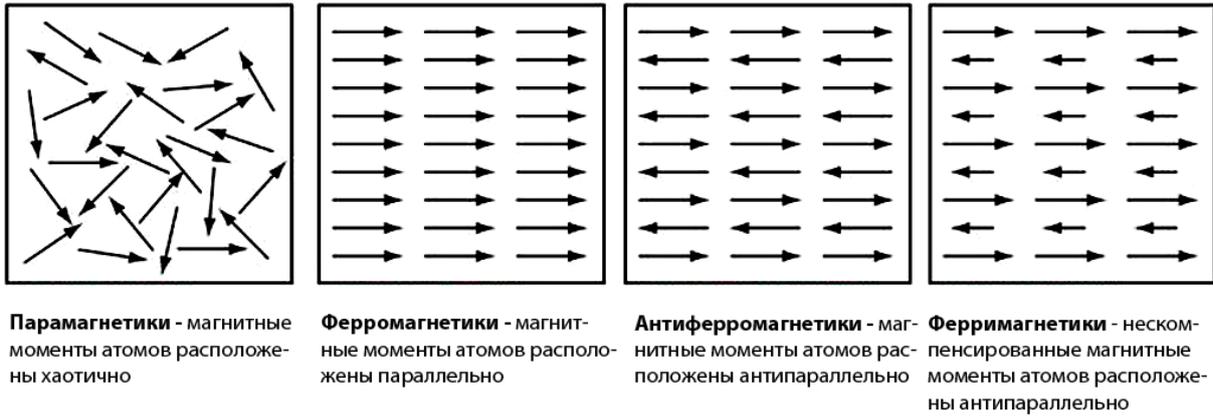


Рис. 2.28. Ориентация магнитных моментов соседних атомов при 0 К в веществах с магнетизмом разного типа [1]

Под **намагниченностью** вещества понимают магнитный момент его единицы объема, образовавшийся под действием внешнего магнитного поля напряженностью \mathbf{H} . Способность вещества намагничиваться полем \mathbf{H} характеризуется **магнитной восприимчивостью** χ (в системе СИ χ – безразмерная величина):

$$\mathbf{J} = \chi \mathbf{H}. \quad (2.49)$$

Результирующее магнитное поле в веществе, являющееся суммой \mathbf{H} и \mathbf{J} , называется **магнитной индукцией** \mathbf{B} . Аналогично вектору электрической индукции \mathbf{D} величина \mathbf{B} связана с напряженностью внешнего магнитного поля \mathbf{H} и намагниченностью вещества \mathbf{J} соотношением

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + \mathbf{J}. \quad (2.50)$$

Способность вещества менять свою индукцию \mathbf{B} при воздействии внешнего поля \mathbf{H} характеризуется **магнитной проницаемостью** μ :

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}. \quad (2.51)$$

Зависимости \mathbf{J} , а также \mathbf{B} и, следовательно, μ от \mathbf{H} нелинейные. Предел значения μ при напряженности \mathbf{H} , стремящейся к нулю, называется **начальной магнитной проницаемостью** μ_n .

В образцах конечных размеров из-за размагничивающего поля от магнитных полюсов на концах образца величина μ меньше, чем μ собственно вещества этих образцов и тем меньше, чем меньше эти размеры.

6.1. Диамагнетизм

Под диамагнетизмом понимают способность вещества намагничиваться во внешнем магнитном поле навстречу этому полю.

Физическая природа диамагнетизма связана с тем, что при внесении тела в магнитное поле в электронной оболочке каждого атома вследствие закона электромагнитной индукции возникают индуцированные круговые токи (добавочное круговое движение электронов). Эти токи создают в атоме индуцированный магнитный момент, направленный, согласно правилу Ленца, противоположно внешнему магнитному полю. Поэтому диамагнитная восприимчивость χ_d – величина отрицательная. В этом принципиальное отличие диамагнетизма от всех других типов магнетизма.

Основной вклад в диамагнетизм вносят внешние электроны. Диамагнетизмом обладают все без исключения вещества. Но преобладающим видом магнетизма он является только в веществах с заполненными электронными оболочками: инертных газах, ионах типа Na^+ , Cl^- полупроводниках (Ge, Si, Se и др.).

Намагниченность, связанная с диамагнетизмом, в общем случае по абсолютной величине значительно меньше, чем образованная другими видами магнетизма. Так, по порядку величины χ_d равна 10^{-5} – 10^{-6} . Поэтому если вещества обладают и другими видами магнетизма, то их роль перекрывает роль диамагнетизма. В некоторых веществах спиральные круговые орбиты охватывают не один, а большое количество атомов (диамагнетизм Ландау). В этих случаях значение χ_d велико. В висмуте и графите оно достигает $(200\text{--}300) \cdot 10^{-6}$. При этом возникает анизотропия структуры и химических связей. Так, в графите χ_d анизотропна. В направлении, параллельном плоскости базиса (0,001), она равна $6 \cdot 10^{-6}$, а в перпендикулярном – $200 \cdot 10^{-6}$.

6.2. Парамагнетизм

Парамагнетизм – это свойство тела намагничиваться во внешнем поле \mathbf{H} в направлении поля. Следовательно, парамагнитная восприимчивость – величина положительная. Поэтому парамагнитные тела притягиваются к полюсам магнита, тогда как диамагнитные отталкиваются. Суммарная намагниченность парамагнетиков равна сумме внешнего и внутреннего полей.

Особенностью парамагнитных тел является наличие у их атомов собственных магнитных моментов (орбитального и спинового), но в силу межатомного взаимодействия магнитные орбитальные моменты двух спаренных электронов погашают друг друга. В результате все заполненные электронные оболочки и орбитали имеют нулевой орбитальный магнитный момент и не дают вклада в парамагнитные свойства. Поэтому парамагнетизм обнаруживается только от неспаренных валентных электронов – электронов проводимости.

Спиновые моменты не испытывают такого воздействия кристаллического поля, и поэтому их вклад в магнитный момент атома в твердых телах значителен.

В отсутствие внешнего поля за счет энергии теплового движения магнитные моменты атомов ориентированы беспорядочно, в результате чего намагниченность парамагнетиков в подобных условиях равна нулю. Этим они и отличаются от ферромагнетиков.

При приложении внешнего поля \mathbf{H} магнитные моменты атомов ориентируются преимущественно по полю. С увеличением \mathbf{H} намагниченность парамагнетиков растет по закону $\mathbf{J} = \chi_{\text{п}} \mathbf{H}$, где $\chi_{\text{п}}$ – магнитная восприимчивость 1 см³ вещества (для парамагнетиков $\chi_{\text{п}} = 10^{-7} - 10^{-4}$). Если поле \mathbf{H} очень велико, то все магнитные моменты будут ориентированы по полю и наступит магнитное насыщение.

С повышением температуры при неизменном \mathbf{H} возрастает дезориентирующее действие теплового движения и в простейшем случае $\chi_{\text{п}}$ убывает по закону Кюри:

$$\chi_{\text{п}} = \frac{N \mu_{\text{в}} \mu_{\text{а}}^2}{3kT} = \frac{c}{T}, \quad (2.52)$$

где N – полное число парамагнитных атомов в 1 моле вещества; $\mu_{\text{в}}$ – магнитная проницаемость в вакууме; $\mu_{\text{а}}$ – магнитный момент атома; k – постоянная Больцмана; c – константа.

В веществах, в которых нет электронов проводимости, магнитные моменты электронных оболочек атомов скомпенсированы, и магнитным моментом обладает лишь ядро. В таких веществах парамагнетизм очень мал ($10^{-9} - 10^{-12}$) и может наблюдаться лишь при сверхнизких температурах ($T = 0,1$ К).

Ядерный парамагнетизм при отсутствии сильного взаимодействия между спинами ядер и электронными оболочками атомов характеризуется величиной

$$\chi = \frac{NM_{\text{я}}}{3kT}, \quad (2.53)$$

где $M_{\text{я}}$ – магнитный момент ядра, равный примерно 0,001 магнитного момента электрона μ , откуда $\chi_{\text{я}} = 10^{-6}\chi_{\text{э}}$.

Исследования парамагнитных свойств с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) позволяют определять магнитные моменты отдельных атомов, ионов, молекул, ядер, изучать строение отдельных молекул и комплексов, осуществлять тонкий структурный анализ материалов.

Для этого используется резкое размагничивание парамагнетиков в условиях теплоизоляции (адиабатически), при котором спины приобретают хаотическую ориентацию, сопровождающуюся понижением температуры, – так называемое **магнитное охлаждение**.

6.3. Ферромагнетизм

Ферромагнетизм, как и парамагнетизм, связан со спиновыми магнитными моментами электронов. Но в отличие от парамагнетиков в ферромагнетиках имеются отдельные микрообласти (домены), в которых ниже определенной температуры – **температура Кюри** T_c – спиновые моменты всех атомов таких областей (доменов) одинаково ориентированы и в отсутствие внешнего магнитного поля. Таким образом, *домен* представляет собой микрообласть (обычно размером порядка микрометра), самопроизвольно намагниченную до насыщения при температуре ниже T_c [16].

В отсутствие внешнего поля векторы намагниченности разных доменов ориентированы так, что их моменты взаимно компенсируются. При наложении внешнего магнитного поля векторы намагничивания всех доменов постепенно переориентируются вдоль поля. По завершении этого процесса (в полях от 1 до 800 кА/м) достигаются предельные значения намагниченности

сти J_s (намагниченность насыщения) и индукции B_T . Значение J_s максимально при $T = 0$ К. С повышением температуры J_s уменьшается и при $T = T_c$ становится равной нулю. Ферромагнетик переходит в парамагнитное состояние.

Для никеля температура Кюри равна 360°C . Если подвесить образец никеля вблизи пламени горелки так, чтобы он находился в поле сильного постоянного магнита, то ненагретый образец может располагаться горизонтально, сильно притягиваясь к магниту (рис. 2.29).

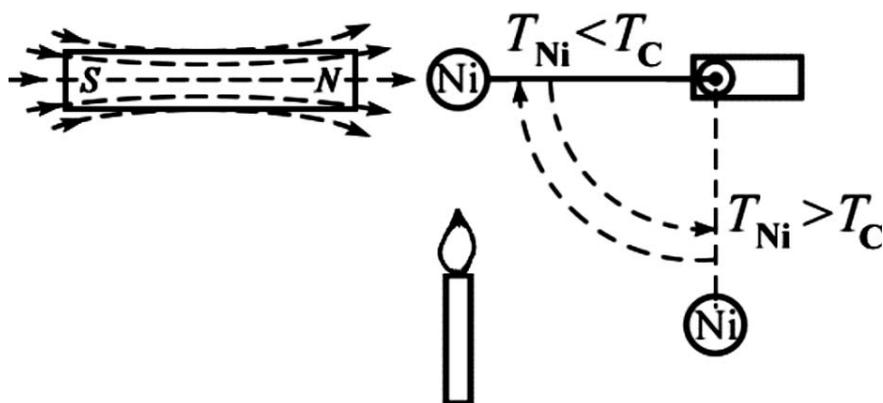


Рис. 2.29. Зависимость намагниченности ферромагнетика от температуры

По мере нагрева образца и достижения температуры $T > T_K$ ферромагнитные свойства у никеля исчезают и образец никеля падает. Остыв до температуры ниже точки Кюри, образец вновь притянется к магниту. Нагревшись, вновь падает и т. д. Эти периодические колебания будут продолжаться все время, пока горит свеча или горелка.

Возникновение доменов обусловлено следующим: обменное взаимодействие понижает энергию соседних атомов, но одновременно увеличивает суммарный магнитный момент объема ферромагнетика и магнитостатическую энергию (магнитное поле, распространенное в окружающее пространство). Минимизация общей магнитной энергии и достигается за счет разбиения магнетика на домены.

Для спонтанного намагничивания ферромагнетика должны соблюдаться два условия: 1) наличие нескомпенсированных спинов на d - или f -подоболочках; 2) отношение расстояния между соседними атомами (межатомного расстояния) a к диаметру

d электронной подболочки с некомпенсированными спинами должно быть в пределах $a/d = 2-5$. Этим требованиям удовлетворяют только некоторые металлы переходных групп.

В некоторых твердых телах при отношении $a/d < 2$ обменное взаимодействие приводит при определенных температурах (ниже **температуры Нееля** T_N) к антипараллельному расположению соседних спинов, т. е. **кантиферромагнетизму**. При отношении $a/d > 5$ обменное взаимодействие в пределах домена ослабляется, упорядоченность в ориентировке спинов отсутствует. Состояние тела становится парамагнитным.

Помимо обменного взаимодействия между спинами соседних атомов, в кристалле имеет место также взаимодействие между спинами и атомами решетки, вследствие которого результирующий магнитный момент располагается вдоль некоторых преимущественных кристаллографических направлений, называемых **осями легкого намагничивания**: $\langle 100 \rangle$ для ОЦК, $\langle 111 \rangle$ для ГЦК и $\langle 0001 \rangle$ для ГК (рис. 2.30). Энергия магнитных моментов минимальна, когда они ориентированы в направлении осей легкого намагничивания.

Работа, затрачиваемая внешним магнитным полем на поворот вектора намагниченности из направления легкого в направление трудного намагничивания, называется **энергией магнитной кристаллографической анизотропии** $E_{ан}$.

Домены с разной ориентировкой отделены друг от друга переходными областями – **доменными границами**, в которых ориентировка спинов плавно переходит от ориентировки одного домена к ориентировке другого (рис. 2.31). Эти переходные области по своему поведению во многом похожи на границы зерен в поликристаллах. Они обладают повышенной энергией и при стремлении системы к уменьшению общей энергии способны

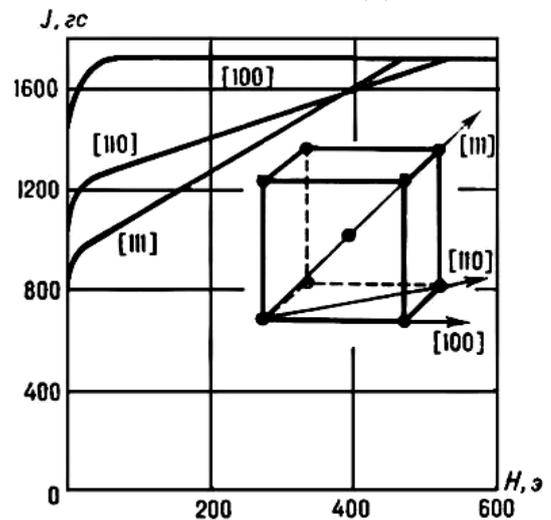


Рис. 2.30. Зависимость намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля для разных кристаллографических направлений для ОЦК-решетки

мигрировать в сторону домена с более высокой энергией, уменьшая тем самым суммарный объем доменов с высокой энергией. Скорость миграции доменных границ может достигать сотен метров в минуту.

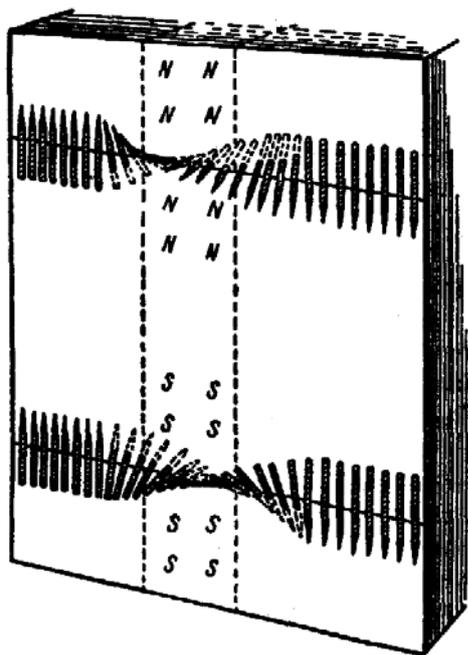


Рис. 2.31. Схема плавного переходного слоя между двумя соседними доменами с 180-градусной разориентировкой

Толщина доменной границы обычно на порядок меньше размера домена. В тонких магнитных пленках можно организовать упорядоченное движение доменов и даже отдельных фрагментов доменной границы, соответствующим образом создавая магнитные управляющие поля. На этом принципе основаны запоминающие устройства с цилиндрическими магнитными доменами (ЦМД ЗУ) и ряд магнитооптических приборов для управления световым лучом.

Зависимость намагниченности J ферромагнетика от величины и направления намагничивающего поля H показана на рис. 2.32. В исходном состоянии векторы намагниченности отдельных хаотично ориентированных доменов скомпенсированы и суммарная намагниченность равна нулю. При наложении внешнего поля магнитная энергия разных доменов оказывается различной и большей у доменов, расположенных антипараллельно полю. Под действием поля H векторы этих доменов постепенно переориентируются, и результирующая намагниченность образца растет. Вначале в слабых полях домены, векторы намагниченности которых параллельны (или почти параллельны) оси легкого намагничивания, растут путем миграции границ (переходных областей) в сторону энергетически менее выгодно ориентированных доменов. При дальнейшем возрастании H магнитные моменты всех спинов, ориентированных вдоль оси легкого намагничивания, поворачиваются в направлении поля. Когда все домены ориентированы параллельно полю, намагниченность достигает насыщения J_s так же, как и индукция насыщения B_s .

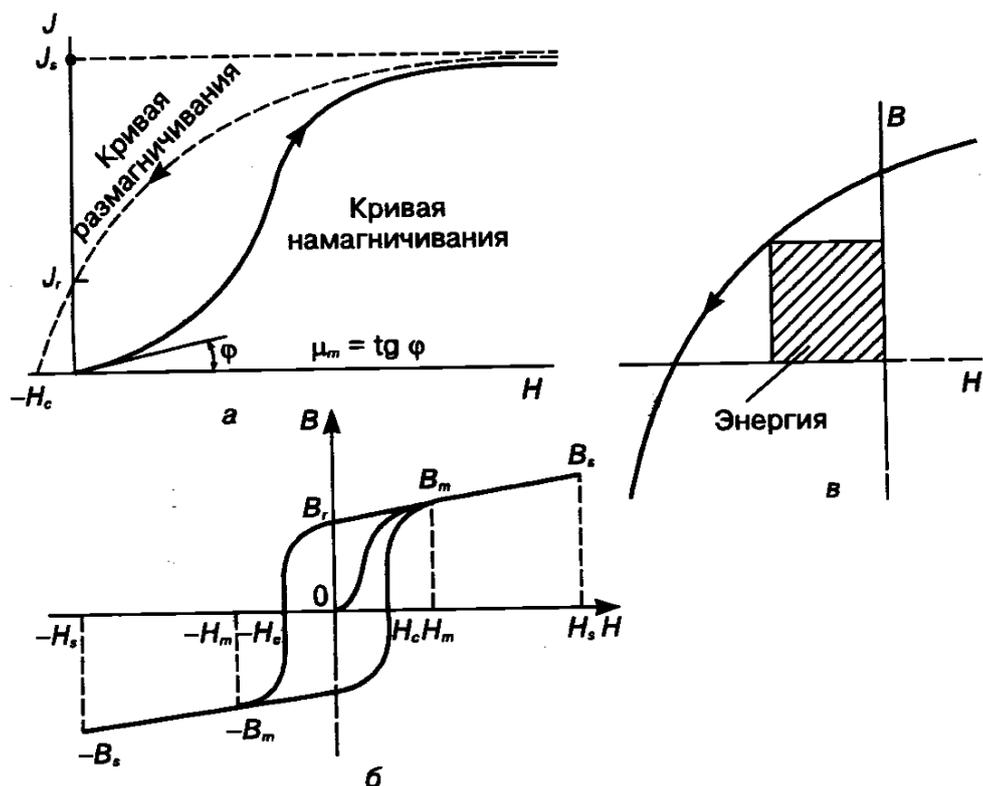


Рис. 2.32. Кривые безгистерезисного намагничивания (а), петля гистерезиса (б), магнитная энергия (в) [1]

С уменьшением H намагниченность образца начинает снижаться, но кривая размагничивания не повторяет ход кривой намагничивания, а идет менее круто – продляется *гистерезис*. В итоге при $H = 0$ в образце наблюдаются остаточная намагниченность J_r и остаточная индукция B_r . Чтобы их полностью убрать, нужно приложить размагничивающее поле обратного знака величиной H_c , которую называют *коэрцитивной силой* и в системе СИ измеряют в единицах ампер на метр (А/м).

