Передмова

«Фізика твердого тіла» є одним з провідних навчальних курсів для бакалаврів електроніки. Взагалі сучасна фізика твердого тіла охоплює дуже широке коло питань, але в даному навчальному посібнику описуються, головним чином, ***електрофізичні*** *властивості металів, напівпровідників діелектриків та магнетиків*, що у першу чергу необхідно для фахівців з електроніки. Спеціалізації в галузі електроніки відрізняються різноманітним набором сучасних науково-технічних проблем, але всі вони завершуються втіленням розробок у реальні прилади, які засновані на фізичних властивостей тих або інших твердих тіл (у тому числі прилади, реалізовані на основі нанотехнологій).

Електроніка – галузь науки і техніки, у якій досліджуються електронні явища в речовинах (головним чином – твердотільних), і на основі результатів цих досліджень розроблюються методи створення електронних приладів, електронних схем і систем. Можна також визначити електроніку як науку про взаємодію електронів з електромагнітними полями і як науку про методи створення електронних матеріалів, приладів і пристроїв, у яких ця взаємодія використовується для перетворення електромагнітної енергії, в основному, для передачі, обробки і збереження інформації.

Теоретичні задачі електроніки – це дослідження взаємодії електронів як з макроскопічними полями у робочому просторі електронного приладу, так і взаємодії електронів з мікроскопічними полями іонів, атомів, молекул або кристалічної ґратки. Практичні задачі електроніки зводяться до розробки електронних приладів і пристроїв, що виконують різні функції в системах перетворення і передачі інформації, у системах керування, в обчислювальній техніці, а також в енергетичних пристроях.

Таким чином, фізика твердого тіла має велике значення для фахівців з електроніки. Однак для навчання студентів предмету «фізика твердого тіла» (ФТТ) бракує підручників, виданих в Україні; особливо це стосується технічних університетів. Для *фізичних факультетів* загальних університетів України навчальні посібники з фізики твердого тіла існують (наприклад, навчальний посібник з ФТТ, 1985 р., авторів М.В. Курика і В.М. Чмотя та навчальний посібник з ФТТ, 2003 р., автора І.М. Болести). Але ці корисні книги мають суто академічну направленість, і їх тому зміст значно відрізняється від

програми з фізики твердого тіла для електронних спеціальностей *технічних університетів*.

Існуючі у світовій літературі монографії і підручники з фізики твердого тіла здебільшого видані англійською мовою. Численні посібники з фізики твердого тіла, що були перекладені російською мовою у 1970 – 1990 рр., теж у своїй більшості призначені для фізичних факультетів університетів. Однак англомовна література в Україні практично недоступна для студентів, а видані у Росії книги натепер стали рідкістю, що утрудняє самостійну роботу студентів. Треба також зазначити, що у даний час не тільки навчальна, але і монографічна література не встигає за бурхливим розвитком матеріалознавства – *прикладною* фізикою твердого тіла. Це стосується багатьох областей знань і технологій – від конструкційних матеріалів до електроніки і біології. Особливо швидко розвиваються нанофізика і нанотехнології: зрозуміло, що про них немає й згадки у книжках з фізики твердого тіла, виданих 20 – 40 років тому.

Даний навчальний посібник являє собою курс фізики твердого тіла, написаний згідно програми для фахівців з електроніки для технічних університетів України. Посібник відрізняється тим, що математичні докази у теоріях значно спрощені й найперше виділяються основні поняття про фізичні явища у твердих тілах та їх порівняно прості пояснення. Ця книга відрізняється від традиційних навчальних посібників з фізики твердого тіла своєю спрямованістю: книга у першу чергу орієнтована на підготовку фахівців з електроніки. Більшість розділів навчального посібника присвячені сучасним науково-технічним проблемам електронного матеріалознавства, крім того, надаються найважливіші приклади застосування теоретичних знань до технічних приладів. Такий підхід до викладу матеріалу обумовлений сучасною тенденцією до синтезу і взаємного проникнення знань, які відносяться, на перший погляд, до різних областей науки.

Навчальний посібник значною мірою задовольняє поставлені завдання: майбутній фахівець з електроніки зможе ознайомитися з природою основних фізичних ефектів у металах, діелектриках, напівпровідниках, магнетиках і наноматеріалах, а також з фізичними основами та параметрами конкретних матеріалів, на яких базується сучасна електроніка та приладобудування. У навчальному посібнику використаний науковий автора у дану область, а також сучасна наукова література, представлена, в основному, закордонними (англомовними) джерелами.

Вступ

До твердих тіл відносяться перш за все кристали, а також полікристали і кераміка, стекла, композити, аморфні речовини та деякі речовини, компактовані з нанокристалічних структур.

Кристали характеризуються майже ідеальною впорядкованістю внутрішньої будови. Тому кристали можна описувати тривимірною (3*D*) періодичною просторовою структурою. Характерним для кристалів є трансляційне впорядкування – елементарна комірка з кількох атомів ніби то «нескінченно» транслюється в усіх напрямках, створюючи регулярну кристалічну решітку. Зовнішнє кристали бувають обмежені плоскими поверхнями – гранями, які сходяться під *строго визначеними кутами*. Хоча кристал може й не мати форми багатогранника, проте він має характерні властивості, що різко відрізняють строго впорядкований кристалічний стан від невпорядкованого аморфного чи склоподібного стану. Кристали характеризуються визначеною симетрією фізичних властивостей, яка відповідає симетрії внутрішньою структури. Та чи інша симетрія зумовлює також анізотропію багатьох фізичних характеристик монокристалу, особливо його електричних, теплових, механічних (а іноді й магнітних) параметрів.

Полікристали складаються з великої кількості невеликих кристаликів (кристалітів). Макроскопічна структура полікристалів зовнішнє здається невпорядкованою, але мікроскопічні складові цієї структури (кристаліти або блоки) являють собою малі кристалики з певно вираженою мікроскопічною структурою і такими ж властивостями, що й великий монокристал.

Склоподібний та *аморфний* стани твердих тіл характеризуються відсутністю далекої (трансляційної) симетрії. Ці тіла характеризуються не далеким порядком у розміщенні атомів (як кристали) але *ближнім впорядкуванням*. Поблизу декількох сусідніх атомів структура скла здається впорядкованою і можна визначити певне координаційне число, що характеризує кількість ближніх сусідів. Однак для віддалених атомів скла взаємна кореляція в їхньому розташуванні порушується. В цьому випадку для склоподібного стану впорядкованість дещо більша, ніж у аморфному стані, тобто координаційне число більше для скла, ніж в аморфному стані.