В дальнейшем с увеличением отрицательного значения H происходит переориентировка векторов намагничивания доменов параллельно новому направлению поля до насыщения. Значение индукции B_r соответствует намагниченности насыщения J_s .

График зависимости B от H при изменении последней от $+H_m$ до $-H_m$ называют *предельной петлей гистерезиса*.

Таким образом, при размагничивании часть энергии, приобретенная ферромагнетиком при намагничивании, теряется. Потери магнитной энергии связаны главным образом с преодолением препятствий движению доменных границ, т. е. с величиной H_c , которая чрезвычайно структурно-чувствительна: она

резко возрастает с уменьшением размера зерна, при наличии искажений решетки, дислокаций, дисперсных частиц других фаз и других факторов, препятствующих смещению доменных границ. Величина H_c может меняться от сотен тысяч до нескольких единиц ампер на метр.

К числу важнейших характеристик магнитных материалов, во многом определяющих области их применения, относится форма предельной петли гистерезиса. Ферромагнетики с узкой петлей гистерезиса и низкой коэрцитивной силой ($H_c < 2,4-4,0$ кА/м) называют **магнитно-мягкими**, а с высокой

($H_c > 4$ кА/м) – **магнитно-твердыми**. При необходимости максимального снижения магнитных потерь H_c не должна превышать нескольких десятков ампер на метр. В зависимости от химического и фазового составов магнитных материалов, технологии их изготовления петли гистерезиса могут иметь различную форму (рис. 2.33). Материалы с прямоугольной и квадратной формой петли гистерезиса используют в элементах памяти электронных схем [16].

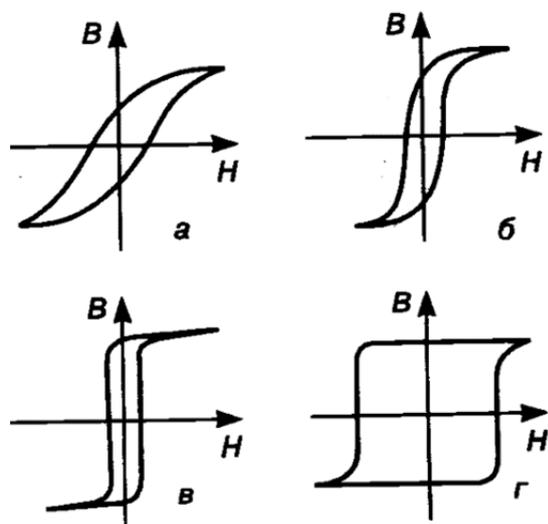


Рис. 2.33. Основные разновидности петель гистерезиса:
 а – пологая; б – крутая; в – прямоугольная; г – квадратная [1]

При температуре выше T_N вещество становится парамагнетиком. Ярким примером антиферромагнетиков является оксид марганца MnO (рис. 2.34). Спины ионов марганца в каждой данной плоскости (111) своей подрешетки ориентированы параллельно, а спины ионов кислорода смежных слоев (111) – антипараллельно, поэтому спонтанная намагниченность отсутствует.

Не полностью компенсированное антиферромагнитное упорядочение спиновых магнитных моментов называется **ферримагнетизмом**. Наиболее важными ферримагнетиками являются **ферриты**, под которыми понимают ионные соединения с общей формулой (для ферритов с решеткой шпинели) $MeFe_2O_4$ или $MeO \cdot Fe_2O_3$, где Me – металл.

Частичная компенсация осуществляется за счет того, что спины магнитных ионов с неодинаковыми значениями магнитных моментов, занимая разные позиции в решетке феррита, ориентированы антипараллельно. Управляя долей ионов, размещенных в разных позициях в решетке, можно управлять намагниченностью феррита. Уступая ферромагнетикам в максимальной величине намагниченности и индукции насыщения, ферриты вследствие очень высокого электросопротивления характеризуются очень малыми потерями на вихревые токи и малым тепловыделением в переменных полях высокой частоты. Поэтому ферриты – незаменимые магнитные материалы в радиотехнике, особенно на высоких и сверхвысоких частотах (СВЧ). В табл. 2.5 приведены интервалы значений основных магнитных характеристик веществ с разным видом магнетизма.

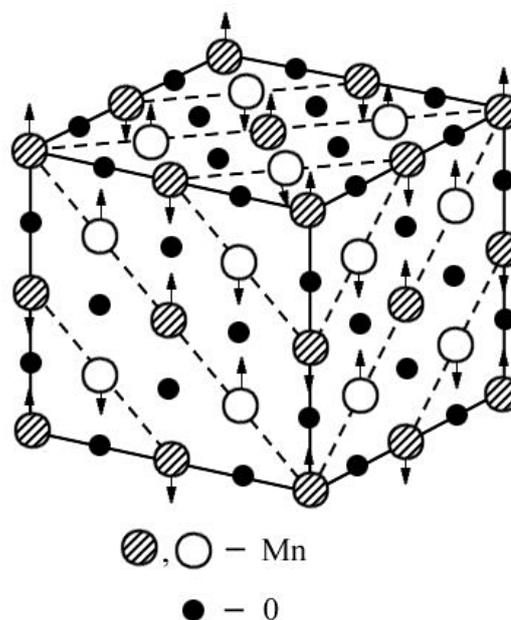


Рис. 2.34. Магнитная структура типичного антиферромагнетика – оксида марганца

Таблица 2.5

Интервал значений основных магнитных характеристик для веществ с разным видом магнетизма

Характеристика	Диамагнетики	Парамагнетики	Ферромагнетики	Ферримагнетики
Начальная магнитная проницаемость μ_n , Гс/Э или Гн/м	$10^{-7} - 10^{-4}$	$> 1,0$	$10^1 - 10^6$	До $5 \cdot 10^4$
Магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^6$	< 0 (Cu, -5,4; Zn, -11,4; Au, -29,6; Br, -284)	> 0 (Li, 24,0; Mg, 13,05; Ti, 161,0; W, 55,0)	> 0	> 0
Намагниченность насыщения J_s , Гс	–	–	$(5-15) \cdot 10^3$	$(4-6) \cdot 10^3$

Характеристика	Диамагнетики	Парамагнетики	Ферромагнетики	Ферримагнетики
Индукция насыщения B_s , Гс	—	—	$(5-15) \cdot 10^3$	$(4-6) \cdot 10^3$
Коэрцитивная сила H_c , А/м	—	—	$10^{-1}-10^6$	До 10^5
Температура Кюри T_c , К	—	—	Co, 1390; Fe, 1025	400–900
Магнитострикция $\Delta l/l$	—	—	$10^{-5}-10^{-3}$	10^{-5}
Электросопротивление ρ , Ом·см	$7 \cdot 10^8$	—	$10^{-4}-10^{-5}$	10^3-10^8

6.4. Магнитострикция

Магнитное взаимодействие электронов вызывает также изменение межатомных расстояний и соответственно размеров и формы тела, названное *магнитострикцией*. Это явление связано с изменением магнитных и обменных сил и сложно зависит от напряженности поля и электронной структуры: валентных электронов, кристаллографического направления, примесей и др. В ферромагнетиках и ферримагнетиках магнитострикция достигает значительных величин. Относительное удлинение в них может иметь значения $\Delta l/l = 10^{-5}-10^{-3}$. Наибольшей магнитострикцией обладают некоторые редкоземельные металлы. Так, диспрозия $\Delta l/l = 1,2 \cdot 10^{-3}$, что в 30 раз больше, чем у никеля. Магнитострикция разных материалов может различаться не только абсолютной величиной, но и знаком изменения размеров.

Магнитострикция находит широкое применение в ультразвуковых генераторах и приемниках ультразвука, линиях задержки, фильтрах и стабилизаторах частоты в радиотехнических устройствах и др. С магнитострикцией не следует смешивать другое явление: изменение намагниченности ферромагнитного тела при деформации – *магнитоупругий эффект*. Одновременным воздействием деформации и намагничивания можно варьировать значение H_c , облегчать или затруднять намагничивание, а также изменять форму петли гистерезиса.

§ 7. Механические свойства

Механические свойства твердых тел характеризуют способность материала сопротивляться деформации (упругой и пластической) и разрушению. **Деформация** (от лат. *deformatio* – искажение) – изменение взаимного положения частиц тела, связанное с их перемещением относительно друг друга. Деформация представляет собой результат изменения межатомных расстояний и перегруппировки блоков атомов. Обычно деформация сопровождается изменением величин межатомных сил, мерой которого является упругое механическое напряжение. Таким образом, механические свойства твердого тела определяются типом химической связи, электронным строением, атомной структурой (включая текстуру), фазовым состоянием, типом и концентрацией структурных дефектов, наличием и характером ближнего порядка (в случае аморфных тел). Для металлов, которые в основном (90 %) применяются как конструкционные материалы, эти свойства являются главными. Но и для большинства полупроводников и диэлектриков (в виде слитков и особенно многослойных композиций) эти свойства важны при резке слитков, при использовании их в приборных структурах, в первую очередь в структурах, работающих в условиях ударных нагрузок, температурных градиентов, знакопеременных макронапряжений. Кроме того, изучение механических свойств позволяет получить ценную информацию о природе и состоянии материалов и поведении в них примесей и дефектов, что может быть использовано для диагностических целей.

К механическим свойствам относятся упругость, прочность (сопротивление деформации), пластичность (способность менять форму и размеры без разрушения) и хрупкость (способность разрушаться без видимых следов пластичности). Смысл этих понятий лучше всего можно уяснить с помощью кривых напряжение (σ) – деформация (ϵ) (рис. 2.35), получаемых экспериментально при испытании растяжением или реже одноосным сжатием (каждая кривая $\sigma = f(\epsilon)$ строится при постоянной заданной температуре).



Рис. 2.35. Типичный вид кривых напряжение – деформация для металлов (а) и полупроводников (б) [1]: а – с площадкой текучести; б – с «зубом» текучести

Напряжение σ измеряют в паскалях, деформацию ε – в относительных единицах удлинения образца ($\varepsilon = \Delta l / l_0$) или сужения площади поперечного сечения образца ($\psi = \Delta s / s_0$)². Если исходные размеры образца восстанавливаются после снятия нагрузки, т. е. деформация практически исчезает, деформацию называют *упругой*. Если деформация сохраняется и после снятия нагрузки, то ее называют *пластической*. Упругие свойства материала при малых деформациях характеризуются модулями упругости.

При растяжении под влиянием нормального напряжения σ относительное удлинение $\varepsilon = \Delta l / l$ обратно пропорционально модулю Юнга E . Этот модуль характеризует прочность межатомных связей в материале и определяется их природой. Начальный, практически прямолинейный участок кривых на рис. 2.35 (до площадки текучести) отвечает упругой деформации и к нему применим закон Гука:

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (2.54)$$

где E – модуль Юнга. Отношение относительной поперечной деформации ψ к относительной продольной деформации ε при растяжении характеризуется коэффициентом Пуассона μ :

$$\mu = -\frac{\psi}{\varepsilon}. \quad (2.55)$$

Упругие свойства твердого тела при приложении к нему сдвиговых (касательных) напряжений τ оценивают по формуле

$$\tau = G\gamma, \quad (2.56)$$

здесь G – модуль сдвига; γ – сдвиговая деформация, равная тангенсу угла ($\pi - \Theta$), где Θ – угол, характеризующий взаимное расположение прямых, которые до деформации были перпендикулярны. В первом приближении между величинами E , G и μ существует следующая зависимость:

$$E = 2G(1 + \mu) \quad (2.57)$$

По порядку величины для технически чистых металлов $E = 100\text{--}500$ ГПа, $G = 10\text{--}80$ ГПа, $\mu = 0,3$, для кремния и германия значение E равно соответственно 130 и 100 ГПа, для кварца $E = 50$ ГПа.

Предельное напряжение, после снятия которого в материале наблюдается остаточная деформация очень малой величины (обычно 0,001–0,005 %), называется **пределом упругости** σ_y . Напряжение, после снятия которого в материале остаточная деформация $\epsilon_{\text{ост}}$ достигает значения $\sim 0,2$ %, называют **условным пределом текучести** $\sigma_{0,2}$. Если же на кривой напряжение – деформация за пределом упругости образуется площадка текучести (см. рис. 2.35), то за **предел текучести** σ_T принимают напряжение, отвечающее этой площадке. В полупроводниках в ряде случаев за пределом текучести наблюдается небольшой выступ и затем вторая площадка текучести. Выступ за первым пределом текучести получил название «зуб» текучести (участок 1–2 на рис. 2.35, б), соответственно различают верхний σ_T^B и нижний σ_T^H пределы текучести.

Если после того, как напряжение превысило σ_T , его снять, то деформация образца уменьшится по линии $O'O''$. Отрезок OO' показывает остаточную пластическую деформацию. Достижение предела текучести соответствует началу релаксации упругих напряжений за счет массового движения существующих и вновь генерируемых дислокаций. Величина σ_T зависит от типа решетки, систем скольжения и плотности дислокаций. σ_T тем больше, чем прочнее химическая связь в твердом теле и чем больше препятствий в нем движению дислокаций. σ_T – весьма структурно-чувствительный параметр, значение которого колеблется в широких пределах $5 \cdot 10^{-3}\text{--}10^{-2}$ ГПа. σ_T совершенного бездислокацион-

ного (бездефектного) монокристалла полупроводника выше, чем σ_T монокристалла того же полупроводника, содержащего дислокации (структурные дефекты), у металлов зависимость обратная.

Отношение максимального напряжения, после которого наступает разрушение твердого тела, к начальному поперечному сечению образца называют **пределом прочности** и обозначают $\sigma_{пч}$ или σ_B . Величина σ_B зависит от наличия структурных несовершенств в твердом теле. Зависимости $\sigma = f(\epsilon)$ поликристаллов и монокристаллов существенно различаются по величине и характеру.

Пластичность материалов при статической нагрузке оценивают с помощью двух основных характеристик, указанных выше: относительного удлинения ϵ и относительного сужения ψ .

Твердость – свойство материала сопротивляться пластической деформации при вдавливании в его поверхность твердого тела – **индентора** [13].

Измерение твердости дает возможность без разрушения изделия получить информацию о механических свойствах и широко применяется для контроля качества металлических материалов. Основными методами определения твердости являются: по Бринеллю, по Роквеллу и по Виккерсу.

В методе измерения твердости по Бринеллю в поверхность образца вдавливается под нагрузкой стальной закаленный шарик диаметром $D = 2,5; 5$ или 10 мм. В зависимости от вида испытуемого материала величина нагрузки может меняться от 250 до 3000 кгс (килограмм-сила \sim от 2500 до 30 000 Н). После снятия нагрузки на поверхности остается отпечаток в виде лунки диаметром d (рис. 2.36). Твердость по Бринеллю обозначается **НВ** (от англ. *hardness* – твердость и первой буквы фамилии автора метода) и определяется как отношение нагрузки (P , кгс) к площади

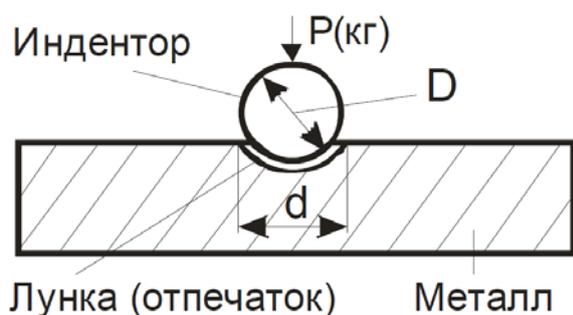


Рис. 2.36. Схема определения твердости по Бринеллю

поверхности сферического отпечатка ($S_{омн}$, мм²):

$$НВ = P / S_{омн}.$$

Обычно по измеренному значению диаметра отпечатка твердость НВ определяют по таблицам. Число твердости по

Бринеллю записывают без указания единиц измерения, например: 185 НВ.

Способ Бринелля используют только для материалов малой и средней твердости, до 450 НВ, так как при высокой твердости испытуемых образцов стальной шарик может деформироваться.

При измерении твердости по Роквеллу в зависимости от предполагаемой твердости и размеров измеряемых зон в качестве сменного индентора может применяться либо алмазный конус с углом при вершине 120° , либо стальной закаленный шарик диаметром 1,5875 мм. Нагрузка на испытуемый образец складывается из предварительной $P_0 = 100$ Н и основной P_1 . После снятия нагрузки индикатор прибора Роквелла показывает число твердости HR, которое пропорционально глубине вдавливания индентора h . Единица твердости по Роквеллу соответствует 0,002 мм осевого перемещения индентора. Твердость по Роквеллу можно измерять по трем шкалам (A, B, C), которые различаются типом индентора и величиной нагрузки (табл. 2.6).

Таблица 2.6

Шкалы определения твердости по Роквеллу

Шкала	Индентор	Нагрузка $P = P_0 + P_1$, Н	Измеряемые объекты
HRA	Алмазный конус	600	Особо твердые материалы, тонкие листы и слои (0,5–1,0 мм) Пределы измерения твердости 70–85
HRB	Стальной шарик	1000	Мягкие металлы (< 450НВ) Пределы измерения твердости 25–100
HRC	Алмазный конус	1500	Твердые материалы (> 450НВ) Пределы измерения твердости 20–67

В методе измерения твердости по Виккерсу в качестве индентора используется четырехгранная алмазная пирамида, которая вдавливается в образец (изделие) под нагрузкой P – от 10 до 1000 Н. После снятия нагрузки измеряют диагонали отпечатка (ромба) d_1 и d_2 и определяют среднее арифметическое

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}.$$

Твердость рассчитывается по формуле:

$$HV = 1,854 \frac{P}{d^2}, [\text{МПа}].$$

Этим методом измеряют твердость тонких поверхностных слоев, а также материалов с очень высокой твердостью.

В случае динамического (ударного) нагружения пластичность характеризуется **ударной вязкостью a_k** , которая определяется по величине удельной работы разрушения образца при динамическом (ударном) нагружении. Ударная вязкость (удельная ударная вязкость) – механическая характеристика вязкости металла. Она равна работе, расходуемой для ударного излома (на копре) образца данного типа, отнесенной к рабочей площади поперечного сечения образца (в месте надреза).

Особенностью *динамических испытаний* является резкое приложение нагрузки к образцу. Динамические испытания на ударный изгиб проводят для определения ударной вязкости. Образцы для испытаний имеют надрез, который является концентратором напряжений. Метод основан на разрушении такого образца ударом маятникового копра (рис. 2.37).

Основные виды разрушения материалов – **пластическое, хрупкое и усталостное**. Развитие того или иного вида разрушения зависит от ряда причин, в том числе от природы материала и от внешних условий, в частности температуры, длительности и способа нагружения. Механизм разрушения, как правило, включает в себя две стадии: зарождение трещины и ее развитие.

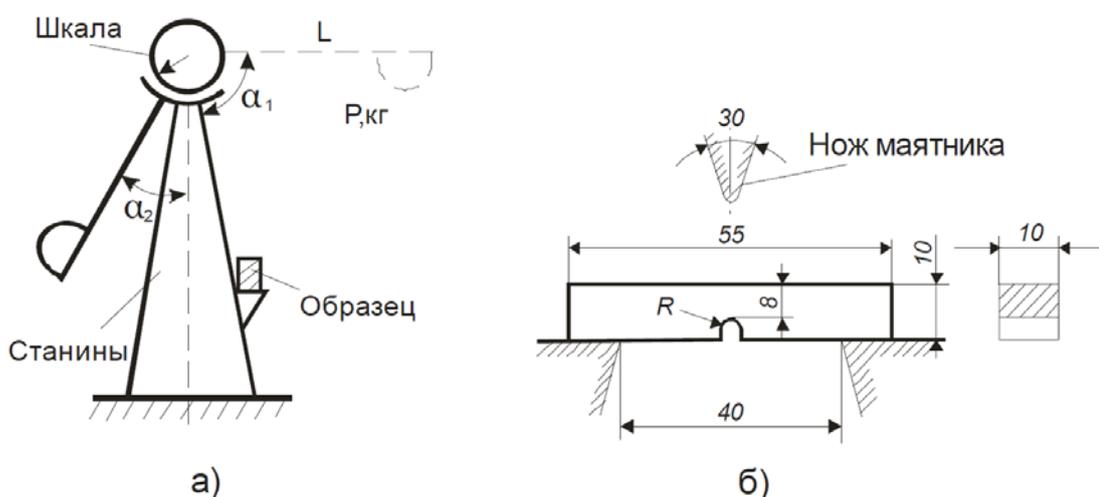


Рис. 2.37. Схема маятникового копра (а) и образец (б) для испытаний на ударную вязкость

Для большинства металлов характерно пластическое «вязкое» разрушение, ему всегда предшествует пластическая деформация, достигающая нескольких, а иногда и нескольких десятков процентов и сопровождающаяся в условиях деформации растяжением – образованием в образце «шейки», в которой пластическая деформация развита наиболее сильно. В результате пересечения дислокаций, движущихся в «шейке» по многим системам скольжения, в этой области создается высокая концентрация собственных точечных дефектов (межузельных атомов, вакансий и др.). Коагуляция вакансий приводит к образованию пор. Сливаясь, поры образуют трещину, служащую началом разрушения.

Помимо рассмотренного вакансионного механизма, зарождение трещины может вызываться также наличием препятствий для движения дислокаций, у которых последние скапливаются, давая начало трещине. Образование трещины связано с затратой работы на разрыв химических связей и создание новой поверхности, которая характеризуется удельной поверхностной энергией γ_s .

Разрушение начинается после того, как напряжение у острой трещины достигает определенной критической величины (трещины Гриффитса).

Переход разрушения из пластического в хрупкое может быть вызван понижением температуры, повышением скорости нагружения, созданием концентраторов напряжений в объеме и на поверхности материала (в виде поверхностных дефектов, надрезов и др.).

При этом следует учитывать:

1. σ_T гораздо сильнее зависит от температуры, чем предел прочности σ_B , так как роль термической активации в распространении трещин намного меньше, чем в образовании и движении дислокаций. Поэтому кривые $\sigma_T = f(T)$ и $\sigma_B = f(T)$ пересекаются при температуре, обозначаемой T_{xp} – **порог хладноломкости**.

2. σ_T и σ_B не связаны между собой.

При температуре выше T_{xp} материал разрушается пластично, ниже T_{xp} – хрупко. Чем более резко растет σ_T с понижением температуры, тем при более высокой температуре наступает хрупкое разрушение. Порог хладноломкости очень чувствителен

к природе химической связи ($T_{хр.ков.кр} < T_{хр.ион.кр} < T_{хр.мет.кр}$), наличие дисперсных частиц вторых фаз и др.

Для металлов предел текучести $\sigma_{т.м.}$ зависит от температуры по линейному закону:

$$\sigma_{т.м.} = \frac{E_D - kT}{\delta_D b d} \ln \frac{c}{\dot{\epsilon}},$$

где E_D – линейная энергия дислокаций; δ_D – длина дислокаций; b – вектор Бюргера; d – межплоскостное расстояние для данной системы скольжения; $\dot{\epsilon}$ – скорость деформации; c – константа; k – постоянная Больцмана; T – температура.

Для полупроводников $\sigma_{т.п.}$ зависит от температуры экспоненциально

$$\sigma_{т.п.} = c \epsilon^{1/n} \exp\left(\frac{u}{kT}\right),$$

здесь c , n и u – константы, различающиеся для верхнего и нижнего предела текучести. Это объясняет причину сохранения хрупкости полупроводников до высоких температур. Пластичность, близкая к металлической, наступает в полупроводниках только при температурах выше $0,6 T_{пл.}$

Контрольные вопросы

1. Как квантовая теория классифицирует твердые тела в соответствии с их электрическими свойствами? В чем заключается отличие полупроводников от диэлектриков?
2. Какими механизмами обусловлена температурная зависимость электропроводности в проводниках и полупроводниках?
3. Какие существуют механизмы переноса тепла в твердых телах?
4. Что такое нормальные колебания и фононы?
5. Почему теплоемкость твердых тел, обладающих сложной кристаллической решеткой, хуже описывается теорией Дебая по сравнению с телами с простой решеткой?
6. Какие существуют термоэлектрические явления? Опишите принцип действия термопары.
7. Что такое фотоэффект? Какие существуют его разновидности?
8. Какие существуют разновидности люминесценции по механизму элементарных процессов в твердых телах?
9. Какие существуют виды взаимодействия акустических волн с веществом? Каково практическое применение этих явлений?

10. Чем определяются магнитные свойства веществ? Каковы основные магнитные характеристики веществ?
11. Какие магнитные характеристики ферромагнитных материалов являются структурно зависимыми? В каких случаях может наблюдаться прямоугольная петля гистерезиса?
12. Какими магнитными характеристиками должны обладать ферромагнитные материалы для сердечников трансформаторов, магнитных экранов, постоянных магнитов, магнитных носителей информации?
13. Какие можно выделить основные механические свойства материалов и чем они обусловлены?
14. Что такое твердость, какие основные методы ее определения?
15. Что называют пределом упругости и пределом прочности материала? Каковы основные виды разрушения материалов?

Физические методы анализа вещества

§ 1. Атомно-эмиссионная спектроскопия.

Источники возбуждения атомов, диспергирующие и регистрирующие устройства

Одной из фундаментальных задач химии является установление истинных свойств индивидуальных (простых и сложных) веществ.

Из этой фундаментальной задачи вытекает прикладное направление – материаловедение, в том числе на основе высокочистых веществ.

Движущей силой развития этого направления науки являются потребности практики, так как целевое применение материала определяется перечнем его свойств, зависящих от состава и структуры вещества (табл. 3.1).

Возраст этой проблемы весьма велик. Характеризация веществ и материалов сопряжена с разработкой и совершенствованием методов элементного и фазового анализа вещества. Это функции аналитической химии.

Аналитическая химия как наука в настоящее время объединяет все известные методы определения химического состава и химического состояния веществ. Она возникла и весьма длительное время развивалась как препаративная, или, как иногда говорят, «мокрая» химия. При этом основным инструментом обнаружения и количественного определения содержания химических элементов и их соединений являлись химические превращения в результате протекания качественных и количественных химических реакций в растворах. Для этого необходимо знать истинные свойства чистых веществ.

Таблица 3.1

Явления практики и фундаментального знания, способствующие получению чистых веществ [2]

№ п/п	Явление, событие	Датировка	Содержание примеси, %	Методы анализа состава				
				Химические	Физико-химические	Физические		
1	Получение металлов для изготовления ювелирных украшений и монет	Ранее X в. до н. э. и до наших дней						
2	Открытие химических элементов	С XVIII в.	0,1– 1					
3	Определение физико-химических свойств веществ	С XVIII в.	0,01–0,1					
4	Открытие радиоактивности, ядерных реакций; ядерная энергетика	Конец XIX в. – 50-е годы XI в.	до 10^{-3} – 10^{-4}					
5	Открытие полупроводимости; производство полупроводниковых устройств, наноэлектроника	С конца XIX в.	до 10^{-6} – 10^{-9}					
6	Лазерный эффект, волновая оптика; оптоэлектроника	С 60–70 гг. XX в.	до 10^{-7} – 10^{-9}					
7	Изотопно обогащенные химические элементы для фундаментальных исследований, в том числе для уточнения числа Авогадро, для детекторов безнейтринного двойного бета-распада; наноматериалы	С конца XX в.	$<10^{-10}$					

Развитие науки и потребности практики привели к созданию современных физико-химических и физических методов анализа вещества.

1.1. История развития атомно-эмиссионной спектроскопии

Первым посягательством на химический анализ нехимическим методом были работы, опубликованные в 1854–1859 гг. двумя немецкими учеными Робертом Вильгельмом Бунзеном и Густавом Робертом Кирхгофом. Они являются создателями основ атомно-эмиссионного спектрального анализа как метода определения элементного состава материалов (рис. 3.1).

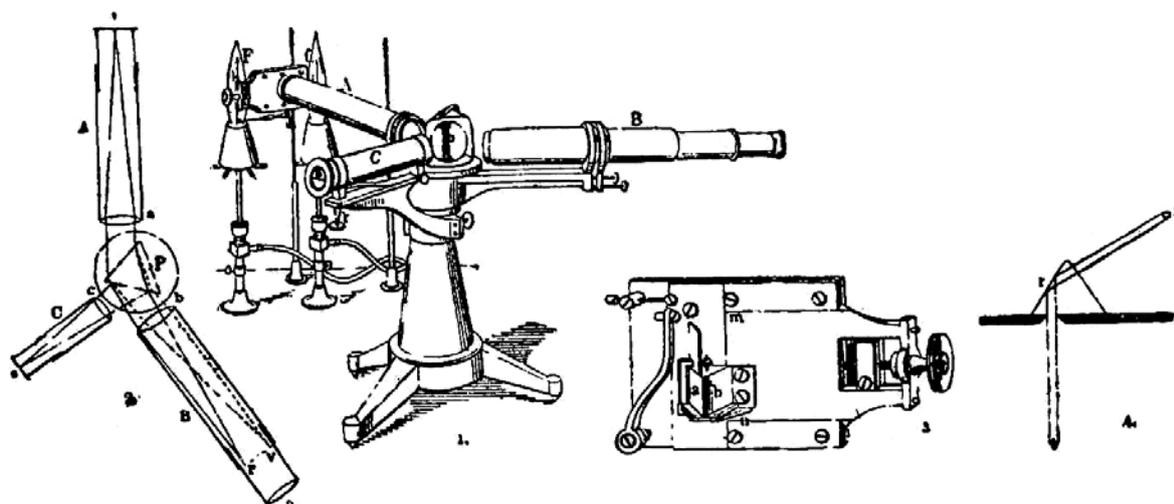


Рис. 3.1. Простой коленчатый спектроскоп Кирхгофа и Бунзена. Главные части его: 1) коллиматор *A*; 2) призма (система из нескольких призм – простых или сложных, оптическая решетка); 3) зрительная труба *B*; 4) приспособление *C* для измерения относительного расстояния линий

Бунзен изобрел газовую горелку. Вводя в пламя газовой горелки соли элементов, Кирхгоф обнаружил в спектре пламени яркие линии, количество и положение которых было различным для разных элементов, но строго определенным для каждого элемента в отдельности. Благодаря этому появилась возможность определять количественный состав сложных смесей по их спектру в пламени паяльной трубки. Так они писали в опубликованной в 1859 г. статье. 1860 г. стал годом открытия цезия, 1861 – рубидия. По результатам своих работ в области спектроскопии и теории оптического излучения Г. Р. Кирхгоф в 1862-м, а Р. В. Бунзен в 1863 г. были избраны в иностранные члены-корреспонденты Петербургской академии наук.

Таким образом, середина XIX в. является отправной точкой развития метода оптического атомного спектрального анализа и началом инструментализации аналитической химии.

С 1860 по 1932 г. с помощью этого метода были открыты 25 элементов таблицы Д. И. Менделеева, в том числе Cs, Rb, 14 РЗЭ, Tl, Ga, Hf и др.

Атомно-эмиссионный анализ (АЭА) значительно моложе (неспектральных) пробирного и гравиметрического методов анализа, но существенно старше рентгеновского, атомно-абсорбционного анализа или масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Тем не менее важность его роли в построении единой картины мира отражена уже в том, что с его помощью открыта $\sim 1/4$ стабильных элементов.

Одним из первопроходцев на пути практического применения оптического спектрального анализа был академик Владимир Иванович Вернадский. Так, в 1909 г. он использовал этот метод для качественного обнаружения лития, цезия, рубидия, галлия в алюмосиликатах и других геологических объектах.

На рубеже XIX–XX вв. Ф. Кларк и В. И. Вернадский ввели понятие о всеобщем повсеместном рассеянии химических элементов во всех геологических объектах.

С тех пор в нашем материальном мире характеристика всех объектов включает качественное и количественное описание элементного состава.

Атомно-эмиссионный анализ получил широкое применение в металлургической и горной промышленности как аналитический метод, надежно решающий качественные и полуколичественные задачи. Однако весьма продолжительное время считалось, что метод не обеспечивает выполнение количественных определений.

В те годы ещё не были известны законы излучения и поглощения атомами световой энергии. В 1910 г. известный немецкий ученый Г. Кайзер (автор одной из первых справочных таблиц для АЭА) на основании обобщения имевшихся к тому времени экспериментальных данных писал в одной из своих монографий; что спектральный анализ оказался практически непригодным для количественных определений.

В 1913 г. появилась первая работа датского физика Нильса Бора, в которой он сформулировал основные постулаты, позволившие объяснить линейчатость спектров, понять квантовый характер оптического излучения атомов. Эта модель испускания квантов света отдельными атомами устанавливала прямо пропорциональную зависимость между интенсивностью излучения, т. е. количеством эмиттированных квантов света и количеством излучающих атомов. Однако, как известно, теория Бора долгое время не воспринималась его современниками-физиками из-за постулата о строго определенных стабильных орбитах электронов в атомах.

Ещё в 1923 г. атомно-эмиссионный анализ, внедрённый на сталелитейных заводах в Англии, использовался только для сортировки металлов как качественный метод.

Родоначальником количественного спектрального анализа считается В. Герлах, который в 1925 г. опубликовал статью «О корректной реализации и интерпретации количественного спектрального анализа». В этой работе впервые был научно обоснован и сформулирован способ гомологических пар спектральных линий, или способ внутреннего стандарта. До сих пор сформулированные Герлахом принципы являются основополагающими при разработке методик атомно-эмиссионного анализа независимо от того, какова природа анализируемой пробы и какой источник света используется для возбуждения её атомов.

В 1929–1931 гг. практически одновременно Ломакин и Шейбе предложили эмпирическую формулу для построения градуировочной зависимости (градуировочного графика), связывающую интенсивность спектральной линии элемента с его содержанием в исследуемой пробе.

Первая отечественная спектрально-аналитическая лаборатория была организована А. К. Русановым в 1929 г. во Всесоюзном институте минерального сырья в Москве.

В 1932 г. группой физиков под руководством Г. С. Ландсберга в МГУ начаты работы по внедрению атомно-эмиссионного спектрального анализа на металлургических заводах, разработаны первые отечественные стилоскопы. В 1935 г. в Ленинграде в ходе конструкторских и исследовательских работ

под руководством Рождественского и Прокофьева были созданы серийные спектральные приборы.

В период Великой депрессии 1932–1938 гг. по заказу военного ведомства на фирме JerellAsh создают спектрограф высокого разрешения и по экспериментально полученным спектрам чистых веществ Таблицы спектральных линий, содержащие длины волн 300 тыс. линий используются до сих пор. Эти высокоточные таблицы [9].

Атомные спектральные методы анализа – методы аналитической химии, основанные на регистрации электромагнитного излучения, испускаемого (эмиссия) или поглощаемого (абсорбция) атомами пробы в результате изменения энергетического состояния внешних электронных оболочек. Аналитическим сигналом является электромагнитная энергия в оптическом диапазоне длин волн.

Переходу между дискретными уровнями энергии соответствует определенная спектральная линия, характеризующаяся в спектре значением длины волны.

Метод АЭА основан на определении состава вещества по интенсивности спектра, излучаемого его парами в плазме. В методе регистрируют излучение валентных электронов атомов, возникающее при переходах из возбужденного состояния в состояние с меньшей энергией (рис. 3.2). Метод характеризует высокая экспрессность – до десятка элемент-определений в минуту, информативность – определение до 70 элементов и более из одной пробы, малый расход материала – десятки миллиграммов. Характерные пределы обнаружения АЭА – $n \cdot 10^{-5} - 10^{-3} \% \text{ масс}$.

Прямой атомно-эмиссионный анализ твердого образца с использованием дуги постоянного или переменного тока позволяет определить от 20 до 70 элементов одновременно без предварительной обработки пробы, кроме измельчения. Это полуквантитативный АЭА.

Выполнение количественного АЭА требует точных измерений интенсивности спектральных линий. В этом случае фотографическая регистрация сопровождается инструментальным измерением почернений линий в спектре.