Інші впорядковані системи теж можуть мати велике значення для практичного використання твердих речовин в електроніці. Це стосується, перш

за все, таких двовимірних (2*D*) систем, як плівки. Для 2*D* систем строго впорядкована структура можлива тільки в площині. Якщо ж така планарна система багаторазово повторюється в напівпровідниковому кристалі (створюючи надструктуру), то її електронні властивості можуть характеризувати так звану «квантову яму», яка має відношення до 2*D* наноструктур. Відповідно, до 1*D* наноструктур належать лінійні (дротоподібні) системи, в яких трансляційне впорядкування спостерігається лише вздовж одного напряму («квантові нитки»). До таких систем відносять, зокрема, поруватий кремній. Відомі також системи, в яких розміри вздовж усіх трьох напрямів є співмірними з відстанню між атомами. Такі нульвимірні (0*D*) системи можуть бути «квантовими точками», в яких впорядковані лише 10 – 10^3 атомів.

Фізика твердого тіла і нанофізика, тобто ***фізика конденсованих середовищ***, у технічному вузі є завершальною частиною курсу *фізики* і використовує знання, отримані студентами у попередніх розділах фізики. Місце фізики твердого тіла серед класичної механіки, квантової механіки і інших розділів фізики ілюструється на рис. В.1. Фізика твердого тіла знаходиться, в основному, у межах класичної і квантової механіки.



Рис. В.1. Схематичне зображення зв'язку різних областей фізики

З рисунку видно, що класична фізика – це область малих швидкостей υ (у порівнянні зі швидкістю світла *c*), а також малих відносин сталої Планка $\hbar$ до *дії* частинки *S*. Стала Планка за фізичною розмірністю означає: «момент кількості руху», що дорівнює добутку «енергія × час = довжина × імпульс». Дією *S* характеризується рух частки, якщо перемножити шлях, що проходить

частка, на її імпульс. Тому розмірність S виявляється такою же, як і розмірність постійної Планка h, і тому обидві шкали на рис. В.1 безрозмірні.

Фізика конденсованих середовищ (зокрема, фізика твердого тіла) базується не стільки на класичній механіці, скільки на основних методах і представленнях квантової механіки, рис. В.1. Релятивістська механіка Ейнштейна у фізиці конденсованих середовищ не використовується, але деякі положення релятивістської квантової механіки важливі для розуміння природи *магнетизму* в атомах, тонких плівках і нанорозмірних структурах.

Фізика твердого тіла досліджує природу утворення твердих тіл, їх структуру (атомну й енергетичну) та основні фізичні властивості – електромагнітні, оптичні, теплові, механічні та ін. – які зумовлюють широке використання твердих тіл в електроніці, приладобудуванні, електротехніці та машинобудуванні.

Фізика твердого тіла вивчає досить складні просторові решітки, що складаються з мікроскопічних частинок – атомів, іонів або молекул. При цьому сили, що діють між цими частинками, мають здебільшого електростатичне походження. І хоча атом як частинка є нейтральним, електричні заряди у ньому не містяться в одній точці – вони трохи рознесені. Тому під час утворення твердого тіла, коли атоми наближаються один до одного, різнойменні заряди притягуються, а однойменні – відштовхуються. Сила, що діє між атомами, є різницею сил притягання і відштовхування. Вплив, який чинить один атом на рух електронів в іншому атомі, є таким, що результуюча сила – це завжди сила притягання. Діюче на віддалі притягання атомів (іонів, молекул) є власне причиною утворення й існування твердих тіл. Однак притягання домінує доти, доки атоми не наблизяться один до одного так близько, що майже стикаються. Тоді починає переважати їх відштовхування – ці сили близькодійні. На деякій відстані сила відштовхування стає рівною силі притягання; тоді з декількох атомів або іонів утворюється молекула, а з їх безлічі – тверде тіло.

Для фізики твердого тіла дуже важливо встановити природу сил відштовхування. Оскільки розміри електрона в сто тисяч разів менші від розмірів атома (і настільки ж малий розмір ядра атома), то з погляду класичної механіки виявляється, що атом в основному складається з «порожнечі» – так мало місця займають у ньому власне електрони і ядро. Однак у фізиці твердого тіла (і особливо в її важливому розділі – кристалографії) робиться цілком обґрунтоване припущення про те, що атом (або іон) поводиться так, як якась тверда кулька. Саме тому у фізиці твердого тіла широко застосовують поняття атомного або іонного радіуса (ці дані для атомів та іонів різних хімічних

елементів наведено в таблицях). Тобто кристал можна зобразити у вигляді регулярної решітки правильно пакованих твердих кульок (іонів, атомів або молекул).

Висока «твердість» удаваного порожнім атома-кульки в квантовій механіці пояснюється тим, що зі зближенням атомів зменшується можливий простір для зв'язаних у них електронів і відповідно зменшується невизначеність координати. Згідно із співвідношенням невизначеності (Гейзенберга) це призводить до більшої невизначеності імпульсу, а тим самим – і до зростання величини імпульсу. У підсумку підвищується кінетична енергія руху електронів, а з нею і повна енергія. Саме таке збільшення енергії у разі зближення частинок призводить до їх відштовхування. В результаті енергетично вигідним положенням для атомів виявляється їх певне віддалення один від одного. Таким чином, *сила відштовхування*, що забезпечує рівновагу в структурі твердого тіла, має *квантову природу*.

Тверді тіла – напівпровідники, метали, діелектрики, магнетики, наноматеріали – служать основними матеріалами електроніки. Очевидно, що для електроніки найважливішими властивостями твердих тіл являються їх електричні характеристики, а серед них – питома електропровідність σ. До речі, цей параметр є вельми зручним і для класифікації твердих тіл. Провідність вимірюється в одиницях [См/м] і визначає густину току j [А/м^2], що виникає у речовині під дією електричної напруженості E [В/м] – згідно закону Ома: $j = \sigma E$. У різних твердих тілах температурна залежність провідності $\sigma(T)$ суттєво відрізняється, рис. В.1.

Для діелектриків і металів залежності $\sigma(T)$ протилежні: у той час як у діелектриках величина σ зростає з температурою по експоненціальному закону (оскільки тепловий рух генерує нові носії заряду), у металах σ змінюється приблизно як T^{-1} через розсіювання носіїв заряду на теплових коливаннях кристалічної решітки. Тому за низьких температур провідність металів значно зростає, прямуючи (у випадку надпровідності) у нескінченність. У діелектриках, навпроти, за низьких температур значення σ наближається до нуля, тому що під час відсутності теплового руху і радіаційних впливів вільні носії заряду не генеруються. Завдяки дуже малій електропровідності (у разі нормальної температурі $T \approx 300$ К звичайно $\sigma < 10^{-10}$ См/м) діелектрики часто називають електричними ізоляторами.

У відношенні до залежності $\sigma(T)$ якісно різняться лише метали і діелектрики, рис. В.2; напівпровідники подібні до діелектриків, але відрізняються від них значно більшою величиною електропровідності. Якщо

абсолютна температура підвищена, то розподіл кристалів на напівпровідники і ізолятори стає менш чітким (і в тих, і в інших легко активуються вільні носії заряду – електрони).