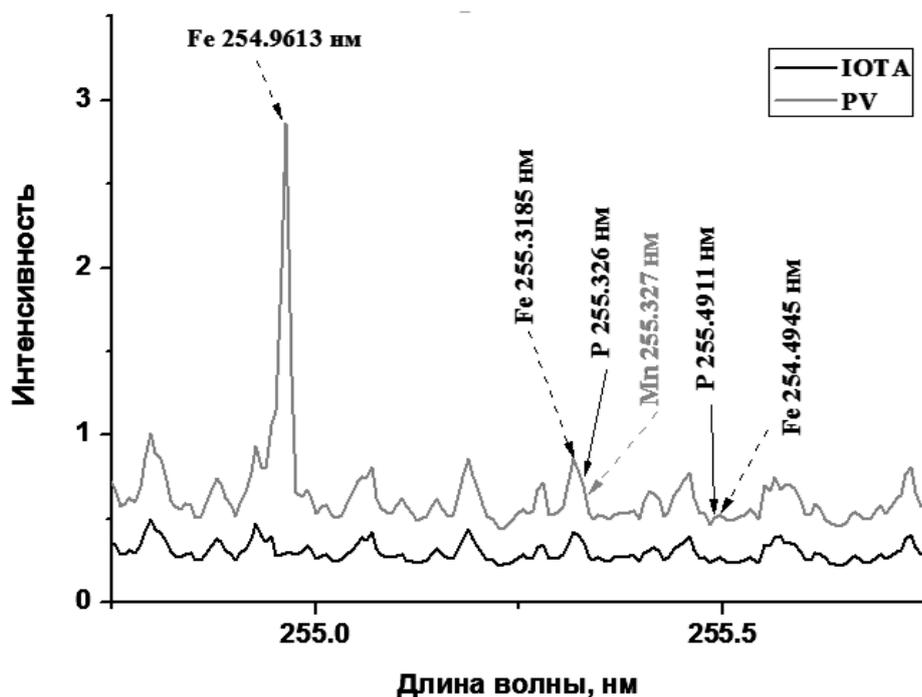


Рис. 3.2. Участок спектра с линиями фосфора, железа и марганца

В целом процесс анализа вещества состоит из следующих процедур:

- отбор аналитической навески,
- перевод вещества в газообразное состояние и возбуждение атомных и/или ионных спектров,
- разложение излучения в спектр и его регистрация,
- обработка спектральной информации с целью установления, какие элементы присутствуют в пробе (качественная задача) и каково их содержание (количественная задача).

В свою очередь задачи анализа при обработке спектра включают:

- профилирование и поиск положения спектральных линий, их идентификация;
- учет свойств и характеристик спектральных линий для измерения откликов спектральной системы;
- градуировка;
- расчет содержания;
- оценка качества результата.

АЭА, как все физические методы анализа вещества, является относительным, поэтому требуется установить, каким образом связаны между собой интенсивность спектральной линии и содержание элемента.

Закономерности такой связи (градуировки) устанавливаются эмпирически, так как создание физической модели интенсивности не представляется возможным.

Для этого в одинаковых условиях возбуждаются и регистрируются спектры стандартных образцов (СО) и анализируемых проб. В СО содержания элементов аттестованы (установлены), в пробах их надо найти (определить).

Пробы для АЭА должны быть истерты до пудры (размер частиц 40–70 мкм), для того чтобы аналитическая навеска 10–30 мг отражала средний состав пробы. Необходимо учитывать также природную дисперсию элементов, влияющую на представительность навески (например, для такого элемента, как золото).

Каждый этап аналитического процесса имеет свои ошибки, которые аналитики делят на два типа: случайные (прецизионность) и систематические (правильность) погрешности. Величина (значение) этих погрешностей зависит от аппаратуры и методических приёмов, используемых для выполнения АЭА. По величине суммарной случайной погрешности результаты анализа разделяют на качественные, полуколичественные и количественные. Для качественного измерения достаточно удостовериться в наличии или отсутствии определяемого элемента в пробе. Количественный результат характеризуется погрешностью, не превышающей 30 % на пределе обнаружения, погрешность полуколичественного результата обычно оценивается в 10–100 %.

Сегодня АЭА представляет собой «слоистую» структуру: нижний слой – это спектральное оборудование; верхний слой – сам анализ, а между ними – математика и программирование – математические модели физических, химических и измерительных процессов, оформленные в программное обеспечение.

Современный оптический спектральный анализ – это не только мощный и универсальный инструмент для анализа химического состава вещества, но и непрерывно развивающаяся об-

ласть аналитической химии, основанная на использовании известных и исследовании новых закономерностей.

Для того чтобы успешно применять методы атомного спектрального анализа на практике, необходимо знать его физические основы, конструкцию и основные элементы спектральной аппаратуры, виды источников возбуждения атомов и атомизаторов проб, возможности и ограничения диспергирующих и регистрирующих систем, приёмы и способы обработки спектральной информации, метрологические характеристики, методическое и программное обеспечение методов анализа.

Одна из схем атомно-эмиссионного спектрометра представлена на рис. 3.3.

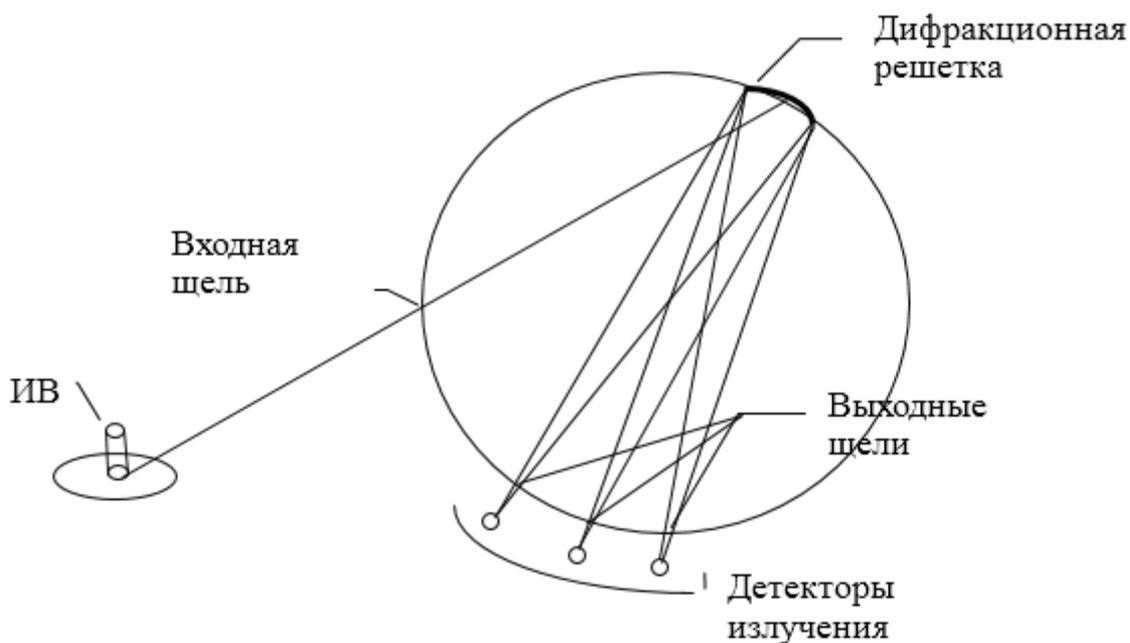


Рис. 3.3. Схема атомно-эмиссионного спектрометра

Любой спектральный прибор включает **источник возбуждения** атомов (ИВ), **диспергирующее устройство** (призма, дифракционная решетка или их комбинации) и **приемники излучения** (глаз, фотоэмульсия – пленка/пластинка, фотоумножители, фотодиоды).

1.2. Источники возбуждения атомов

В качестве *источников возбуждения атомов для атомно-эмиссионного анализа* используют пламя горелки или различные виды плазмы, включая плазму электрической искры или дуги, плазму лазерной искры, индуктивно связанную плазму, тлеющий разряд и др.

Пламя, как источник возбуждения, имеет сравнительно низкую температуру, порядка 2000–3000 °С, и используется для возбуждения спектра, прежде всего атомов щелочных металлов: Na, K, Li, Rb, Cs. Метод фотометрии пламени является самым распространенным методом определения щелочных элементов (рис. 3.4).

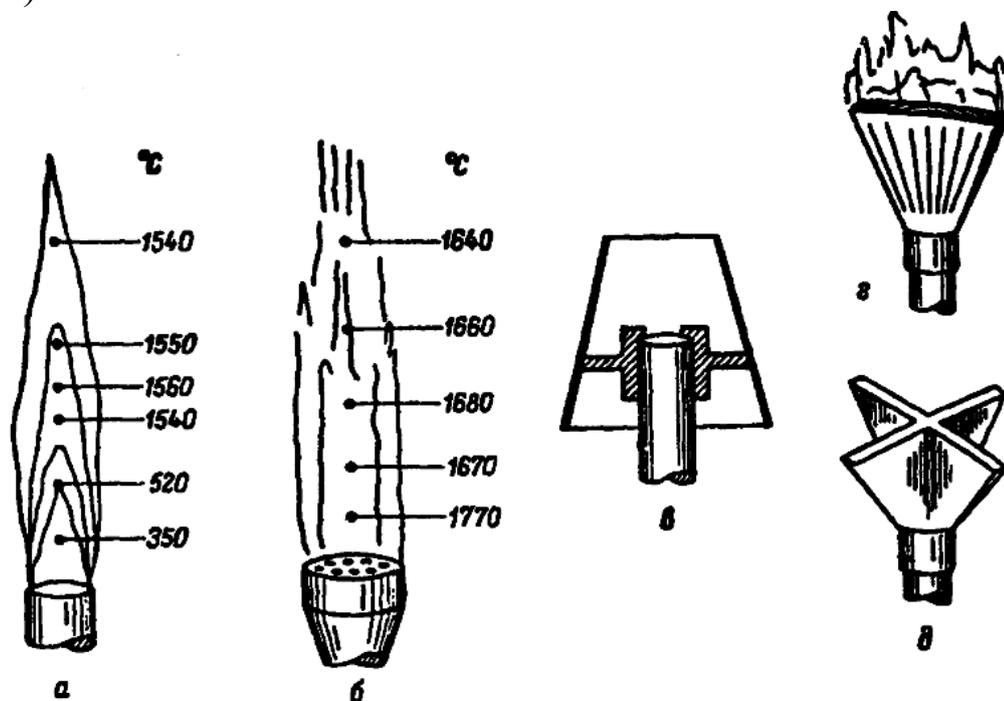


Рис. 3.4. Распределение температур в пламени газовых горелок Бунзена и Теклю (б), Меккера (в); насадки горелок: колпачковая, «ласточкин хвост» и крестообразная (д)

Дуговой разряд имеет множество конструктивных решений и широко используется для анализа минерального сырья (рис. 3.5). Температура в разрядном промежутке составляет 4000–6500 °С.

Достоинства дугового разряда переменного и постоянного тока:

- возможность анализа проводящих и непроводящих твёрдых материалов;
- возможность одновременного возбуждения большинства элементов таблицы Д. И. Менделеева;
- пределы обнаружения 10^{-5} – 10^{-3} мас. % сопоставимы с пределами обнаружения оптической ИСП;
- отсутствие необходимости переведения образцов в раствор, что в ряде случаев связано не только с дополнительными затратами времени и средств, но и со значительными трудностями процесса деструкции, например, труднорастворимых природных материалов и искусственных соединений или углеродистого вещества;
- доступная стоимость и простота обслуживания оборудования.

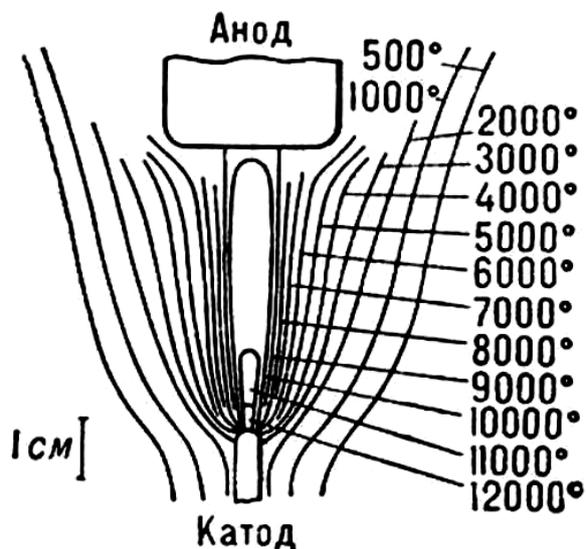


Рис. 3.5. Распределение температур в дуговом разряде

Среди ограничений этого источника можно отметить достаточно высокую погрешность воспроизводимости (случайную погрешность), порядка 5–10 %, необходимость использования малых (иногда непредставительных) навесок, жёсткие требования к крупности порошка пробы (< 75 мкм).

Искра наиболее широко используется для анализа проводящих твёрдых веществ, металлов и сплавов в металлургии. Искровой разряд возникает между электродом и поверхностью металла, испаряя вещество и возбуждая атомные и ионные спектры.

Температура искрового разряда выше, чем дугового, составляет порядка 10 000 °С, достаточна для возбуждения всех элементов.

Еще одним широко применяемым сегодня источником возбуждения атомов является **лазерная абляция** (англ. *laser ablation*) – метод удаления вещества с поверхности лазерным импульсом (рис. 3.6). При низкой мощности лазера вещество испаряется или сублимируется в виде свободных молекул, атомов

и ионов, т. е. над облучаемой поверхностью образуется слабая плазма, обычно в данном случае тёмная, не светящаяся (этот режим часто называется лазерной десорбцией). При плотности мощности лазерного импульса, превышающей порог режима абляции, происходит микро – взрыв с образованием кратера на поверхности образца и светящейся плазмы вместе с разлетающимися твёрдыми и жидкими частицами (аэрозоля). Режим лазерной абляции иногда также называется лазерной искрой (по аналогии с традиционной электрической искрой в аналитической спектроскопии).

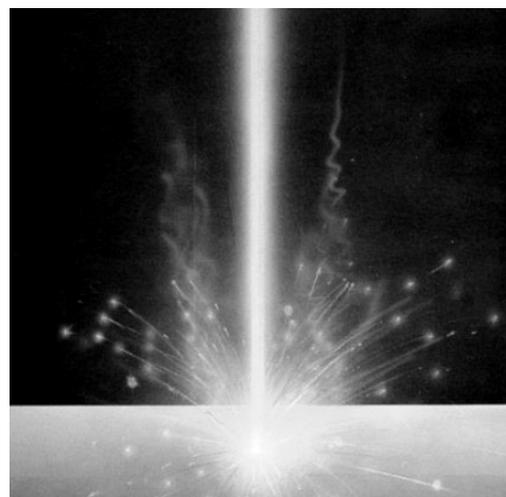


Рис. 3.6. Метод лазерной абляции

К преимуществам этого метода относятся:

- высокая скорость осаждения ($> 10^{15}$ атом·см⁻²·с⁻¹);
- быстрый нагрев и охлаждение осаждаемого материала (до 10^{10} К·с⁻¹), обеспечивающие образование метастабильных фаз;
- непосредственная связь энергетических параметров излучения с кинетикой роста слоя;
- возможность конгруэнтного испарения многокомпонентных мишеней;
- строгая дозировка подачи материала, в том числе многокомпонентного с высокой температурой испарения;
- агрегация в кластеры разного размера, заряда и кинетической энергии (10–500 эВ), позволяющая проводить селекцию с помощью электрического поля для получения определённой структуры осаждаемой плёнки.

Метод лазерной абляции вызывает определённые трудности, связанные с получением плёнок веществ, слабо поглощающих (оксиды различных веществ) или отражающих (ряд металлов) лазерное излучение в видимой и близкой ИК-области спектра. Существенным недостатком метода является низкий коэффициент использования материала мишени, поскольку его ин-

тенсивное испарение происходит из узкой зоны эрозии, определяемой размером фокального пятна ($\sim 10^{-2}$ см²), и что приводит к образованию небольшой площади осаждения (~ 10 см²). Значение коэффициента полезного использования материала мишени при лазерном напылении составляет 1–2 % и менее. Образование кратера в зоне эрозии и его углубление изменяют пространственный угол разлёта вещества, вследствие чего ухудшается однородность пленок как по толщине, так и по составу, а также выводят мишень из строя, что особенно характерно для высокочастотного напыления (частота следования импульсов порядка 10 кГц). Повышение однородности плёнок и увеличение срока службы мишени требует использования скоростной системы (~ 1 м/с) плоскопараллельного сканирования мишени, что позволяет избежать перекрытия соседних фокальных пятен и локального перегрева мишени с образованием на ней глубоких кратеров. Однако это существенно усложняет конструкцию внутрикамерного устройства и сам процесс напыления.

В последнее время все более широкое применение в АЭА находят плазменные источники, в частности **индуктивно связанная аргоновая плазма (ИСП)**. Высокочастотный индуктивный разряд возникает в кварцевой трубке, помещенной внутри охлаждаемой водой медной трубки спирали-индуктора вследствие ионизации атомов проточного газа, обычно аргона. Разряд имеет форму тора с узким осевым потоком газа (рис. 3.7).

Преимущества ИСП перед другими источниками следующие:

- высокая температура плазмы, достаточная для возбуждения атомов и ионов,
- высокая стабильность плазмы (1–2 %),
- широкий линейный динамический диапазон определяемых содержаний (4–6 порядков),
- низкие пределы обнаружения 1–100 мкг/л,

Основными из недостатков ИСП является необходимость перевода пробы в раствор (сложно ввести твёрдую пробу в плазму), большой расход аргона до 20 л/мин и значительная стоимость оборудования и его эксплуатации.

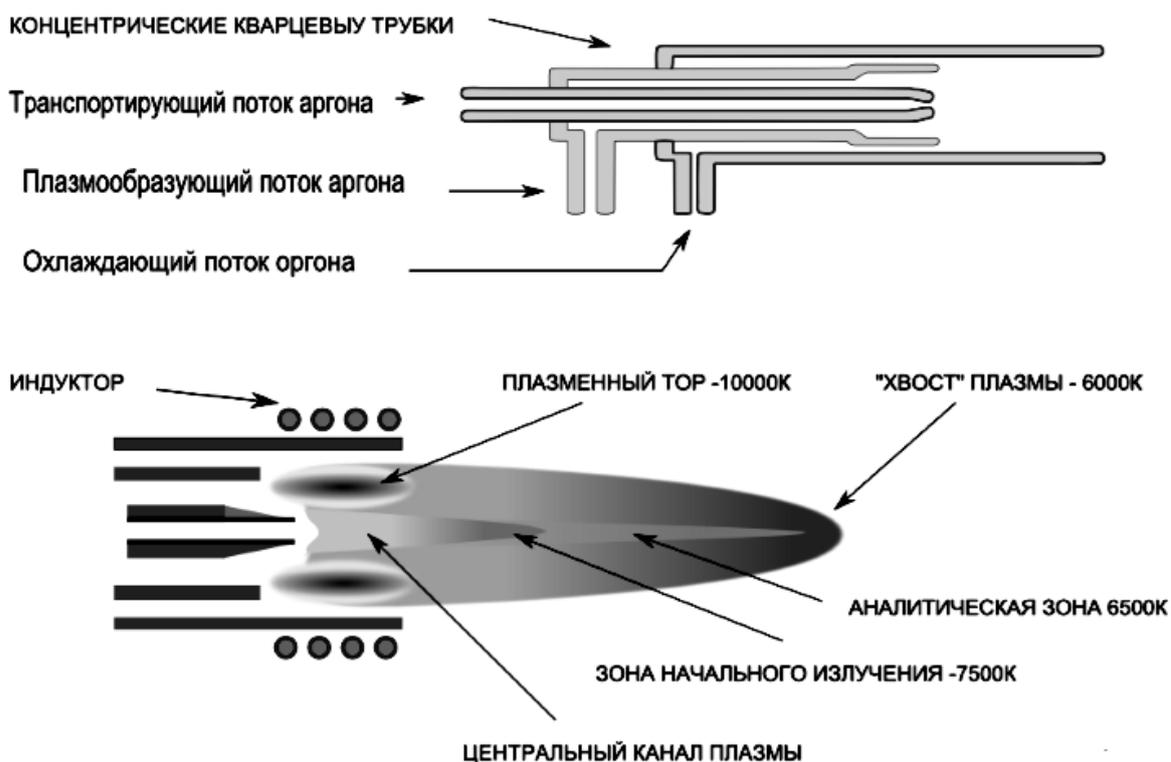


Рис. 3.7. Конструктивная схема ИСП горелки и физические характеристики факела плазмы

1.4. Диспергирующие и регистрирующие устройства

Диспергирующее устройство – оптическая система линз, щелей, зеркал, которая фокусирует излучение образца на призму, дифракционную решетку или их комбинацию, обеспечивая разложение сплошного спектра в монохроматический и далее фокусировку его изображения на фокальной поверхности (рис. 3.8).

Чем меньше элементов в оптической системе, тем меньше потери света, тем лучше пределы обнаружения элементов. Призменные и дифракционные спектрографы и спектрометры применяются для разложения излучения в монохроматический спектр.

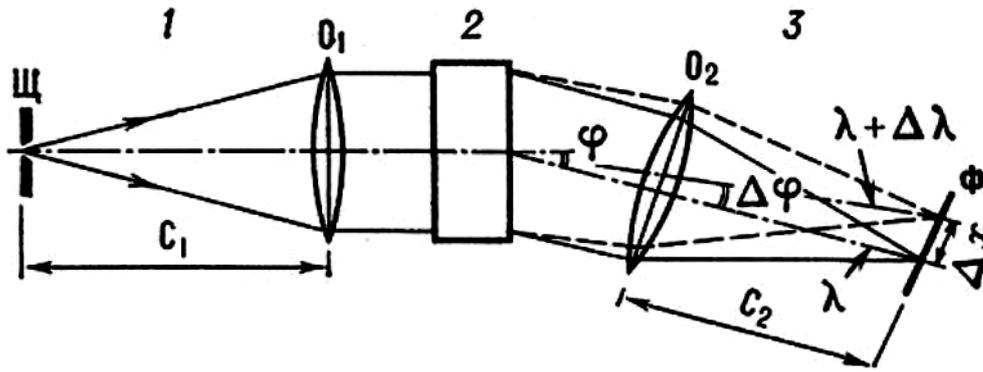


Рис. 3.8. Оптическая схема типичного диспергирующего устройства

Диспергирующее устройство отклоняет лучи на различные углы φ в зависимости от длины волны излучения λ , превращая параллельный пучок от каждой точки щели в веер монохроматических параллельных пучков. Основными диспергирующими элементами в щелевых спектральных приборах являются призма и дифракционная решетка. Фокусирующий объектив O_1 создает на некоторой поверхности монохроматические изображения щели, совокупность которых и образует спектр. Поверхность изображения Φ (фокальная поверхность) может быть плоской или цилиндрической.

Регистрирующим устройством являются фото-слои/фотоэмульсии (кассеты, в которые вкладывается фотопластинка или фотопленка) или электронные приборы на основе фотоумножителей и фотодиодов, обеспечивающие цифровую запись спектра. В настоящее время в качестве регистрирующего устройства широко распространено использование ПЗС-линеек и ПЗС-матриц.

ПЗС-матрица (ПЗС – прибор с зарядовой связью), или CCD-матрица (CCD – Charge-Coupled Device) – специализированная аналоговая интегральная микросхема, состоящая из светочувствительных фотодиодов, выполненная на основе кремния, использующая технологию ПЗС-приборов с зарядовой связью.

ПЗС-устройство состоит из поликремния, отделённого от кремниевой подложки, у которой при подаче напряжения через поликремневые затворы изменяются электрические потенциалы вблизи электродов. Один элемент ПЗС-матрицы формируется

тремя или четырьмя электродами. Положительное напряжение на одном из электродов создаёт потенциальную яму, куда устремляются электроны из соседней зоны. Последовательное переключение напряжения на электродах перемещает потенциальную яму, а следовательно, и находящиеся в ней электроны, в определённом направлении. Так происходит перемещение по одной строке матрицы.

Если речь идёт о ПЗС-линейке, то заряд в её единственной строке «перетекает» к выходным каскадам усиления и там преобразуется в уровень напряжения на выходе микросхемы.

У матрицы же, состоящей из многих видеострок, заряд из выходных элементов каждой строки оказывается в ячейке ещё одного сдвигового устройства, устроенного обычно точно таким же образом, но работающего на более высокой частоте сдвига.

Для использования ПЗС в качестве светочувствительного устройства часть электродов изготавливается прозрачной.

§ 2. Метод атомно-абсорбционной спектрометрии

2.1. Принцип метода ААС

Общую идею атомной эмиссии и атомной адсорбции как процессов, имеющих сходный механизм, можно представить следующим образом. Предположим, что пунктирная линия на рис. 3.9 ограничивает облако атомов, свободных от всех молекулярных связей.

Этим атомам можно сообщить энергию в виде тепла. При этом некоторые атомы возбуждаются и переходят на более высокие энергетические уровни. Через короткий промежуток времени возбужден-

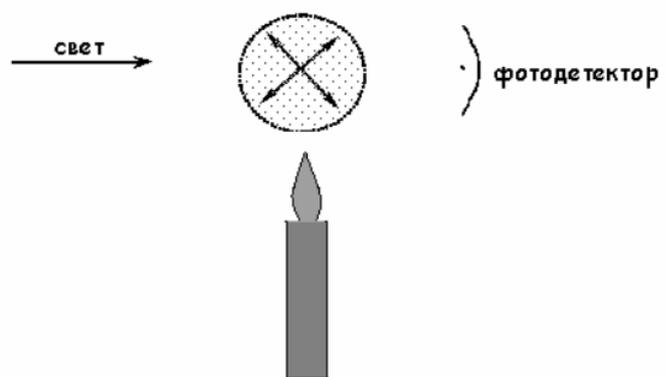


Рис. 3.9. Схематическое изображение принципа атомной спектроскопии

ные атомы возвращаются в исходное состояние, выделяя при этом лишнюю энергию в виде света. Таким образом, получаются эмиссионные спектры.

Возбуждать атомы может не только тепловая энергия, но и энергия света, длина волны которого соответствует энергии, требуемой для перехода атомов с нижних энергетических уровней на более высокие. Атомы, возбуждённые за счет поглощения световой энергии, также возвращаются в исходное состояние, излучая избыток энергии в виде света. Так получаются спектры флуоресцентные, а сам процесс называется *флуоресценцией* и применяется в атомно-флуоресцентной спектроскопии.

Процесс поглощения света атомами называется *атомной адсорбцией*.

Таким образом, атомно-абсорбционный метод анализа, как следует из названия, основан на измерении поглощения излучения внешнего источника веществом, находящемся в атомарном состоянии.

Атомы в основном состоянии способны поглощать излучение, обладающее дискретными значениями энергии. Изменение температуры вызывает экспоненциальное изменение числа атомов, способных излучать свет, но почти не влияет на число атомов, которые могут свет поглощать. Поэтому эмиссионные методы очень чувствительны к изменению температуры, а при абсорбционных измерениях такое влияние незначительно.

Количественный анализ в атомно-абсорбционном методе основан на измерении величины поглощения света атомами анализируемого вещества. Так же как и для молекулярного поглощения, интенсивность электромагнитного излучения ослабляется при прохождении через поглощающий слой паров атомов прямо пропорционально их концентрации. Это изменение интенсивности света описывается законом Бугера – Ламберта – Бера:

$$\lg(I_0/I_1) = kcL,$$

$\lg(I_0/I_1)$ – атомное поглощение; I_0 – интенсивность падающего излучения; I_1 – интенсивность прошедшего через атомный пар излучения; L – толщина слоя атомного пара; c – концентрация атомов и k – коэффициент поглощения [5].

Атомное поглощение A пропорционально содержанию определяемого элемента C : $A = kC$.

Процесс поглощения света атомным паром реализуется за счёт переходов из основного (невозбужденного) электронного состояния в различные возбуждённые. Эти переходы различаются энергией и, следовательно, длиной волны, а также вероятностью перехода.

2.2. Аппаратура

На рис. 3.10 представлена схема атомно-абсорбционного спектрометра. Источник излучает линейчатый спектр соответствующей длины волны. В атомизаторе проба за счёт тепловой энергии превращается в атомный пар, который поглощает свет, идущий от источника излучения, уменьшая при этом его интенсивность.

Диафрагма устраняет различные помехи, которые налагаются на поток излучения. Монохроматор выделяет узкую спектральную полосу определяемого элемента. Детектор превращает световой поток в электрический.

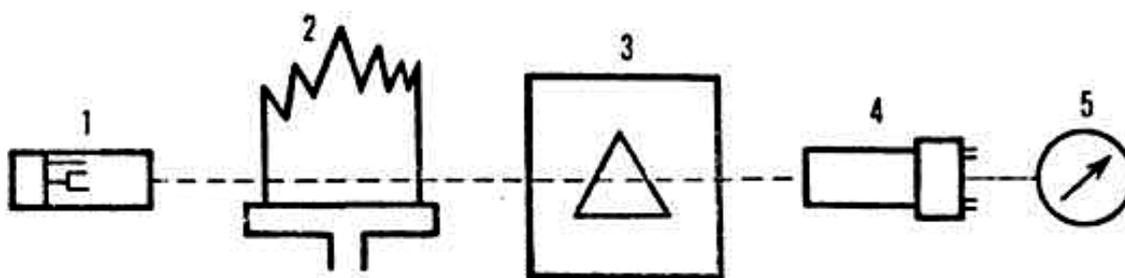


Рис. 3.10. Принципиальная схема пламенного атомно-абсорбционного спектрометра: 1 – источник излучения; 2 – пламя; 3 – монохроматор; 4 – фотоумножитель; 5 – регистрирующий прибор

Лампа с полым катодом является источником излучения (источником линейчатых спектров) и представляет собой стеклянный или кварцевый баллон, заполненный инертным газом неона или чаще аргоном под низким давлением 1–3 мм рт. ст. (рис. 3.11).

Внутри баллона находятся два электрода – катод и анод (вольфрамовая проволочка). Катод имеет форму чаши и изготовлен из определяемого элемента или композиции нескольких элементов. При подаче постоянного напряжения 400–600 В на электроды возникает тлеющий разряд с образованием положительных ионов газа-наполнителя. Последние бомбардируют катод, выбивая атомы металла в газовую фазу. Там атомы металла возбуждаются и, переходя вновь в стационарное состояние менее чем через 10^{-7} с, испускают излучение определённых длин волн, характерное для свободных атомов соответствующего элемента. Таким образом, спектр излучения лампы с полым катодом – это атомный спектр материала катода (плюс линии, испускаемые возбуждёнными ионами газа-наполнителя). Из этого спектра с помощью дифракционного монохроматора выделяют одну (как правило, наиболее интенсивную) линию и используют её для атомно-абсорбционного определения соответствующего элемента. Для каждого элемента нужна своя лампа.

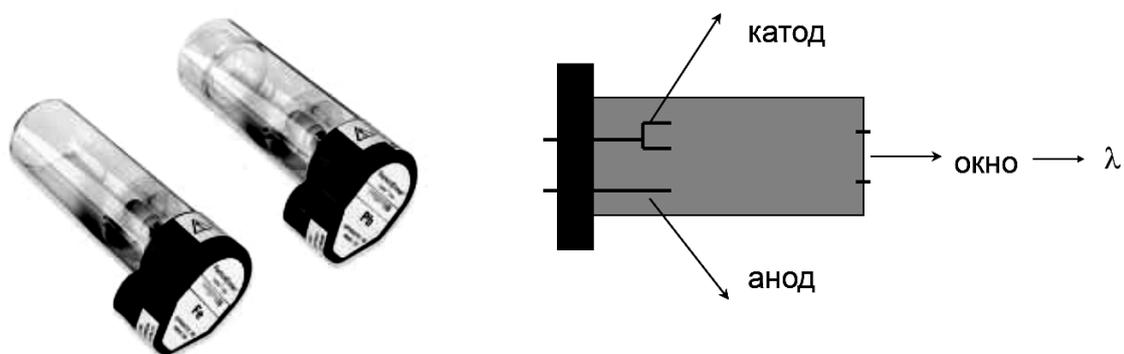


Рис. 3.11. Схематическое изображение лампы с полым катодом

Назначение атомизатора – перевод пробы в атомный пар с возможно большей эффективностью. Основной способ атомизации – нагревание пробы до 2500–3500 °С. Для этой цели используется пламя или электрический ток.

Пламя – это низкотемпературная плазма, в которой протекают химические реакции, поддерживающие температурный режим. В спектроскопии обычно используется пламя горючих

газов – ацетилена, реже пропана в смеси с окислителями – воздухом или закисью азота.

В аналитической практике наиболее широкое распространение получило пламя *ацетилен – воздух*. Это пламя наиболее стабильно, имеет высокую пропускаемость в аналитическом диапазоне длин волн и слабую собственную эмиссию, обеспечивает высокую эффективность атомизации более 30 элементов, в том числе щелочных и щелочно-земельных металлов. Использование пламени *ацетилен – закись азота* с температурой до 3200 °С позволило определять почти все элементы. Для получения пламени и подачи в него исследуемой пробы используются различные конструкции – горелки и распылители. Горючее, окислитель и проба в виде аэрозоля смешиваются, как правило, предварительно.

Пары в поглощающей ячейке создаются путём непрерывного испарения равномерно поступающих новых порций (равновесные) или путём кратковременного (импульсного) испарения одной порции пробы.

Метод ААС обладает рядом преимуществ:

- ✓ высокая селективность за счёт свойства атомов поглощать свет только с определенной длиной волны;
- ✓ очень слабые межэлементные влияния;
- ✓ низкие пределы обнаружения;
- ✓ хорошая воспроизводимость;
- ✓ независимость от состава СО;
- ✓ большой диапазон определяемых концентраций для широкого круга элементов из одного раствора;
- ✓ простота в работе;
- ✓ возможность автоматизации.

Основные недостатки метода заключаются в его одноэлементности и необходимости переведения пробы в раствор.

§ 3. Основные методы масс-спектрометрии

3.1. Принципы масс-спектрометрии

Масс-спектрометрия – это физический метод измерения отношения массы заряженных частиц материи (ионов) к их заряду.

Этот метод, сегодня рутинно используемый в тысячах лабораторий и предприятий мира, имеет в своей основе фундаментальные знания природы вещества и использует основополагающие физические принципы явлений. Прежде чем разобраться, зачем и кому нужен этот метод, коротко и упрощенно остановимся на том, как он реализуется.

Естественно, приборы, которые используются в этом методе, называются масс-спектрометры или масс-спектрометрические детекторы (рис. 3.12). Эти приборы имеют дело с материальным веществом, которое, как известно, состоит из мельчайших частиц – молекул и атомов. Масс-спектрометры устанавливают, что это за молекулы (т. е. какие атомы их составляют, какова их молекулярная масса, какова структура их расположения) и что это за атомы (т. е. их изотопный состав). Существенное отличие масс-спектрометрии от других аналитических физико-химических методов состоит в том, что оптические, рентгеновские и некоторые другие методы детектируют излучение или поглощение энергии молекулами или атомами, а масс-спектрометрия имеет дело с самими частицами вещества. Масс-спектрометрия измеряет их массы, вернее соотношение массы к заряду. Для этого используются законы движения заряженных частиц материи в магнитном или электрическом поле. Масс-спектр – это просто рассортировка заряженных частиц по их массам (точнее отношениям массы к заряду).

Следовательно, первое, что надо сделать для того, чтобы получить масс-спектр, превратить нейтральные молекулы и атомы, составляющие любое органическое или неорганическое вещество, в заряженные частицы – ионы. Этот процесс называется ионизацией и по-разному осуществляется для органических и неорганических веществ.

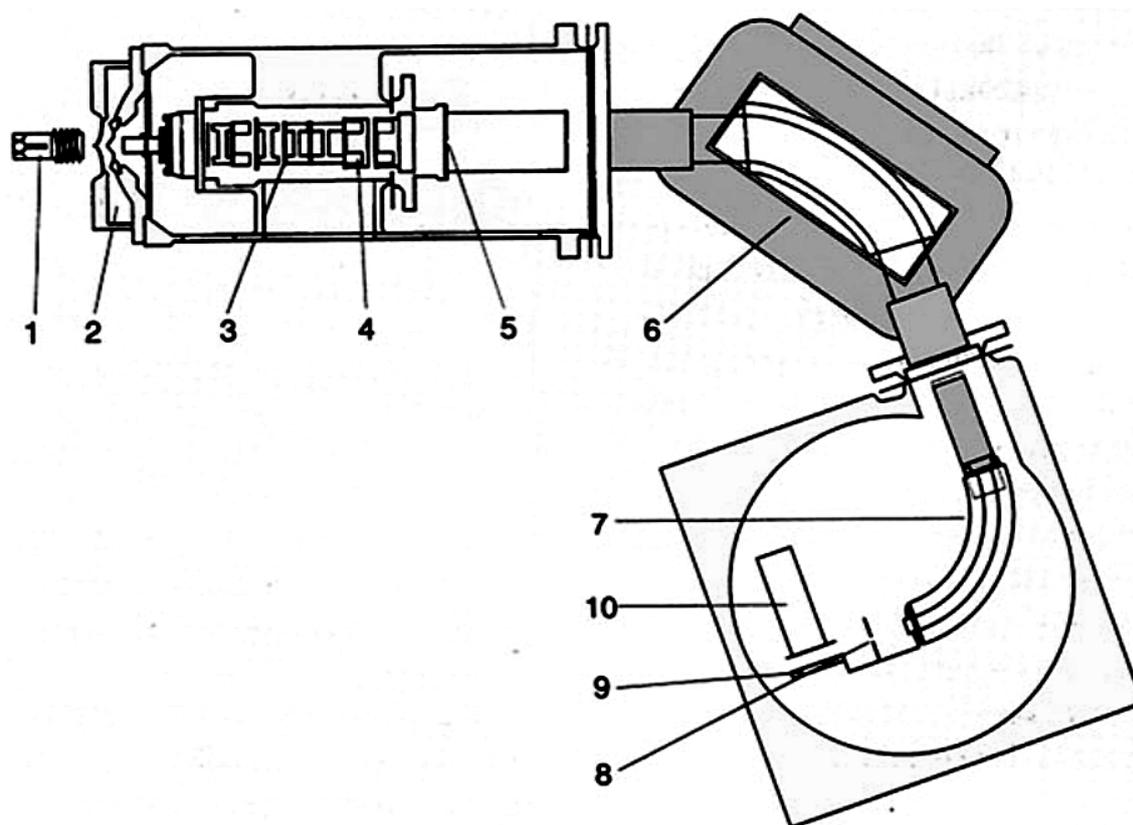


Рис. 3.12. Упрощенная схема масс-спектрометра высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой:

1 – ИСП-источник ионов; 2 – интерфейс с конусом образца и скиммерным конусом; 3 – передающая и фокусирующая оптика; 4 – фокусировка пучка ионов и ускорение; 5 – входная щель; 6 – электромагнит; 7 – электростатический сектор; 8 – выходная щель; 9 – конверсионный динод; 10 – электронный умножитель

В органических веществах молекулы представляют собой определённые структуры, образованные атомами. Сегодня возможно превращать в ионы практически всё многообразие органических соединений [6].