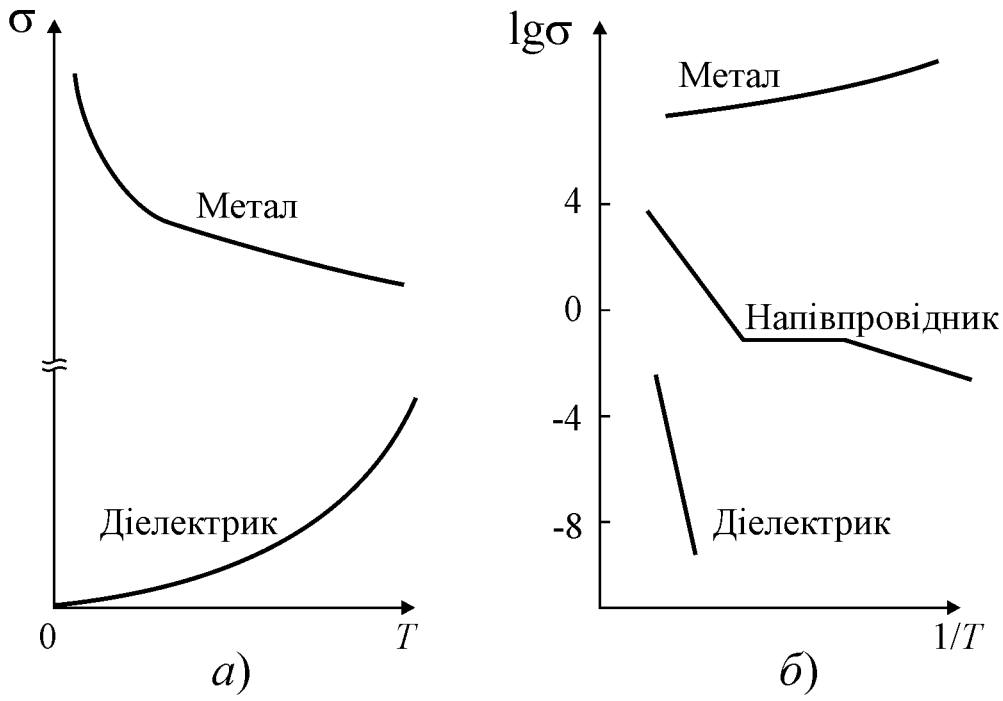


Рис. В2. Температурна залежність провідності твердих тіл: *а* – звичайний масштаб, *б* – логарифмічний масштаб для σ і обернена температура

Різноманітні властивості твердих тіл пов'язані як з природою хімічного зв’язку в них, так і з енергетичним спектром**.** Вивчення атомної будови та енергетичного спектра кристалічних та некристалічних тіл є фундаментальними проблемами фізики твердого тіла, оскільки її розв'язання забезпечує свідомий пошук матеріалів з керованими, наперед заданими властивостями.

Відмітною ознакою твердих тіл є впорядкованість структури, тобто чітка кореляція положень сусідніх атомів. Цей порядок може бути обмежений ближнім порядком, який поширюється на більше або менше оточення даного атома. В аморфних тілах ближній порядок значно зменшується зі збільшенням відстані, іноді він може обмежуватися мікрокристалітами, що невпорядковано примикають один до одного. Однак переважне число твердих тіл має далекий порядок, тобто має кристалічну решітку, яка поширюються на великі області. Велика різноманітність геометричних структур і можливих просторових зв'язків у решітках приводить до великого числа різних явищ у твердих тілах.

Кожен реальний кристал завжди має відхилення від ідеальної геометричної структури. Крім того, кожне тіло має кінцеві розміри; таким

чином, кристал завжди обмежений або зовнішніми поверхнями, або внутрішніми поверхнями розділу. Це твердження тривіальне, однак воно істотно для багатьох фізичних явищ. Не можна також цілком зневажити порушеннями в об’ємі реального кристала, включенням сторонніх атомів в основні ґратки, домішками, локальними порушеннями періодичності ґратки.

Тепловий рух атомів у кристалічних решітках також призводить до відхилення від строгої періодичності. Власне кажучи, періодичні решітки утворені не самими атомами, а їх положеннями рівноваги, у яких вони знаходились би за температури абсолютного нуля, тобто в основному стані кристала. Кожне відхилення від основного стану веде до порушення порядку. Однак за нормальних температур ці відхилення настільки малі, що саме порядок у решітках визначає властивості кристала.

Вивчення властивостей твердого тіла, у першому наближенні, зводиться до двох комплексних задач:

1. Визначення основного стану того або іншого твердого тіла і причин його стабільності (з'ясування природи сил, що утримують атоми у решітках).

2. Поводження твердого тіла під дією зовнішніх впливів (тобто пояснення і очікування тих чи інших фізичних властивостей твердих тіл – електричних, теплових, механічних і та ін.)

Перший комплекс питань характеризується такими поняттями, як кристалічна структура, хімічні зв'язки, сили зчеплення, енергія зв'язку. Але вирішення цих питань тільки на перший погляд здається незалежним від відповіді на питання про поводження твердого тіла під впливом зовнішніх впливів. Насправді, рішення першої задачі може бути отримано тільки за допомогою рішення другої задачі, оскільки кожен експеримент означає вплив, тобто збурювання основного стану. Висновки щодо властивостей твердого тіла в основному стані можуть бути зроблені тільки після дослідження впливу на нього прикладеного електричного поля, градієнта температур, опромінення світлом і т.д.

Явища, що представляють першочерговий інтерес, визначаються існуючими можливостями впливу. Можливості ці наступні:

– *Електричні поля***.** Досліджується перенос зарядів, тобто електричні струми. Саме ці дослідження дають феноменологічний поділ твердих тіл на метали, напівпровідники і діелектрики. Механізм переносу електричного заряду в електричному полі (електропровідності) дозволяє розділити електронні й іонні характери електропровідності. В електричних полях у твердих тілах досліджується також механізм розділення електричного заряду –

поляризація, що може бути електронною, іонною та дипольною.

– *Магнітні поля*. Різні результати впливу магнітного поля на тверді тіла, у залежності від їх хімічного складу і структури, приводять до явищ діамагнетизму, парамагнетизму, феромагнетизму і антиферомагнетизму (а також їх комбінації – феримагнетизму). Широко використовуваним методом є додаткове включення магнітного поля під час дослідження явищ переносу в електричних полях. Цей додатковий параметр багаторазово збільшує число виникаючих ефектів і дозволяє одержати значну інформацію про властивості твердого тіла.

– *Температурний градієнт*, під дією якого теплова енергія переноситься від більш гарячих до більш холодних ділянок твердого тіла. Разом із теплотою можливий також і перенос електричних зарядів. Перенос енергії описується різними механізмами, так само як і перенос заряду.