3.2. Ионизация

Наиболее старый и наиболее широко применяемый в современной масс-спектрометрии метод ионизации молекул органических соединений – это так называемый электронный удар (ЭУ, англ. EI – *Electron Impact*). Для того чтобы ионизовать органическое вещество, сначала его нужно из конденсированной фазы (жидкость, твёрдое тело) перевести каким-нибудь образом

в газовую фазу, например нагреть (этого, конечно, не нужно делать с газами). Затем их нужно ввести в так называемый источник ионов, где они подвергаются бомбардировке пучком электронов, который можно получить, нагревая, например, металлическую ленточку (катод). Можно поместить вещество в конденсированной фазе в источник ионов и там его испарить. Электроны – легкие по сравнению с молекулами, отрицательно заряженные частицы, сталкиваясь с молекулами, вырывают из электронных оболочек электроны и превращают молекулы в ионы. При этом молекулы часто распадаются на заряженные фрагменты по определённому для каждого соединения механизму. Именно в результате этого процесса в конечном итоге получится масс-спектр – набор рассортированных по массам ионов, несущий информацию о структуре молекулы и часто настолько характерный для определённого органического соединения, что его называют «отпечатком пальцев». Всё это должно происходить в вакууме, иначе электроны слишком быстро зарядят молекулы, составляющие компоненты воздуха, а ионы, образовавшиеся из того соединения, которое нас интересует, слишком быстро вновь превратятся в нейтральные молекулы.

3.3. Масс-анализаторы

Итак, мы получили ионы. Поскольку это заряженные частицы, мы можем с помощью электрического поля вытянуть их из той области, где они образовались. Теперь начинается второй этап масс-спектрометрического анализа – сортировка ионов по массам (точнее по отношению массы к заряду, или m/z), собственно то, что дало имя этому методу. Это происходит в той части масс-спектрометра, которая называется масс-анализатором.

Во всех масс-анализаторах используются физические законы движения заряженных частиц. Исторически первым масс-анализатором, остающимся непревзойденным по своим характеристикам и сегодня, был магнит. Согласно физическим законам траектория заряженных частиц в магнитном поле искривляется, а радиус кривизны зависит от массы частиц. Именно это исполь-

зуется для анализа ионов по массам. Для того чтобы увеличить разрешение, на пути ионов устанавливается еще и электростатический анализатор. Магнитные масс-спектрометры имеют высокое разрешение и могут использоваться со всеми видами ионизации (рис. 3.13).

Несмотря на значительные преимущества современных магнитных масс-анализаторов перед остальными (рекордная чувствительность, однозначность идентификации, большой рабочий диапазон масс), они обладают двумя основными

недостатками – эти приборы громоздкие и дорогостоящие. Там, где нельзя без них обойтись, им нет альтернативы (органический анализ с высоким разрешением, анализ изотопных соотношений, высокоточный элементный анализ), но в современном мире существуют тысячи аналитических применений масс-спектрометрии, для многих из них годятся приборы и меньшего калибра.

Учёные в течение долгого времени искали альтернативу магниту в качестве масс-анализатора. Первым успеха добился профессор Стэнфордского университета Robert Finnigan, построивший в 1967 г. первый коммерческий хромато-масс-спектрометр с квадрупольным анализатором. Квадруполь (рис. 3.14) представляет собой четыре стержня, к которым попарно в противоположной полярности подается определенная комбинация постоянного и радиочастотного переменного напряжений. Ионы, влетающие параллельно оси этих стержней, попадают в гиперболическое поле, и оно, в зависимости от соотношения их массы (m/z) и частоты, пропускаются этим полем или не пропускаются дальше. Создание квадрупольных масс-анализаторов – революция в масс-спектрометрии. Магнитные масс-спектрометры требуют использования высоких напряжений (тысячи вольт), а квадрупольные – нет, и это упрощает его конструкцию, меньшие размеры вакуумной части облегчают си-

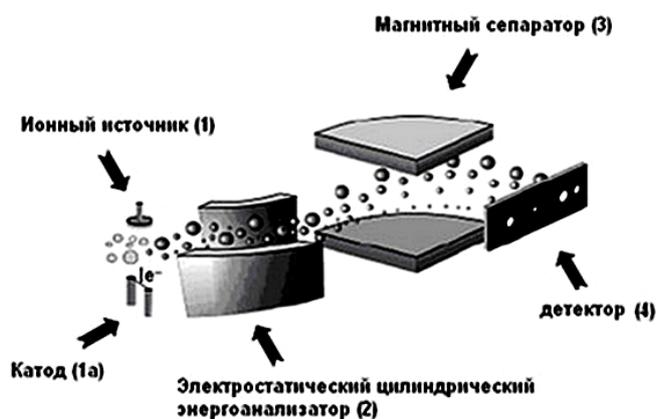


Рис. 3.13. Магнитный статический масс-анализатор

стему создания вакуума. Масс-спектрометры уменьшились в размерах, стали проще в эксплуатации и, что самое главное, намного дешевле, что открыло возможность использовать этот аналитический метод многим тысячам пользователей.

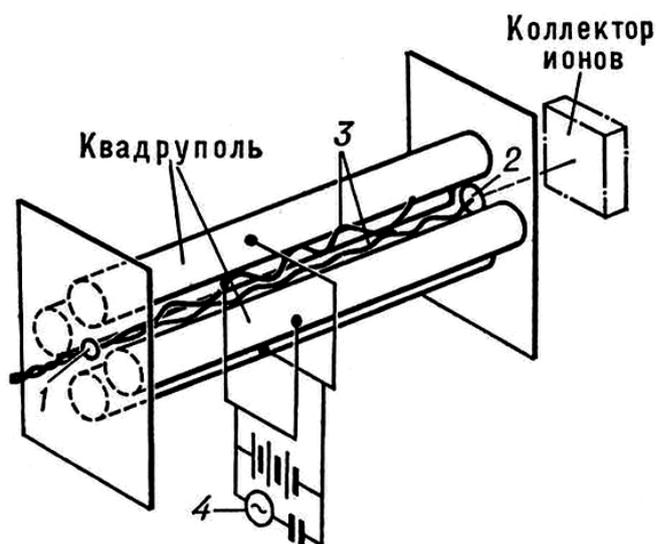


Рис. 3.14. Квадрупольный масс-анализатор: 1 и 2 – входные и выходные отверстия анализатора; 3 – траектории ионов; 4 – генератор высококачественного напряжения

Вернёмся к другим типам масс-анализаторов. Есть ещё один тип масс-анализатора, как бы комбинированный из двух ранее описанных – магнитного и ионной ловушки. Это так называемый масс-анализатор ионно-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием.

В этом анализаторе ионы влетают в сильное магнитное поле и вращаются там по циклическим орбитам (как в циклотроне, ускорителе элементарных частиц). Такой масс-анализатор обладает определёнными преимуществами: имеет очень высокое разрешение, широкий диапазон измеряемых масс, может анализировать ионы, получаемые всеми способами. Однако для своей работы он требует сильного магнитного поля, а значит, использования огромного магнита со сверхпроводящим соленоидом, поддерживаемым при очень низкой температуре (жидкого гелия, приблизительно – 270 °С).

В последнее время все большую популярность приобрели «время-пролётные» (*Time Of Flight, TOF*) масс-анализаторы (рис. 3.15). Мы ранее говорили, что ионы сортируются по массам за счёт закономерностей движения заряженных частиц в поле (магнитном или электростатическом). И это не совсем относится к время-пролётным анализаторам, поскольку в них как раз ионы движутся в бесполом пространстве. Ионы из источника разгоняются электрическим полем, приобретая достаточно большую кинетическую энергию, и вылетают в бесполое пространство. На входе в это пространство все ионы имеют одина-

ковую кинетическую энергию, а если вспомнить формулу, выражающую величину кинетической энергии через массу и скорость ($E = mv^2/2$), то, очевидно, в зависимости от массы ионы будут двигаться с разными скоростями и, соответственно, в разное время достигнут детектора, расположенного в конце трубы их пролёта. За регистрировав их и померив время, можно посчитать и их массу. Все процессы, о которых мы здесь говорим, происходят за миллионные доли секунды. То есть этот масс-анализатор очень «быстрый».

На основе такого масс-анализатора можно построить скоростной (и чувствительный) масс-спектрометр, что может оказаться весьма выигрышным, особенно при анализе органических веществ, представляющих собой смесь огромного количества индивидуальных соединений (например, нефть). Однако раньше аналитики использовали другое преимущество этого метода – с этим анализатором гораздо проще получить очень широкий диапазон масс, т. е. с его помощью легко измерять массы очень больших молекул. Это важно для многих исследований, сосредоточенных на огромных молекулах (с массами в десятки и сотни тысяч атомных единиц).

Мы описали процессы получения ионов, рассортировки их по массам (анализа по массам), теперь нам осталось их чем-нибудь померить. Измеряя массу ионов (m/z) и их количество на каждой массе (интенсивность), мы и получим масс-спектр [12].

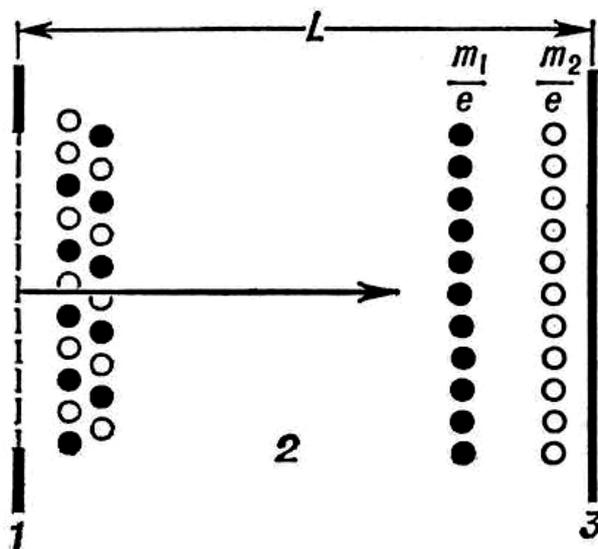


Рис. 3.15. Схема время-пролётного масс-анализатора. Пакет ионов с массами m_1 и m_2 (чёрные и белые кружки), «вброшенный» в анализатор через сетку 1, движется в дрейфовом пространстве 2 так, что тяжёлые ионы (m_1) отстают от лёгких (m_2); 3 – коллектор ионов

3.4. Детектор

Итак, последним элементом описываемого нами упрощенного масс-спектрометра, является детектор заряженных частиц. В первых масс-спектрометрах использовалась в качестве детектора фотопластинка. Сейчас используются *динодные вторично-электронные умножители*, в которых ион, попадая на первый динод, выбивает из него пучок электронов, которые в свою очередь, попадая на следующий динод, выбивают из него ещё большее количество электронов и т. д. (рис. 3.16).

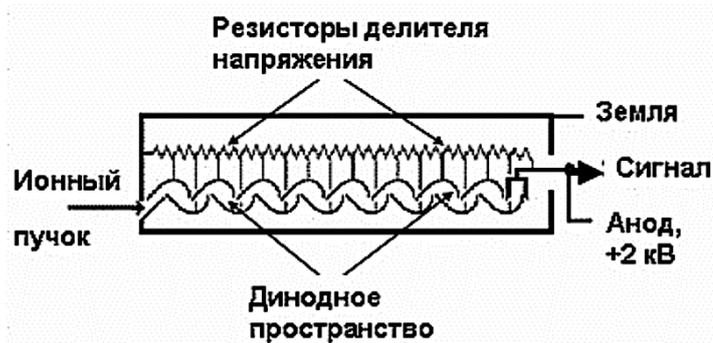


Рис. 3.16. Внешний вид и принцип действия динодного вторично-электронного умножителя

Другой вариант – *фотоумножители*, регистрирующие свечение, возникающее при бомбардировке ионами люминофора. Кроме того, используются микроканальные умножители, системы типа диодных матриц и коллекторы, собирающие все ионы, попавшие в данную точку пространства (коллекторы Фарадея).

3.5. Разрешающая способность масс-спектрометров и детекторов

Наглядно разрешение (разрешающую способность) можно определить как возможность анализатора разделять ионы с соседними массами, или, иначе говоря, определять точную массу иона.

Очень важно иметь возможность точно определять массу ионов, это позволяет вычислить атомную композицию иона путём сравнения с базой данных, сократив число кандидатов с тысяч и сотен до единиц или одного единственного.

При выборе режима разрешения масс необходимо учитывать, что чувствительность HR (*high resolution* – высокое разрешение) сигнала существенно уменьшается по сравнению с MR (*medium resolution* – среднее разрешение). В режиме MR падает интенсивность сигнала по сравнению с LR (*low resolution* – низкое разрешение) ~ в 15–20 раз, а в HR соответственно ~ в 70–90 раз), что не дает возможности регистрировать *сигнал определяемого элемента с ультранизким содержанием* (рис. 3.17).

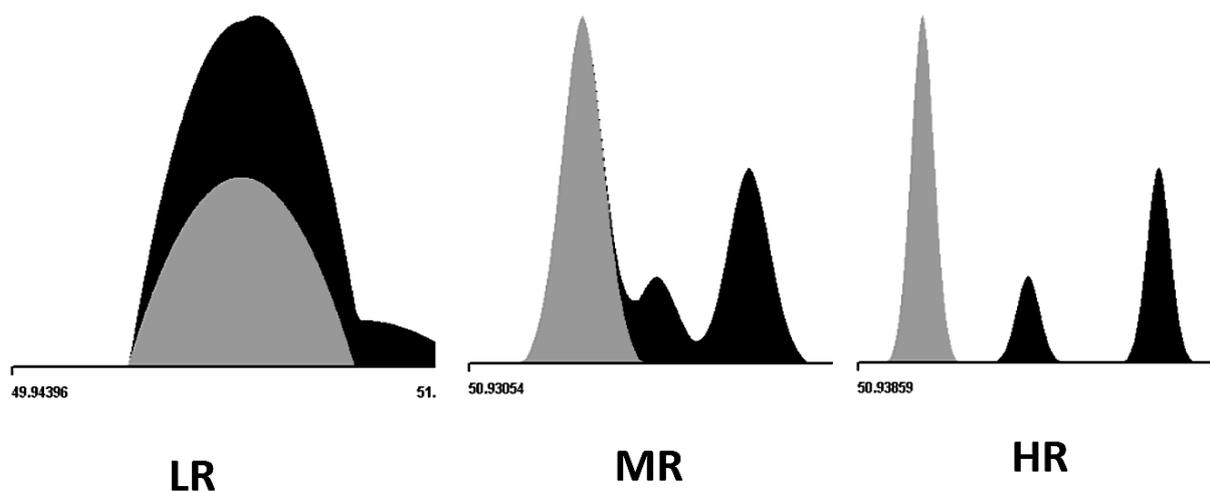


Рис. 3.17. Масс-спектры в режимах LR (*low resolution* – низкое), MR (*medium resolution* – среднее разрешение) и HR (*high resolution* – высокое разрешение)

3.6. Разновидности масс-спектрометров

Итак, масс-спектрометры используются для анализа органических и неорганических соединений.

Органические вещества в большинстве случаев представляют собой многокомпонентные смеси. Например, запах жареной курицы составляют 400 компонентов (индивидуальных органических соединений). Задача аналитики состоит в том, чтобы определить, сколько компонентов составляют органическое вещество, узнать, какие это компоненты (идентифицировать их) и сколько каждого соединения содержится в смеси. Для этого идеальным является сочетание хроматографии с масс-спектрометрией. *Газовая хроматография* как нельзя лучше

подходит для сочетания с ионным источником масс-спектрометра, поскольку в колонке хроматографа соединения уже находятся в газовой фазе. Приборы, в которых масс-спектрометрический детектор скомбинирован с газовым хроматографом, называются *хромато-масс-спектрометрами*.

Многие органические соединения невозможно разделить на компоненты с помощью газовой хроматографии, но можно с помощью *жидкостной хроматографии*. Для сочетания жидкостной хроматографии с масс-спектрометрией сегодня используют источники ионизации в электроспрее (ESI) и химической ионизации при атмосферном давлении (APCI), а комбинацию жидкостных хроматографов с масс-спектрометрами называют ЖХ/МС, или LC/MS (англ.).

Для анализа элементного состава чаще всего используются **масс-спектрометры с индуктивно связанной плазмой**. С помощью этого прибора определяют, из каких атомов состоит вещество. Этот же метод анализа может показывать и изотопный состав. Но лучше всего измерять изотопный состав с помощью специализированных изотопных приборов.

3.7. Природная и искусственная изотопия

Атомы состоят из ядра и электронных оболочек. Свойства атомов определяются тем, сколько протонов (положительно заряженных элементарных частиц) содержит ядро. Ядро, помимо протонов, содержит и нейтроны. Природа распорядилась так, что при равном количестве протонов ядро атома может содержать разное количество нейтронов. Атомы с одинаковым количеством протонов в ядре, но с разным количеством нейтронов отличаются по массе на одну или несколько единиц атомной массы (а. е. м.) и называются изотопами. Большинство элементов имеют определенный набор стабильных изотопов. Радиоактивные изотопы не являются стабильными и распадаются с образованием стабильных изотопов. Природная распространённость изотопов для каждого элемента известна. Некоторые элементы в природе являются моноизотопными, т. е. 100 % природной распространённости приходится на один изотоп (например,

Al, Sc, Y, Rh, Nb и т. д.), а другие имеют множество стабильных изотопов (S, Ca, Ge, Ru, Pd, Cd, Sn, Xe, Nd, Sa и т. д.). В технологической деятельности люди научились изменять изотопный состав элементов с целью получения каких-либо специфических свойств материалов (например, U^{235} имеет способность к спонтанной цепной реакции и может использоваться в качестве топлива для атомных электростанций или атомной бомбы) или использования изотопных меток (например, в медицине).

Поскольку массы изотопов отличаются, а масс-спектрометрия измеряет массу, естественно, этот метод становится самым удобным для определения изотопного состава. В то же время информация по изотопному составу помогает идентифицировать органические соединения и позволяет дать ответы на многие вопросы, начиная от определения возраста пород для геологии и заканчивая определением фальсификатов многих продуктов и установлением места происхождения товаров и сырья.

3.8. Основные достоинства и недостатки МС-метода с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС метод)

К достоинствам метода можно отнести:

- высокоэффективную информативность: возможность одновременного определения до 50–70 элементов;
- рекордно низкие пределы обнаружения: *в воде* – до 0,001 мкг/л (10^{-10} %); *в твёрдой пробе* – в зависимости от типа ИСП-МС-прибора, свойств элемента, способа пробоподготовки, степени разбавления готового раствора до 0,001–0,1 мкг/г (10^{-7} – 10^{-5} %);
- слабые матричные (неспектральные) влияния;
- стабильность плазмы, обеспечивающая повторяемость аналитического сигнала;
- сравнительная простота спектров (от 6 до 238 а. е. м.).

Основные недостатки метода заключаются в:

- необходимости переведения пробы в раствор, приводящая к внесению примесей (загрязнение) и к опасности потери аналитов;

- образовании большого количества молекулярных ионов, приводящем к повышению пределов обнаружения ряда элементов;
- спектральных помехах, связанных с наложениями масс изотопов аналита и масс посторонних молекулярных ионов.

§ 4. Рентгенофлуоресцентный анализ.