– *Опромінення світлом*. Поглинання, відбиття і розсіювання світла дають важливу інформацію про взаємодію електромагнітних хвиль із твердими тілами.

– *Опромінення електронами,* позитронами, нейтронами й іншими корпускулярними частинками використовуються як зонди для дослідження властивостей твердих тел.

– *Дозоване внесення порушень* у кристалічну решітку, що дає можливість отримати важливу інформацію про кристал завдяки внесенню у нього сторонніх атомів, утворенню у кристалі вакантних місць, атомних заміщень у ґратках і т.д.

Теоретичний опис усіх зазначених явищ за допомогою єдиної моделі неможливий. Для цього багаточастинкова система твердого тіла занадто складна. Тому доводиться застосовувати наближення. Для розгляду окремих питань використовуються спрощені моделі, що підходять до даної проблеми. Метою різних теорій твердого тіла повинне бути, однак, приведення різноманітних сторін теоретичного опису явищ до єдиної концепції.

Такою концепцією є представлення про *квазічастинки* – елементарні збудження у твердому тілі. Справа у тому, що навіть у разі дуже слабкого збудження у твердих тілах введена енергія в більшості випадків не сприймається лише одною частинкою в кристалі (незалежно від всіх інших). Між усіма частинками в кристалі (атомами, іонами й електронами) існує сильна взаємодія, і тому енергія, передана одній частинці, дуже швидко розподіляється між іншими частинками. Концепцію квазічастинок – різних *підсистем збудження* у твердому тілі – можна вважати основним принципом для вивчення

фізики твердого тіла.

Таким чином, об'єктом дослідження є тверде тіло у збудженому стані. Енергія збудження може бути тепловою енергією, яка може вводитися ззовні або з'являтися під час зовнішнього порушення кристалічної решітки. Енергія теплового збудження може бути передана різним підсистемам твердого тіла. Наприклад, вона може бути передана валентним електронам або іонним залишкам, вона може проявитися як кінетична енергія коливання іонів кристалічної решітки або як енергія зв'язаної системи спінів у феромагнетику. Збуджений стан, що лежить енергетично близько до основного стану, описується як збудження порівняно невеликого числа *незалежних осциляторів*. Саме такий спосіб використовується у динаміці решітки твердого тіла для опису малих коливань іонів решітки навколо їхніх положень рівноваги. Складний колективний коливальний стан розкладається на незалежні нормальні коливання. Ці нормальні коливання квантуються. Відповідні кванти називаються *фононами,* і вони являють собою приклад елементарних порушень. Вони багато у чому відповідають уявленню про елементарні збудженням кванти електромагнітного поля – *фотони*.

Другий приклад сильного спрощення формального опису колективної взаємодії в багаточастинковій системі під час колективного збудження полягає у наступному. Вводиться представлення про рух заряджених частинок як «газу» однойменно заряджених частинок. Очевидно, що кожна частинка повинна відштовхувати інші аналогічні частинки із свого оточення. Формально це може бути описано картиною, у якій немає взаємодії між частинками, але частинка, що спостерігається, супроводжується «хмаркою» заряду протилежного знака, що частково компенсує заряд даної частинки. Таким чином *взаємодія*, тобто вплив інших часток на рух даної частинки, замінюється інерцією зарядженої хмарки, яку частинка повинна «тягти за собою» під час свого руху. Тобто система взаємодіючих частинок замінена системою частинок невзаємодіючих, однак динамічні властивості нової *квазічастинки* змінилися. Такі квазічастинки також являють собою приклад елементарних збуджень (полярон, екситон, куперівські пари електронів, тощо).

У твердих тілах існує багато можливостей досліджувати елементарні збудження. Поряд з фононами – квантами коливань кристалічної решітки – існують колективні збудження електронів у металах, що називаються *плазмонами*. Таким же чином спінова система атомів магнітних решіток описуються спіновими хвилями з відповідними квантами – *магнонами*. Також елементарними електронними збудженнями в діелектриках є полярони, а в

напівпровідниках – екситони.

Визначення квазічастинки може бути різним. Якщо описувати електрони, то необхідно враховувати, що під час свого руху через кристал вони випробують різні взаємодії. Тому електрони можуть бути описаннами у якості різних квазічастинок – у залежності від характеру взаємодії, що враховується, або у залежності від прийнятого наближення. Електрони можуть поводитися як вільні електрони, або як полярони (екрановані електрони), або як екситони (зв'язані локальні порушення), або як куперівські пари і та ін.

До елементарних збуджень можуть бути віднесені також збудження кристалічної ґратки, наприклад, такі порушення, як локалізовані домішкові атоми або вакансії у кристалічних решітках (вони можуть представляти аналогію з елементарними порушеннями). Елементарні збудження у першому наближенні вважаються такими, що не взаємодіють. У наступному наближенні повинна бути врахована їхня взаємодія. Проте, і в цьому випадку залишається застосовним уявлення про елементарні збудження: замість сильної взаємодії взаємодія вважається слабкою, і тому може бути врахована методами теорії збурювань.

Навіть у тому випадку, коли можливо цілком зневажити взаємодією елементарних збуджень одного типу, питання про взаємодію між різними типами елементарних порушень залишається найважливішою проблемою. Тільки у разі такого підходу цілком виявляється різноманіття явищ у твердому тілі. Вже саме встановлення рівноваги в твердому тілі вимагає взаємодії його частинок, тобто обміну енергією між різними системами елементарних збуджень.

Концепція елементарних збуджень повинна застосовуватися тільки для слабких відхилень від основного стану. Якщо ж число колективних збуджень і квазічастинок стає досить великим і зв'язок між ними стає занадто сильним, то описана теоретична картина ускладнюється великим числом деталей, і концепція квазічастинок перестає бути дієвою.

У ***першому розділі*** даного підручника подано загальні зведення про структуру і симетрію твердих тіл. У порівнянні з іншими посібниками новим є включення до цього розділу особливостей симетрії композиційних матеріалів та симетрії наноматеріалів.

У ***другому розділі*** розглядаються основні механічні та теплові властивості твердих тіл. Серед механічних властивостей особливо виділяються пружні характеристики – як статичні, так і динамічні: пружні об’ємні та поверхневі хвилі, що використовуються акусто- та оптоелектронікою. Серед теплових

властивостей розглядається теплоємність, теплопровідність та термічне розширення.

Третій розділ присвячений концепції квазічастинок. Коротко розглянуті основи класичної і квантової статистики (поняття ферміонів і бозонів), а також основні властивості фотонів, фононів, магнонів і електронів (як в атомах, так і кристалах). Подано основну ідеологію зонної теорії.

Четвертий розділ присвячений основним властивостям металів. На основі сучасних представлень розглядаються основні фізичні властивості різних твердих провідників, переважно металів і їхніх сплавів – найважливіших провідникових матеріалів, застосовуваних в електротехніці, електроніці і приладобудуванні. Досліджено механізми електропровідності, теплопровідності, термоелектрорушійної сили і термічного розширення провідників. Багато уваги приділяється особливим явищам – «важким ферміонам» у металах, кріопровідності, надпровідності, тощо. Розглянуті класична та зонна теорія електронів у металах, квантовий розподіл в електронному газі, вплив магнітного поля та поверхня Фермі. Багато уваги приділяється механізмам переносу електричного заряду і теплоти в металах, досліджені також рухливість носіїв зарядові, ефект Холла, магнітоопір, час і довжина вільного пробігу електронів у металах і ін. Розглянуті особливості магнітних властивостей металів, одержаних за нанотехнологіями.

П'ятий розділ присвячений одній із складних проблем фізики твердого тіла – магнетизму. В традиційному стилі розглядаються неупорядковані і слабоупорядковані магнетики і, у зв'язку цим, коротко викладені фізичні основи «слабкого магнетизму» – діамагнетизму і парамагнетизму. Включені також сучасні дані про особливий діамагнетизм у фулеренах і напівметалах, а також про особливості парамагнетизму в сполуках рідкоземельних елементів. Розглянуті фізичні основи найбільш важливих для технічних застосувань «сильних магнетиків» – магнітно-впорядковані структури феромагнетиків і феримагнетиків. Крім традиційного викладу фізики магнетизму обговорюються сучасні досягнення в області магнітострикції і термострикції, недавно відкритий гігантський магнітокалорічний ефект у сполуках рідкоземельних елементів і та ін. Значна увага приділяється сучасним науково-технічним досягненням в області магнітних ефектів і матеріалів, що поки не знаходило відображення у навчальній літературі. Це стосується й нових ефектів у магнітних напівпровідниках і в магнітооптиці, але в основному – властивостей наноструктурних магнітних матеріалів (магнітні стекла, суперпарамагнетизм, гігантські ефекти, суперсильні коерцитивні поля і т.п.).

У ***шостому розділі*** подано основи сучасної фізики кристалічних діелектриків. Розглядаються визначальні особливості діелектриків, описуються механізми електричної поляризації та взаємодія кристалів з електромагнітними хвилями. Вивчаються механізми переносу електричного заряду в діелектриках, особливості діелектричних втрат та механізми електричного пробою.

У ***сьомому розділі*** розглядаються так звані активні діелектрики – п'єзоелектрики, піроелектрики, електрети та сегнетоелектрики – саме тому, що вони знаходять широке застосування в сучасній електроніці і мають великі перспективи у майбутній техніці.

Розділ восьмий, де розглядаються основні властивості та особливості напівпровідників, можна вважати центральним розділом для фахівців з електроніки. Наведена елементарна зонна теорія напівпровідників, пояснені кінетичні процеси і оптичні явища у напівпровідниках. Описана поведінка напівпровідників у магнітних полях.

Дев'ятий розділ присвячений фазовим переходам. На основі теорії Ландау розглядаються фазові переходи першого та другого роду як у кристалах, так і у рідинних кристалах. Пояснюється фізичне значення уведеному Ландау параметру порядку для магнітних, сегнетоелектричних, сегнетоеластичних, рідинно-кристалічних, надпровідних та інших фазових переходів. Більш детально розглянуто фазові переходи типу метал-діелектрик, метал-надпровідник, параелектрик-сегнетоелектрик і інші переходи, де критично змінюються саме електрофізичні параметри – електропровідність, діелектрична або магнітна проникність, оптичні та інші властивості речовини, зовнішнє керування якими широко використовується в сучасних електронних приладах.

1. Структура і симетрія твердих тіл

1.1. Природа зв’язків атомів у твердих тілах

Створення з атомів кристалічних, аморфних та інших речовин супроводжується зменшенням енергії у порівнянні з не взаємодіючими атомами. При цьому мінімальний енергії відповідає певне розташування атомів один щодо одного, якому відповідає істотний перерозподіл електронної густини. Згідно електронній теорії валентності, міжатомний зв'язок виникає за рахунок перерозподілу електронів валентних орбіталей, у результаті чого виникає стійка електронна конфігурація благородного газу (октет) за рахунок утворення іонів або виникає утворення спільних для атомів електронних пар.

Будь-які зв’язки атомів, молекул або іонів здійснюються за допомогою *електричної взаємодії.* На порівняно великій відстані між частинками домінують електричні сили притягання, а на малій відстані – різко зростає відштовхування між частинками. Баланс між далекодіючим притяганням та короткодіючим відштовхуванням зумовлює основні властивості тих чи інших твердих речовин. Зв'язок, який виникає між атомами внаслідок просторової перебудови їхніх валентних електронних оболонок і зумовлений взаємодією валентних електронів, називається ***хімічним зв’язком*.**

Інакше кажучи, хімічний зв'язок – це явище взаємодії атомів, що обумовлене перекриванням електронних хмар частинок, яке *супроводжується зменшенням повної енергії системи*.

Хімічний зв'язок характеризується енергією і довжиною. Мірою міцності зв'язку служить енергія, що витрачається на руйнування зв'язку, або виграш в енергії при утворенні сполуки з окремих атомів. Енергія хімічного зв'язку дорівнює роботі, яку необхідно затратити, щоб розділити частинки, які зв'язуються, і видалити їх одну від одної на нескінченну відстань.

В основі класифікації твердих тіл на метали, діелектрики та напівпровідники лежить *просторовий розподіл валентних електронів*. Ілюстрацією може служити рис. 1.1, де на одній схемі сполучені зображення хвильових функцій зайнятих електронних рівнів в атомарному натрії й атомарному неоні. Таким чином, порівнюється простіший діелектрик (кристал неону) і типовий метал (натрій). Хвильові функції зображені для двох атомів неону і двох атомів натрію; відстань між атомами дорівнює реальній відстані між найближчими сусідами у твердому тілі (3,1 А в неоні, 3,7 А в натрії).

У неоні наявне дуже слабке перекриття 2*s*- і 2*p*-орбіталей, тому неон у

твердому стані повинний бути молекулярним кристалом і діелектриком. У натрії 2*s*- і 2*p*-орбіталі перекриваються значно менше, ніж у неоні, але перекриття 3*s*- хвильових функцій виявляється надзвичайно сильним. Це означає, що енергетичні зони повинні бути широкими, і збільшує імовірність істотного перекриття енергетичних зон електронів. Це призводить у результаті до появи у твердому натрію металічних властивостей, тому що сприяє колективізації валентних електронів у кристалі – металічному стану.