Источники первичного излучения и детекторы рентгеновского излучения

4.1. Принципы рентгенофлуоресцентного анализа

В основе методов рентгеноспектрального анализа лежит измерение характеристического рентгеновского спектра атомов, возбужденного заряженными частицами (электронами, протонами и др.) или рентгеновским излучением различных источников (рентгеновскими трубками, радиоизотопами и некоторые др.). В случае возбуждения рентгеновским излучением метод носит название рентгенофлуоресцентного.

С физической точки зрения, рентгеновские лучи обладают той же самой природой, что и видимый свет. В последующем для длины волны λ будет применяться единица измерения нанометр ($\text{нм} = 10^{-9}$ м), а для энергии E – единица измерения килоэлектрон-вольт (кэВ). В литературе для длины волны часто используется единица измерения ангстрем (Å): $1 \text{ Å} = 0,1 \text{ нм} = 10^{-10}$ м. Между единицами измерения E (кэВ) и λ (нм) имеется следующее соотношение

$$E (\text{keV}) = \frac{1,24}{\lambda(\text{nm})} \text{ или } \lambda(\text{nm}) = \frac{1,24}{E(\text{keV})}$$

Рентгенофлуоресцентный анализ охватывает следующие диапазоны энергий или длин волн:

$$E = 0,11\text{--}60 \text{ кэВ}; \quad \lambda = 11,3\text{--}0,02 \text{ нм}.$$

Наряду с волновыми свет обладает также и корпускулярными свойствами. В связи с этим мы обычно употребляем термин «фотон», или «квант света». В последующем мы будем использовать обозначение *кванты* или *рентгеновские кванты*. В качестве единицы измерения *интенсивности* мы употребляем

число рентгеновских квантов, измеренных за секунду, **имп/с** (= количество импульсов за секунду) или **кимп/с** (= количество килоимпульсов за секунду).

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РФА) элементного состава является одним из наиболее распространенных физических методов. Широкое использование РФА определяется следующими важными его особенностями: а) РФА является неразрушающим методом, б) анализируемое вещество может находиться в различных агрегатных состояниях, в) невысоки требования, предъявляемые к подготовке образцов (часто достаточно простого измельчения), г) определяемые элементы – от фтора до урана, д) достаточно широкий диапазон определяемых содержаний (3–5 порядков), е) обладает высокой экспрессностью и производительностью, ж) позволяет определять одновременно несколько десятков элементов из одной пробы. РФА – лучший среди других физических методов по воспроизводимости изменений. В качестве недостатка можно отметить сравнительно высокие пределы обнаружения 10^{-2} – 10^{-3} % масс.

Рентгеновское излучение источника, попадая на пробу, переводит атомы в возбужденное состояние, выбивая с внутренних оболочек атома электроны, и вызывает атомные переходы, которые сопровождаются испусканием вторичного характеристического рентгеновского спектра. Все возможные излучательные квантовые переходы атома из начального *K*-состояния образуют наиболее жёсткую (коротковолновую) *K*-серию. Аналогично образуются *L*-, *M*-, *N*-серии (рис. 3.18).

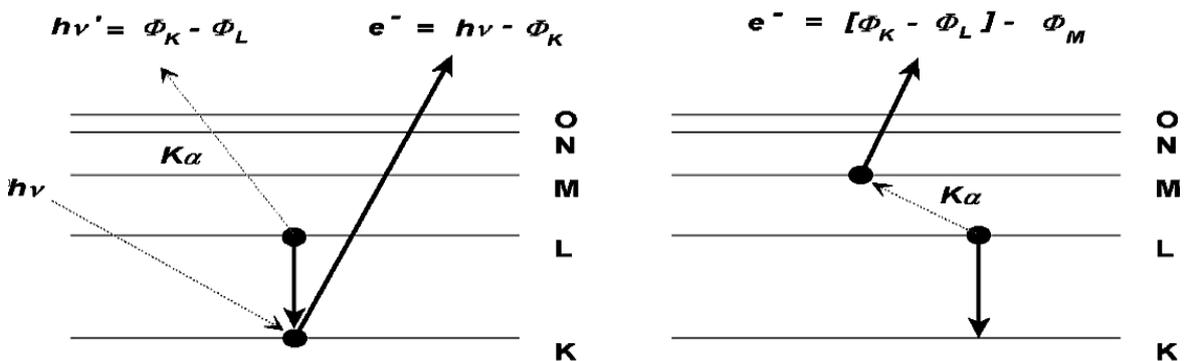


Рис. 3.18. Механизм образования характеристического излучения

Энергия рентгеновского кванта определяется разностью энергий соответствующих энергетических уровней. K -излучением называется излучение, которое образуется при заполнении K -оболочки; L -излучением называется то излучение, которое образуется при заполнении L -оболочки и т. д.

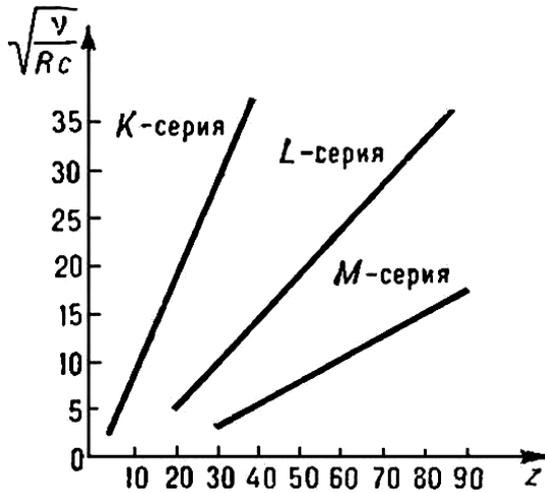


Рис. 3.19. Диаграмма Мозли для K -, L - и M -серий характеристического излучения

К полному обозначению эмитируемой рентгеновской линии относится еще информация о том, из какой оболочки происходит тот электрон, который заполняет образовавшуюся вакансию. При этом используют греческие буквы α , β , γ , ... с нумерацией 1, 2, 3, ... для установления различий между оболочками и подуровнями.

В 1913 г. Г. Мозли экспериментально установил, что корень квадратный из частоты ν спектральной линии характеристического излучения элемента есть линейная функция его порядкового номера Z :

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z - S_n}{n},$$

где R – постоянная Ридберга, S_n – постоянная экранирования, n – главное квантовое число.

Зависимость $\sqrt{\nu}$ от Z представляет собой ряд прямых (K -, L -, M - и т. д. серии, соответствующие значениям $n = 1, 2, 3, \dots$).

Закон Мозли явился неопровержимым доказательством правильности размещения элементов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева и содействовал выяснению физического смысла Z .

Для разложения вторичного излучения в спектр используются два различных явления: дифракционное отражение на монокристалле (волновая дисперсия) и зависимость амплитуды электрического импульса от энергии излучения детектора – полупроводникового, газонаполненного или сцинтилляционного (энергетическая дисперсия).

В зависимости от ряда факторов – от числа нуклонов в ядре (изотопический сдвиг), состояния внешних электронных оболочек (химический сдвиг) и пр. – положение спектральных линий на диаграмме Мозли может несколько изменяться. Изучение этих сдвигов позволяет получать детальные сведения об атоме.

Рентгеновские спектры атомов значительно проще оптических спектров: две линии K -серии, соответствующие переходам на K -оболочку, и 2–5 линий L -серии, соответствующих переходам на L -оболочку. В качестве аналитических обычно используются наиболее интенсивные $K\alpha$ - и $L\alpha$ -линии. Значения длин волн рентгеновского излучения лежат в диапазоне 0,01–20 нм.

Качественный анализ выполняют по спектральному положению характеристических линий в спектре испускания исследуемого образца, его основой является закон Мозли; количественный анализ осуществляют по интенсивностям этих линий. Методами спектрального рентгенофлуоресцентного анализа могут быть определены все элементы с атомным номером $Z \geq 12$ (в некоторых случаях – и более лёгкие). Порог чувствительности метода в большинстве случаев $\sim 10^{-2}$ – 10^{-4} %, продолжительность его (вместе с подготовкой пробы) составляет несколько минут.

На основе общей теории анализа разработано несколько частных методов. При отсутствии в пробе мешающих элементов можно применять простейший из них – метод внешнего стандарта: измерив интенсивность аналитической линии пробы, по аналитическому графику образца известного состава (стандарта) находят концентрацию исследуемого элемента. Для многокомпонентных проб иногда применяют метод внутреннего стандарта, в котором ординатой аналитического графика служит отношение интенсивностей линий определяемого элемента и внутреннего стандарта – добавленного в пробу в известном количестве элемента, соседнего (в периодической системе элементов) с определяемым. Во многих случаях успешно применяют метод добавок в пробу в известном количестве определяемого элемента или наполнителя. По изменению интенсивности аналитической линии можно найти первоначальную концентрацию определяемого элемента.

4.2. Источники первичного излучения

Самым распространенным источником первичного излучения является рентгеновская трубка. В рентгеновской трубке электроны, испускаемые нитью накала, ускоряются в поле высокого напряжениям 20–50 кВ и, попадая на металлическую мишень-анод, возбуждают первичное рентгеновское излучение, которое состоит из характеристических линий атомов материала анода и непрерывного (тормозного) спектра. Это излучение, в свою очередь, используется для возбуждения спектров рентгеновской флуоресценции. Используются как достаточно мощные рентгеновские трубки порядка 3 кВт в стационарных установках, так и маломощные малогабаритные трубки мощностью 5–200 Вт в портативной аппаратуре. Высокая интенсивность и стабильность потока излучения рентгеновской трубки обуславливает высокую воспроизводимость измерений в рентгенофлуоресцентном анализе.

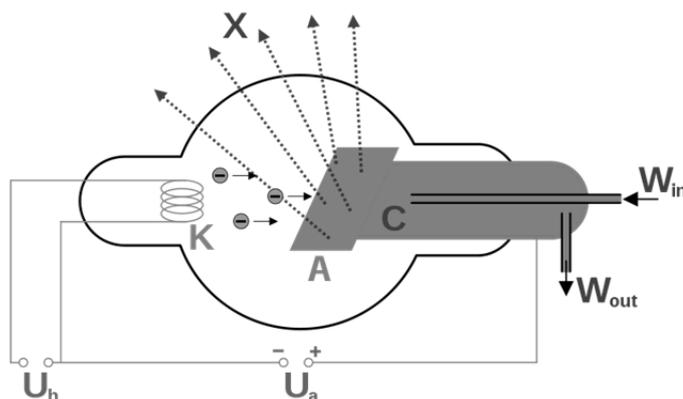


Рис. 3.20. Схематическое изображение рентгеновской трубки. X – рентгеновские лучи, K – катод, A – анод (иногда называемый антикатодом), C – теплоотвод, U_h – напряжение накала катода, U_a – ускоряющее напряжение, W_{in} – впуск водяного охлаждения, W_{out} – выпуск водяного охлаждения

Другим распространенным источником возбуждения являются радиоактивные изотопы. Широко используются изотопы Fe^{55} , Cd^{109} , испускающие почти монохроматическое излучение MnK- и AgK-серии соответственно, а также другие изотопы, излучающие сравнительно мягкое гамма-излучение – Am^{241} , Tm^{170} . Радиоизотопные источники обладают невысокой интенсивностью излучения по сравнению с рентгеновскими трубками и используются, как правило, в портативной энергодисперсионной аппаратуре. Малые габариты и простота эксплуатации таких источников обусловили возможность их применения в аппаратуре для полевых работ. Анализ вещества планет Марса, Венеры производился с помощью такой малогабаритной аппаратуры.

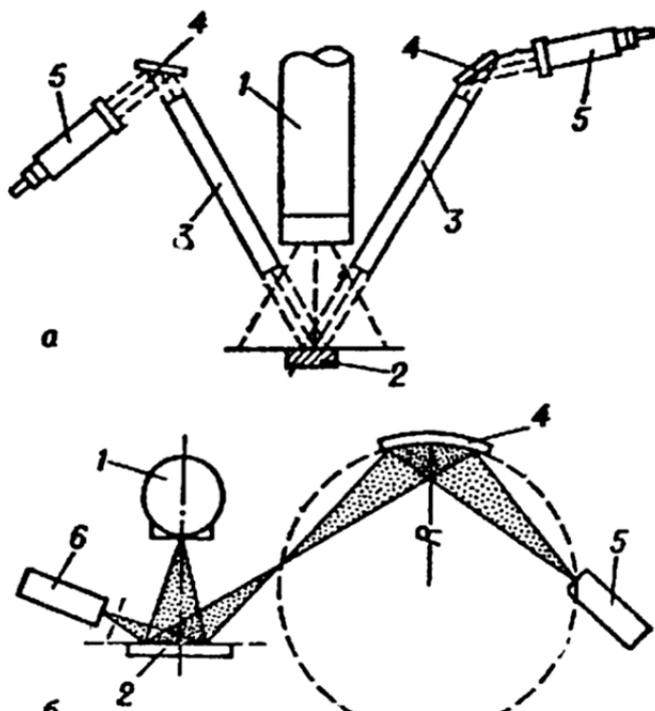


Рис. 3.21. Схема рентгеновского многоканального флуоресцентного спектрометра с плоским (а) и изогнутым (б) кристаллами: 1 – рентгеновская трубка; 2 – анализируемый образец; 3 – диафрагма Соллера; 4 – плоский и изогнутый (радиус – $2R$) кристаллы-анализаторы; 5 – детектор излучения; 6 – так называемый монитор, дополнительное регистрирующее устройство, позволяющее осуществлять измерение относительной интенсивности спектральных линий при отсутствии стабилизации интенсивности источника рентгеновского излучения; R – радиус так называемой окружности изображения

В качестве источника возбуждения используется также синхротронное излучение (СИ), возникающее в ускорителях электронов. Очень высокая светосила СИ и возможность получения узконаправленных монохроматизированных пучков позволяют проводить уникальные эксперименты и определять очень низкие содержания элементов в малых количествах вещества с большой точностью. Лаборатории, использующие СИ, расположены вблизи ускорителей элементарных частиц, например, в Новосибирске, в Швейцарии в Центре европейских ядерных исследований и на некоторых ускорителях в США.

Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ по первичным рентгеновским спектрам, возбуждаемым электронами, широко используется в минералогии и петрографии. Рентгеновские спектры возбуждаются с помощью сфокусированного пучка электронов в электронном микроскопе-микроанализаторе. Этот способ возбуждения обладает высокой локальностью и позволяет анализировать состав в отдельном зерне минерала в малой области размером 5–10 мкм.

4.3. Детекторы рентгеновского излучения

Как уже отмечалось, аппаратура для рентгеноспектрального анализа может быть поделена по способу детектирования на два типа: кристалл-дифракционные спектрометры (спектрометры с дисперсией по длинам волн) и энергодисперсионные спектрометры (дисперсия по энергии). В кристалл-дифракционном спектрометре возбужденное в пробе излучение попадает на кристалл-анализатор. Отраженное от кристалла под определенным углом излучение определенной длины волны затем регистрируется газонаполненным или сцинтилляционным счётчиком.

В энергодисперсионном спектрометре излучение от пробы попадает непосредственно в детектор.

Газопрорциональный счётчик состоит из цилиндрической металлической трубки, по оси которой натянута тонкая нить (**счётный провод**). Эта трубка заполнена подходящим газом (например, Ar + 10 % CH₄). К счетному проводу приложено положительное высокое напряжение (+U). Сбоку на трубке имеется отверстие, или **окно**, закрытое материалом, проницаемым для рентгеновского излучения.

Сцинтилляционный счетчик (СС) (англ. *scintillation counter*), применяемый в РФА, состоит из кристалла иодида натрия, легированного примесью таллия, – NaI(Tl). Толщина кристалла достаточно высока, чтобы поглотить все высокоэнергетические кванты, используемые в РФА. Энергия проникших в кристалл рентгеновских квантов постепенно передается атомам кристалла, которые, в свою очередь, излучают свет. Совокупность таких квантов света создает световую вспышку. Световая энергия этих световых вспышек – это энергия, которая пропорциональна энергии рентгеновского кванта, отданной кристаллу. Образовавшееся световое излучение достигает фотокатода, с поверхности которого эмитируются электроны. Эти электроны ускоряются во вторично-электронном умножителе или фотоумножителе и создают с помощью набора динодов так называемые вторичные электроны. На выходе умножителя в результате лавинообразного процесса вырабатывается измеряемый сигнал (рис. 3.22). Амплитуда образовавшихся импульсов напряжения, как и в случае газопрорционального счетчика, пропорциональна энергии детектируемого рентгеновского кванта.

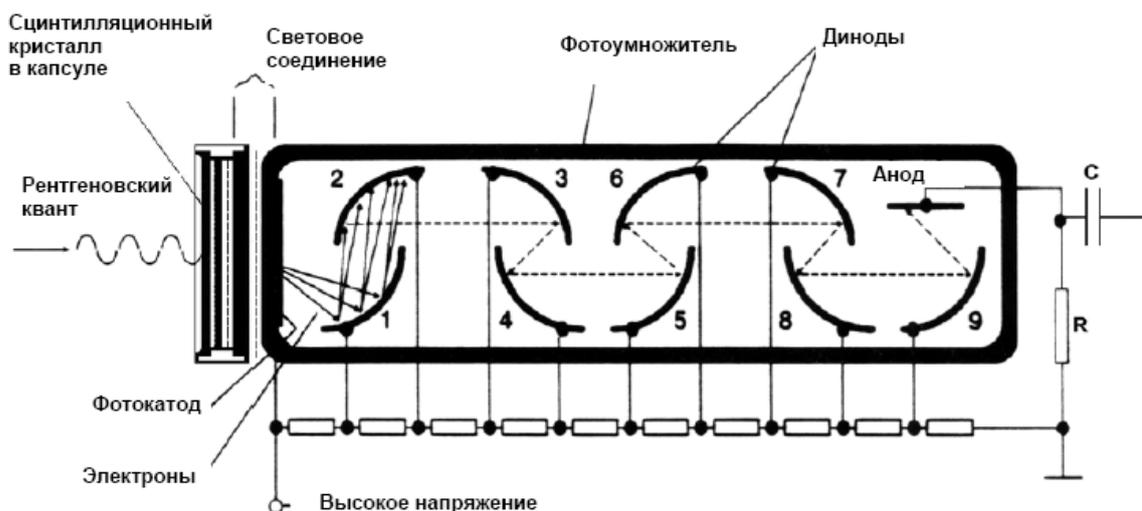


Рис. 3.22. Сцинтилляционный счетчик и фотоумножитель

Полупроводниковые детекторы (ППД) позволяют разрешить линии соседних элементов и зарегистрировать практически весь спектр элементов тяжелее фтора, натрия. Недостатком ППД является необходимость его охлаждения жидким азотом. В настоящее время разработана технология термоэлектронного охлаждения таких детекторов, которая все более широко используется в аппаратуре.

Кристалл-дифракционные спектрометры имеют лучшее разрешение по сравнению с энергодисперсионными спектрометрами и, соответственно, обеспечивают более низкие пределы обнаружения элементов. В современных многоканальных кристалл-дифракционных приборах могут быть установлены до трех десятков фиксированных монохроматоров, позволяющих определять соответствующие элементы одновременно. Сканирующие кристалл-дифракционные спектрометры обладают большей гибкостью, но определяют элементы последовательно. Полупроводниковые спектрометры обеспечивают высокую информативность – весь спектр за одну экспозицию, но имеют худшее разрешение и, соответственно, более высокие пределы обнаружения [9].