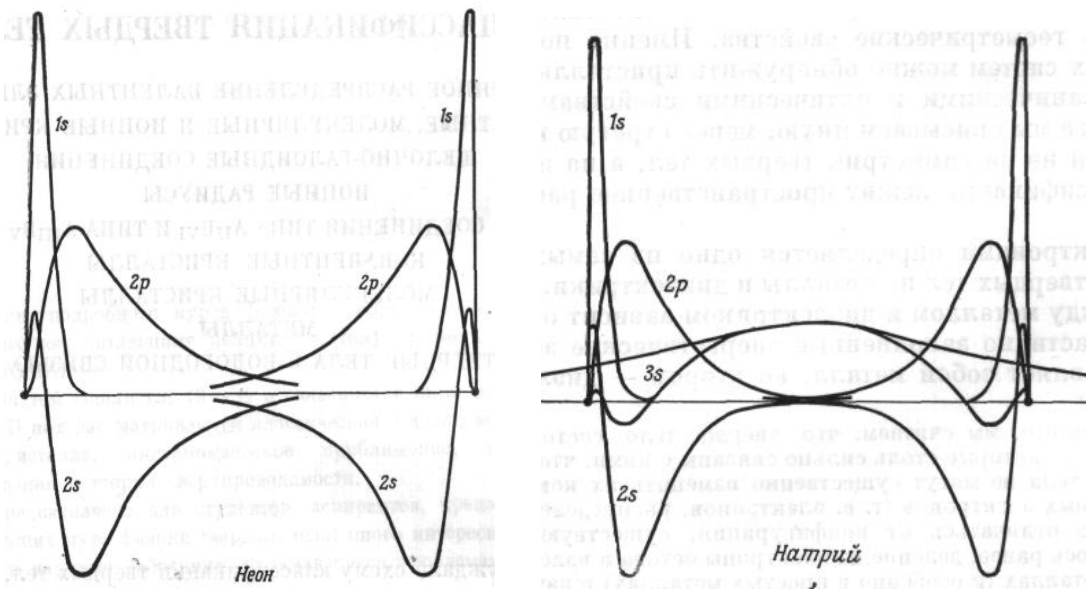


Рис. 1.1. Розраховані радіальні хвильові функції для неону [$1s^2 2s^2 2p^6$] (а) і для натрію $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ (за *Ашкрофтом і Мірміним*)

Молекулярні і металічні зв'язки. Ці зв'язки являють собою повну протилежність. У ***молекулярних*** кристалах електрони можна вважати повністю замкненими у межах своїх молекул, рис. 1.2.

Найбільш характерними прикладами молекулярних кристалів служать тверді інертні гази – неон, аргон, криптон і ксенон. В атомарному стані вони мають цілком заповнені електронні оболонки, причому ця стійка електронна конфігурація перетерплює лише незначні зміни при формуванні твердого тіла.

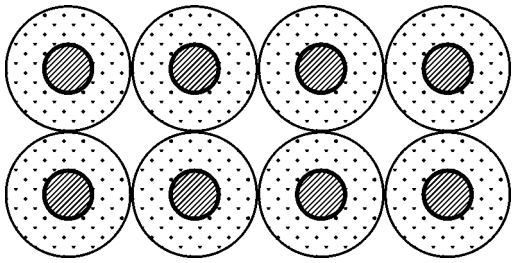


Рис. 1.2. Схематичне двовимірне зображення розподілу електронного заряду в молекулярному кристалі (малі кружки зображують позитивно заряджені ядра, що оточені ділянками, де густина електронної хмари досягає істотних значень)

З погляду зонної структури інертні гази є прикладом твердого тіла з гранично сильним зв'язком електронів у середині атомів: щільність розташування електронів між атомами дуже низка і всі електрони залишаються добре локалізованими поблизу своїх атомів.

Розподіл на класи інших кристалів припускає, що тверде тіло складається:

– з *іонних залишків*, тобто самих ядер і тих електронів, які настільки сильно зв'язані з ними, що інші іони і валентні електрони твердого тіла не можуть істотно змінити їх конфігурацію в порівнянні з атомною;

– з *валентних електронів*, тобто електронів, розподіл яких у твердому тілі може істотно відрізнятися від конфігурації, що існує в ізольованому атомі.

Такий розподіл на електрони іонного залишку і валентних електронів носить умовний характер. Наприклад, у металах в якості валентних звичайно досить розглядати лише електрони провідності, відносячи всі інші електрони до «твердого» іонного залишку.

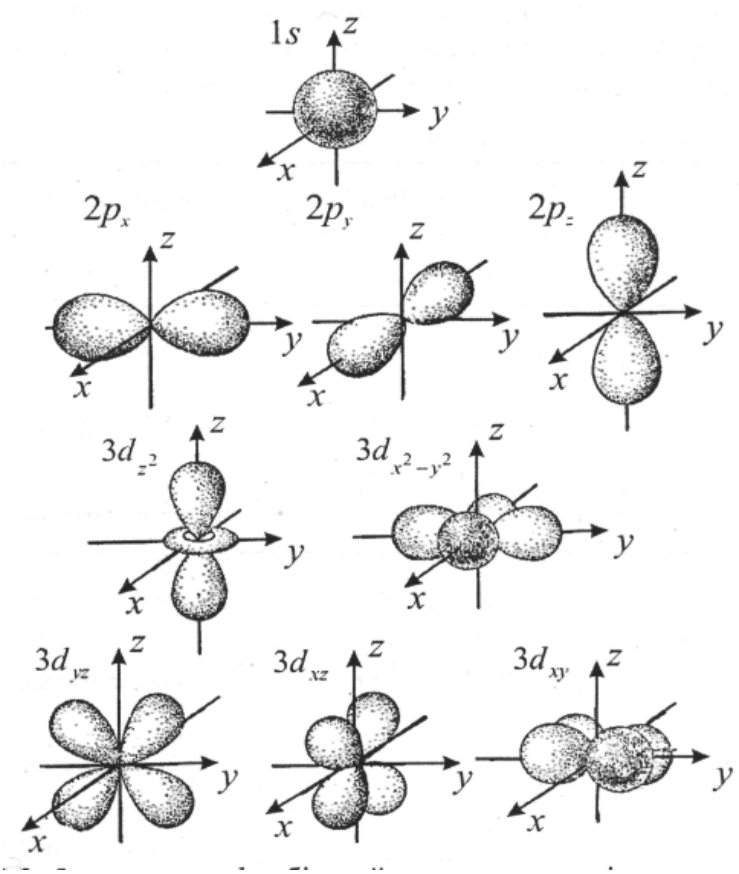


Рис. 1.2. Форми *s*-, *p*- та *d*- орбіталей – кутова залежність квадрата хвильових функцій

Просторовий розподіл електронних орбіталей тих чи інших атомів значно впливає на силу та направленість зв’язків у твердому тілі, утвореному з цих

атомів. На рис. 1.2 схематично показано, як виглядають електронні орбіталі для основних *s*-, *p*- та *d*- станів електронів в атомах.