Интенсивность рентгеновской флуоресценции в первом приближении пропорциональна содержанию определяемого элемента (рис. 3.23). Однако целый ряд факторов, обусловленных процессами поглощения и рассеяния излучения в пробе,

вносят искажения в аналитический сигнал. Поэтому расчет содержания элементов выполняют с помощью специализированного программного обеспечения, учитывающего эффекты межэлементных влияний в пробе. Современное программное обеспечение позволяет проводить качественное и количественное определение практически всех элементов с содержанием более 1–100 г/т за несколько минут.

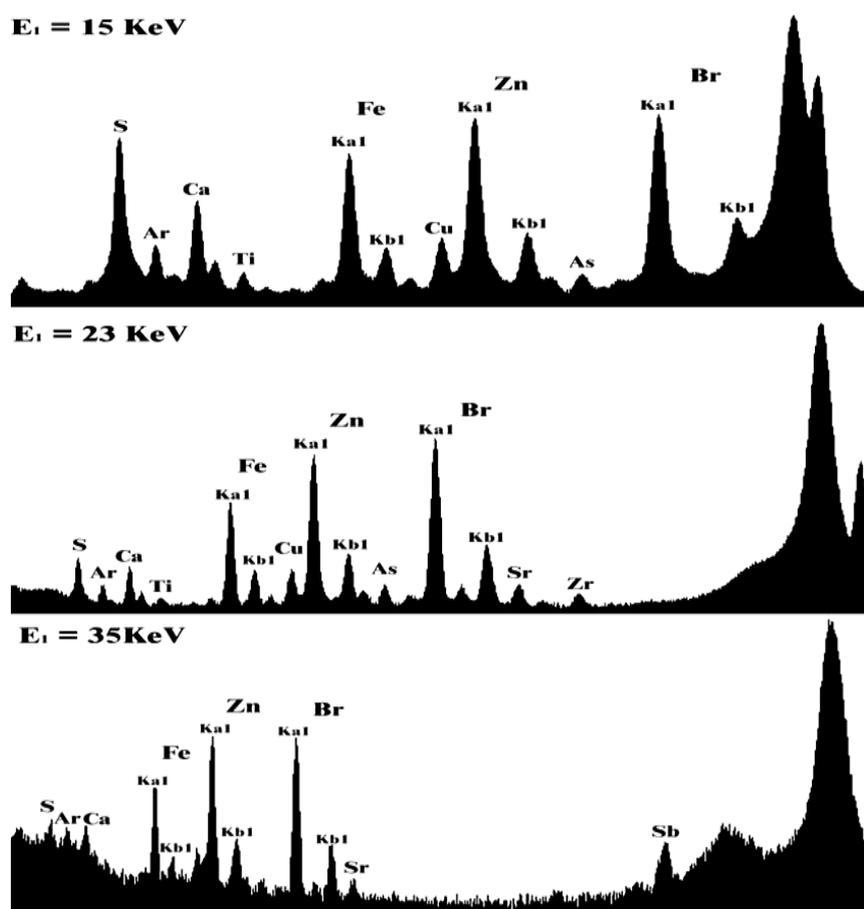


Рис. 3.23. Вид рентгено-флуоресцентных спектров в зависимости от мощности рентгеновского излучения

Особо следует отметить такое преимущество метода, как возможность определения большинства элементов в порошковой пробе без дополнительной пробоподготовки. Однако для более точного определения легких петрогенных элементов от Na до Ca и Ti используют сплавление проб с флюсом для устранения неоднородности распределения этих элементов в различных мине-

ралах. Элементы от Н до В не определяют с помощью рентгенофлуоресцентного метода из-за сложности регистрации их ультрамягкого излучения.

Аппаратура для рентгенофлуоресцентного анализа, стационарная и портативная, производится серийно целым рядом фирм в России и за рубежом.

§ 5. Рентгеноструктурный анализ

Строение твердых тел можно установить, изучая дифракцию на них рентгеновских лучей и используя полученные рентгеновские снимки для выяснения структур сложных кристаллов.

Каждое вещество имеет свою кристаллическую структуру. Рентгеновская кристаллография (рис. 3.24) позволяет показать детали структуры с помощью облучения кристаллического образца (1) рентгеновскими лучами (2). Расстояние между плоскостями атомов в кристалле либо усиливает (6), либо ослабляет (7) рентгеновские лучи. Когда луч усиливается, возникающий луч (8) создает пятно (9) на фотопленке.

Метод позволяет определять атомную структуру вещества, включающую в себя пространственную группу элементарной ячейки, ее размеры и форму, а также определить группу симметрии кристалла.

Выделяют два основных метода рентгеновского изучения структуры кристаллических веществ – **рентгеноструктурный анализ и рентгенографический анализ**.

Разделение обусловлено тем, что каждая линия дифракционного спектра имеет две основные характеристики:

- 1) положение в спектре;
- 2) интенсивность линии.

Рентгеноструктурный анализ оперирует главным образом интенсивностью линий. В результате рентгеноструктурного анализа определяют координаты атомов в структуре изучаемого соединения, устанавливают существующие в нем схемы изомерфизма, рассчитывают коэффициенты заполнения атомных позиций, т. е. полностью определяют кристаллическую структуру соединения.

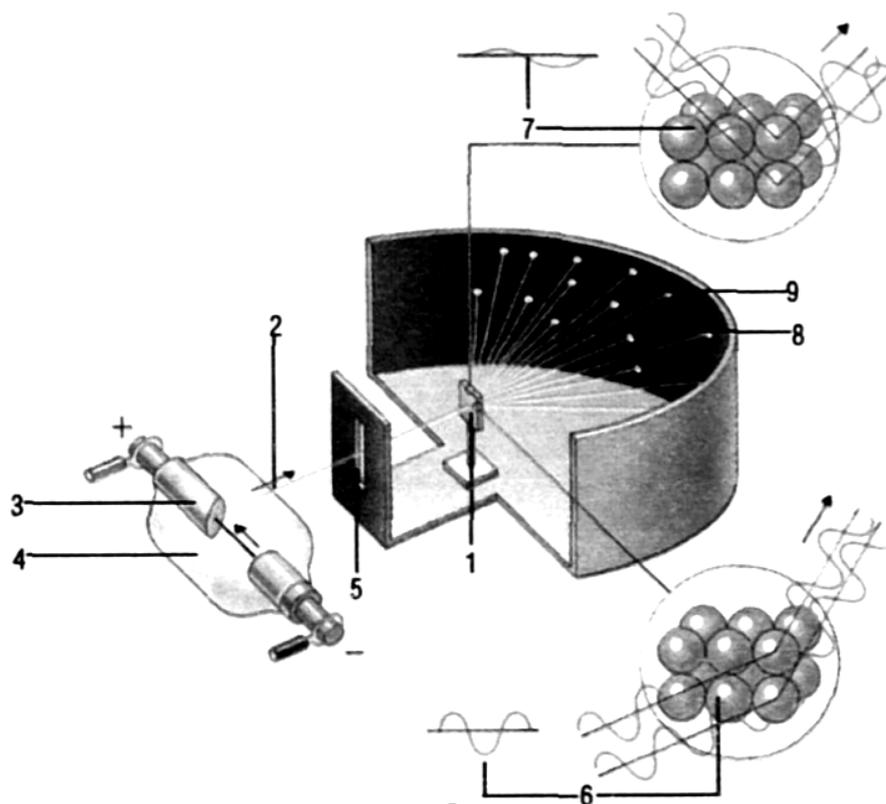


Рис. 3.24. Схематическое изображение метода рентгеноструктурного анализа

В *рентгенографическом анализе* используют главным образом положение линий в спектре. Положение линий очень тщательно измеряют и затем по ним рассчитывают геометрию решетки изучаемого соединения, проводят идентификацию кристаллических веществ. Путем анализа уширений профилей рентгеновских линий производится определение параметров тонкой структуры – областей когерентного рассеяния и микронапряжений.

Главные компоненты дифрактометра (рис. 3.25) – рентгеновская трубка и детектор [15].

Они размещаются на гониометре (система точной установки и отслеживания угла излучения по отношению к поверхности образца). Одно плечо гониометра задает угол облучения образца рентгеновской трубкой, другое определяет угол брэгговского отражения излучения от образца (т. е. детектируемый сигнал). Детектор во время движения (при изменении угла q) непрерывно регистрирует интенсивность рентгеновского излучения. Остальные части оптической схемы дифрактометра придают излучению такие свойства, чтобы оптимизировать его для решения тех или иных задач дифрактометрических исследований.

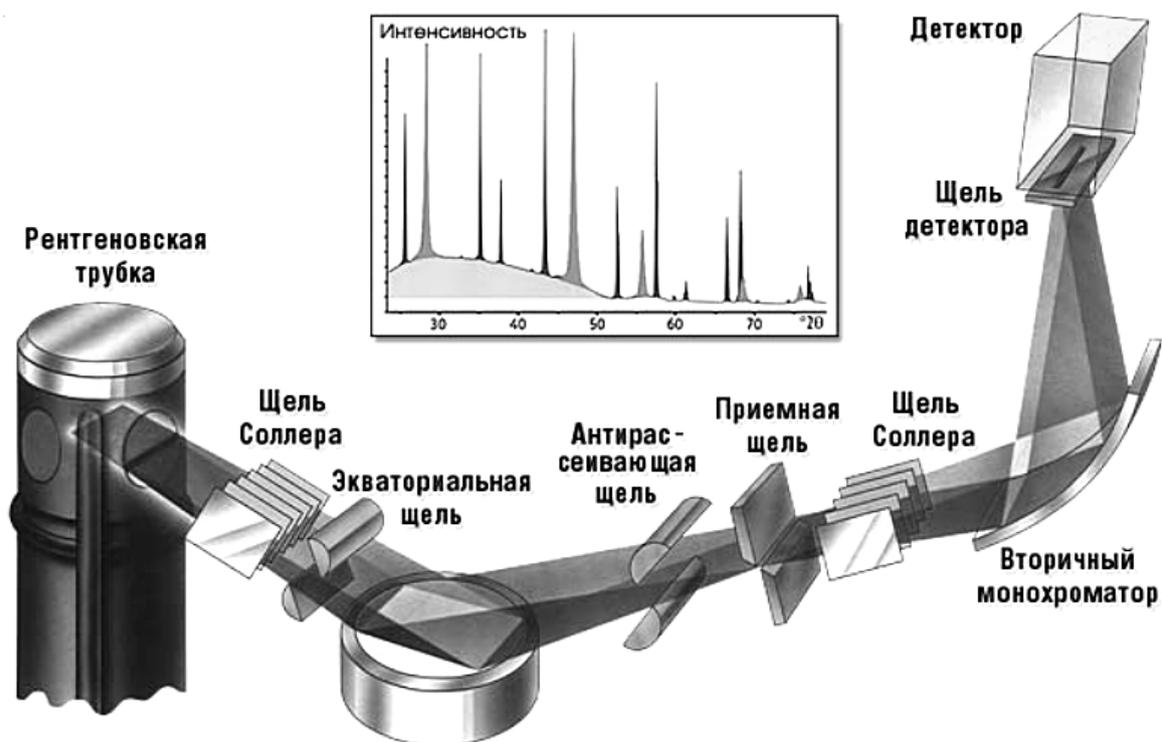


Рис. 3.25. Оптическая схема порошкового рентгеновского дифрактометра

Качественный фазовый анализ – определение фазового состава образца – является наиболее распространённой и сравнительно легко решаемой задачей рентгеноструктурного анализа.

Каждая фаза имеет свою кристаллическую решётку, а значит, характеризуется определённым набором межплоскостных расстояний. Поэтому для решения вопроса о том, какая фаза присутствует в пробе, нет необходимости в определении её кристаллической структуры, а достаточно сравнить полученный из дифрактограммы ряд межплоскостных расстояний с табличными значениями из базы данных (*ASTM Diffraction Data File*).

Совпадение (в пределах ошибок эксперимента) опытных и табличных значений d/n и относительной интенсивности линий позволяет однозначно идентифицировать присутствующую в образце фазу.

Количественный фазовый анализ, т. е. определение количества какой-либо одной или ряда фаз в многофазных композициях, основан на том, что интенсивность линий данной фазы пропорциональна, кроме всех факторов интенсивности, и объёмной доле данной фазы в смеси. Анализ основан на количе-

ственном сравнении интенсивности линий разных фаз друг с другом или с интенсивностью линии эталона, снимаемого в тех же условиях. В этой связи в настоящее время для количественного фазового анализа используется рентгеновский дифрактометр.

Особенность рентгенографического анализа заключается в многоцелевой направленности этого метода, позволяющего осуществлять следующие виды исследований [15]:

1. Определение параметров кристаллической решетки, которое сводится к индизированию рентгенограмм, вычислению и прецизионному уточнению параметров элементарной ячейки.

2. Определение фазового состава веществ, или качественный рентгенофазовый анализ, который осуществляется путем идентификации рентгенограммы изучаемого соединения по картотеке стандартных рентгенограмм.

3. Количественный рентгенофазовый анализ, включающий калибровку коэффициентов в уравнениях связи концентраций с измеренными интенсивностями аналитических линий и вычисление концентраций фаз, составляющих исследуемый образец.

4. Определение областей когерентного рассеяния и микроискажений (напряжений второго рода), которое производится путем анализа уширений профилей рентгеновских линий.

5. Полнопрофильный анализ, используемый для получения информации от атомной структуры изучаемого вещества.

Контрольные вопросы

1. Назовите атомные спектральные методы анализа и их основные принципы.
2. Перечислите основные источники возбуждения атомов, используемые в спектральных методах анализа вещества.
3. Основные принципы масс-спектропии. Основные типы масс-анализаторов и принцип их работы.
4. Характеристическое излучение и закон Мозли.
5. Источники первичного излучения в флуоресцентном анализе. Методы детектирования характеристического излучения.
6. Задачи и возможности рентгеноструктурного анализа.

Заключение

Учебное пособие «Основы физического материаловедения» является одним из выпусков серии «Методы экспериментальной физики конденсированного состояния». Данное пособие предназначено для студентов бакалавриата, магистратуры и аспирантуры в области фундаментального и прикладного материаловедения, обучающихся по направлениям «Электроника и наноэлектроника» и «Физика».

Первая часть учебного пособия содержит учебный материал по разделам «Химические связи, строение атомов и периодический закон Д. И. Менделеева», «Основные свойства диэлектриков, полупроводников и металлов» и «Физические методы анализа вещества».

Во второй части будут рассмотрены основные определения термодинамики фазовых равновесий, принципы построения фазовых диаграмм и их разновидности. Значительный объем второй части посвящен обсуждению влияния химического и фазового состава, атомной структуры и структурных несовершенств на свойства материалов, а также рассмотрены основные методы выращивания монокристаллов.

Данный материал лег в основу лекционного курса «Физическая химия материалов и компонентов электронной техники» для студентов физического факультета ИГУ.

Рекомендуемая литература

1. *Горелик С. С.* Материаловедение полупроводников и диэлектриков : учеб. для вузов / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский. – М. : МИСИС, 2003. – 480 с.
2. *Зайдель А. Н.* Основы спектрального анализа / А. Н. Зайдель. – М. : Наука, 1965. – 380 с.
3. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела : учеб. руководство : пер. с англ. / Ч. Киттель. – М. : Наука, 1978. – 792 с.
4. Нанотехнологии в полупроводниковой электронике / отв. Ред. А. Л. Асеев; Рос. акад. наук, Ин-т физ. полупроводников. – Новосибирск : Издательство СО РАН, 2007. – 368 с.
5. *Прайс В.* Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия / В. Прайс. – М. : Мир, 1976. – 358 с.
6. *Пупышев А. А.* Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов / А. А. Пупышев, В. Т. Суриков. – Екатеринбург : УрО РАН, 2006. – 275 с.
7. Материаловедение : учеб. пособие / М. А. Смирнов, К. Ю. Окишев, Х. М. Ибрагимов, Ю. Д. Корягин – Челябинск : Изд. ЮУрГУ, 2005. – Ч. 1. – 139 с.
8. *Славин У.* Атомно-абсорбционная спектроскопия / У. Славин. – Л. : Химия, 1971. – 295 с.
9. Спектральный анализ чистых веществ / под ред. Х. И. Зильберштейна. – Л. : Химия, 1971. – 416 с.
10. Спектроскопические методы определения следов элементов / под ред. Дж. Вайнфорднера. – М. : Мир, 1979. – 496 с.
11. *Тарасов В. В.* Материаловедение. Технология конструкционных материалов : учеб. пособие для вузов / В. В. Тарасов, В. А. Килин. – Владивосток : Мор. гос. ун-т, 2009. – 140 с.
12. *Томпсон М.* Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно связанной плазмой / М. Томпсон, Д. Н. Уолш. – М. : Недра, 1988. – 288 с.
13. *Трушин Ю. В.* Физическое материаловедение / Ю. В. Трушин. – СПб. : Наука, 2000. – 286 с.
14. *Уэрт Ч.* Физика твердого тела : науч. изд. : пер. с англ. / Ч. Уэрт, Р. Томсон. – М. : Мир, 1969. – 558 с.

15. *Фахльман Б.* Химия новых материалов и нанотехнологии : учеб. пособие : пер. с англ. / Б. Фахльман – Долгопрудный : Издат. дом «Интеллект», 2011. – 464 с. : цв. вкл.
16. Физическое материаловедение : учеб. для вузов : в 6 т. / под общ. ред. Б. А. Калина. – М. : МИФИ, 2007. – Т. 1. – 636 с.
17. *Харрисон У.* Теория твердого тела : науч. изд. : пер. с англ. / У. Харрисон. – М. : Мир, 1972. – 616 с.
18. *Хавезов И.* Атомно-абсорбционный анализ : пер. с болг. И. Хавезов, Д. Цалев. – Л. : Химия, Ленингр. отд-ние, 1983. – 144 с.
19. *Львов Б. В.* Атомно-абсорбционный спектральный анализ / Б. В. Львов. – М. : Наука, 1966. – 392 с.
20. *Callister W. D.* Materials science and engineering: an introduction / William D. Callister, Jr. – 7th ed. – John Wiley & Sons, 2007. – 122 p.
21. *Green A. M.* Silicon solar cells. Advanced Principles and Practice / Martin A. Green. – University of New South Wales, Sydney, 1995. – 366 p.
22. *Hayes W.* Defects and defect processes in nonmetallic solids / W. Hayes, A. M. Stoneham. – John Wiley & Sons, 1985. – 287 p.

Учебное издание

Шалаев Алексей Александрович

ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

В двух частях
Часть 1

ISBN 978-5-9624-0883-5
ISBN 978-5-9624-0931-3 (ч. 1)

Редактор *Э. А. Невзорова*

Темплан 2013. Поз. 182
Подписано в печать 25.12.2013. Формат 60×84 1/16.
Уч.-изд. л. 7,1. Усл.-печ. л. 9,8. Тираж 100 экз. Заказ 147

Издательство ИГУ
664003, Иркутск, бул. Гагарина, 36