Лише *s*-орбіталі мають суто сферичну симетрію. Однак вже *p*-орбіталі мають певну спрямованість, і це особливо характерно для *d*-орбіталей, що й вважається однією з причин особливих властивостей перехідних металів. В них електрони *верхніх d*-оболонок можна розглядати як валентні електрони, а не як електрони іонного остову. В рідкоземельних металах та їх сполуках *f*-електрони (їх орбіталі надто складні і на рис. 1.2 не показані) можуть вигравати *подвійну роль* – як «вільних» електронів, та і електронів «атомного остову».

Таким чином, в утворенні хімічних зв'язків основну участь беруть електрони валентних оболонок, тобто вклад валентних електронів в енергію утворення тіла з атомів є набагато більшим, ніж внесок електронів із внутрішніх оболонок.

Металічний зв'язок. Для атомів металу зовнішня електронна орбіта заповнена невеликою кількістю електронів і вони мають малу енергію іонізації. Коли такі атоми зближуються, тобто коли утворюються кристали металів або сплавів, орбіти валентних електронів перекриваються між собою. Внаслідок цього валентні електрони приблизно рівномірно розподіляються в просторі між атомами і описуються загальною хвильовою функцією. Вважається, що в металах утворюється електронний газ; дійсно, рентгенографічні дослідження свідчать про наявність постійної електронної густини у решітці металу, рис. 1.3.

Валентні електрони в металах колективізуються кристалом у цілому, і тому такі кристали являють собою решітку з позитивно заряджених іонів, у якій існує електронний газ. Делокалізація електронів є причиною того, що металевий зв'язок, на відміну від ковалентного, є *ненасиченим* і *неспрямованим*.

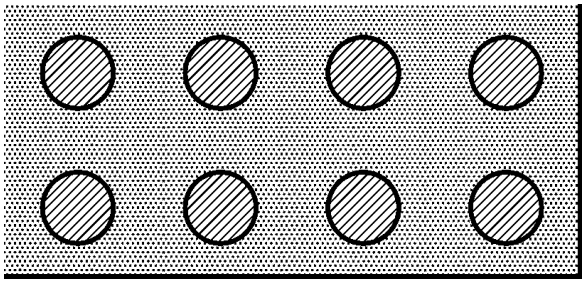


Рис. 1.3. Схематичне двовимірне зображення розподілу електронного заряду в металі (малі кружки зображують позитивно заряджені ядра, них оточують області, де щільність електронів досягає істотних значень)

Метали характеризуються найвищим серед інших кристалів координаційним числом (на рис. 1.4 це число дорівнює 12). Для порівняння слід

зауважити, що в іонних кристалах це число найчастіше дорівнює 6 або 8. В той же час у ковалентних кристалах координаційне число зовсім невелике – воно дорівнює 4 для напівпровідників зі структурою алмазу.

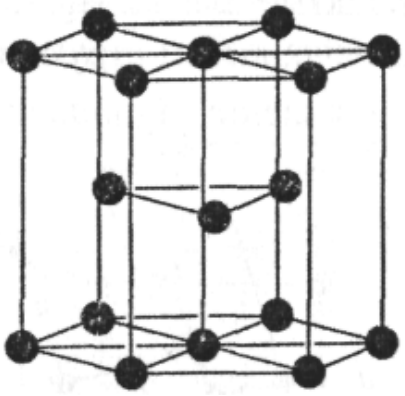


Рис. 1.4. Приклад металічної структури – кожен іон металу оточений 12 сусідніми атомами

На рис. 1.5 схематично зображений розподіл енергії зв’язку, характерний як для основних типів діелектриків, так і для напівпровідників. Між частинками (атомами, молекулами або іонами), що створюють кристал, *на великих відстанях діють сили притягання*: відповідна енергія від’ємна і на рисунку вона характеризується кривими *1*.

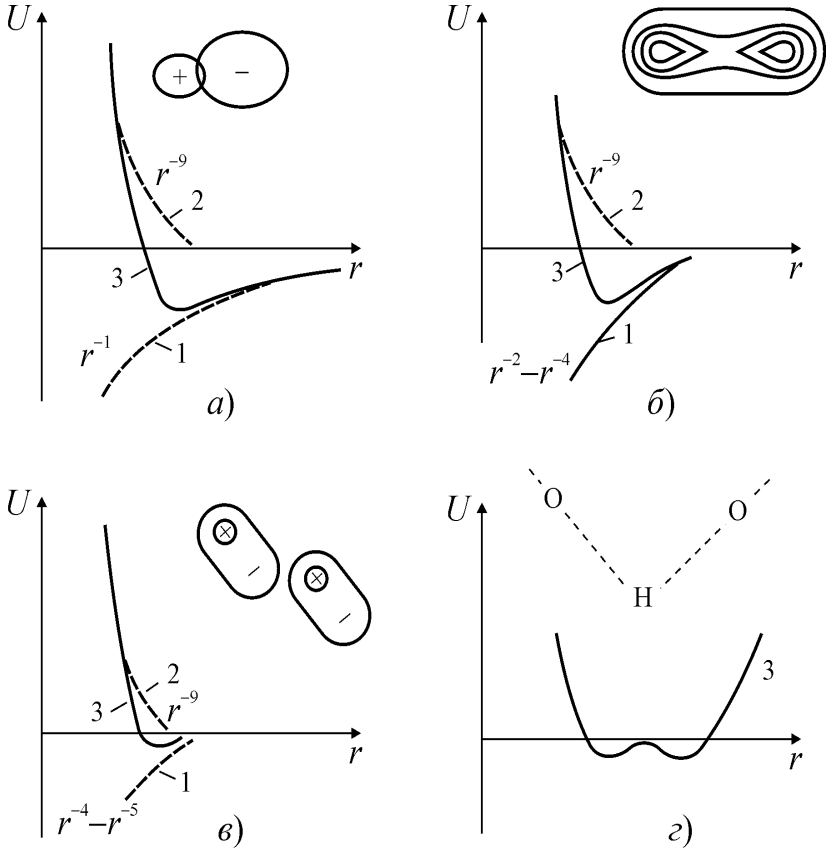


Рис. 1.5. Залежність від відстані між частинками r енергії притягання (1), енергії відштовхування (2) та сумарної енергії взаємодії (3): *а* – іонний зв′язок; *б* – ковалентний зв′язок атомів; *в* – молекулярний (квадрупольний) зв′язок**;** *г* – водневий зв′язок (металічний зв'язок не показано)

На малих відстанях діють більш потужні *сили відштовхування*, їх енергія додатна, а на рисунку вона характеризується кривими *2*. Сумарна потенціальна енергія взаємодії між атомами для основних типів зв'язків на рис. 1.5 описується кривою *3*, що має мінімум, який відповідає стабільній відстані між взаємодіючими частинками.

Сильне *відштовхування* при зближенні атомів чи іонів приблизно моделюється залежністю $r^{-8} - r^{-12}$ і характеризує взаємну непроникність електронних орбіталей у структурі твердого тіла: електронні оболонки сусідніх атомів чи іонів дуже слабо проникають одна в одну. Саме це і дає фізичну основу для моделювання атомів та іонів жорсткими сферами певного радіусу, розмір яких практично не змінюється.

Сили притягання, які зв'язують молекули у твердому тілі, також мають електричну природу, і кристали можна класифікувати саме в залежності від природи сил притягання.

Як слідує з рис. 1.5, основний тип хімічного зв’язку в кристалах діелектриків та напівпровідників може бути *ковалентним, іонним, молекулярним* та *водневим*. *Металічний зв'язок* можна розглядати як граничний випадок ковалентного зв'язку.

Іонні і ковалентні зв'язки. Іонні кристали, такі, як хлорид натрію Na^+Cl^-, являють собою хімічні сполуки, утворені металевим і неметалевим елементами. Сили іонного зв’язку найбільш далекодіючі: енергія притягання дуже повільно змінюється з відстанню ($U \sim r^{-1}$, рис. 1.5, *а*).

Подібно молекулярним кристалам, іонні кристали характеризуються таким розподілом електронного заряду, який є практично повністю локалізованим поблизу іонів, рис. 1.6. Однак, якщо у молекулярних кристалах *всі* електрони залишаються поблизу своїх «батьківських» атомів (рис. 1.3), то в іонних кристалах валентні електрони настільки сильно віддаляються від своїх атомів, що *стають зв'язаними з атомами іншого типу*. Іонний зв'язок, на відміну від металічного, є *насиченим* і *ненапрямленим*.

Дійсно, іонний кристал можна було б розглядати як молекулярний кристал, у якому утворюючими його частинками служать не атоми натрію і хлору, а іони Na^+ і Cl^-. При цьому розподіл заряду в іонах усередині твердого тіла лише незначно відрізняється від того, яким би він був в ізольованих вільних іонах. Оскільки ж, однак, локалізовані об'єкти, що утворюють іонний кристал, являють собою не нейтральні атоми, а заряджені іони, то основну роль відіграють діючі між іонами великі *електростатичні сили*, якими і

визначаються властивості іонних кристалів, що істотно відрізняються від властивостей молекулярних кристалів. У найпростішій моделі іонного кристала всі іони являють собою «взаємно непроникливі заряджені кульки». Таке наближення є найточнішим для іонів із заповненими електронними оболонками.

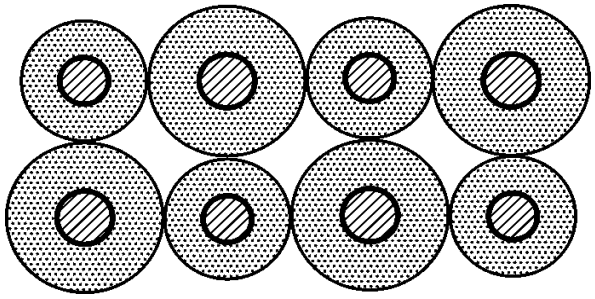


Рис. 1.6. Схематичне двовимірне зображення розподілу електронного заряду в іонному кристалі (малі кружки зображують позитивно заряджені ядра, них оточують області, де щільність електронів досягає істотних значень)

Таким чином, іонний зв'язок виникає між атомами двох видів, одні з яких легко втрачають електрони, утворюючи позитивно заряджені іони – *катіони*, а інші атоми легко придбають електрони, утворюючи, відповідно, негативно заряджені іони – *аніони*. У першому випадку атоми електропозитивні, в другому – електронегативні. Найбільш електропозитивні – це елементи I і II груп періодичної системи, а найбільш електронегативними є елементи VI та VII групи.

Катіони та аніони набирають, як правило, електронну конфігурацію інертних газів, і тому розподіл зарядів у них має сферичну симетрію (рис. 1.6). Два іони з різнойменними зарядами притягуються між собою завдяки кулонівським силам (далекодіюча енергія притягання повільно змінюється з відстанню: $U \sim r^{-1}$ (рис. 1.5, *а*). Енергія відштовхування обернено пропорційна міжатомній відстані в степені (–8...–11) – у залежності від того чи іншого кристала.

У іонному кристалі іони упаковані щільно, тому що кожен із них оточений якомога більшим числом іонів протилежного заряду. Стабілізація структури в іонному твердому тілі найбільша при високих координаційних числах (типово 6, 8, 12). Слід зауважити, що іонні радіуси змінюються із зміною координаційного числа. Значення іонних радіусів можуть бути різними для кожного координаційного числа і тому їх називають *кристалічними радіусами*.

Ковалентні кристали, залежність енергії зв'язку яких від міжатомної

відстані показана на рис. 1.5, *б*, мають, в принципі, таку ж природу зв'язку, як і метали – валентні електрони стають *спільними для атомів*. Сили притягання у разі ковалентного звязку не такі далекодіючі, як у разі іонного зв'язку: енергія притягання атомів змінюється з відстанню як $r^{-2}...r^{-4}$, рис. 1.5, *б*.

Зазвичай ковалентний зв'язок (що інакше зветься – *атомним* або *гомеополярним* зв'язком) утворюється перекриттям (усуспільненням) пари валентних електронів. Забезпечують цей зв'язок електронні хмари, що називаються *загальною* електронною парою. При утворенні ковалентного хімічного зв'язку важливу роль у зменшенні повної енергії грає обмінна взаємодія. Простий приклад ковалентного хімічного зв'язку досліджений квантовою механікою – це молекула водню H_2, у якій обидва електрони узагальнюються і належать одночасно обом атомам.

Характерні властивості ковалентного зв'язку – спрямованість, насичуваність, полярність і поляризованість – визначають хімічні та фізичні властивості сполук. *Спрямованість* зв'язку обумовлена електронною побудовою і геометричною формою орбіталей. Кути між двома зв'язками називають *валентними*. *Насичуваність* зв'язку – це здатність атомів утворювати обмежене число ковалентних зв'язків. Кількість зв'язків, утворених атомом, обмежено числом його зовнішніх атомних орбіталей. *Полярність* зв'язку обумовлена нерівномірним розподілом електронної густини внаслідок відмінностей у електронегативності атомів. Саме за цією ознакою ковалентні зв'язки поділяються на неполярні і полярні. *Поляризованість* зв'язку виражається у зсуві електронів зв'язку під впливом зовнішнього електричного поля. Поляризованість залежить від рухливості електронів.

За механізмом створення можна розрізняти:

– *Неполярний* (простий) *ковалентний* зв'язок, для утворення якого кожен з атомів надає по одному неспарених електронів, але формальні заряди атомів залишаються незмінними, тому що атоми, які утворюють зв'язок, у рівній мірі володіють усуспільненої електронної парою.

– *Полярний ковалентний* зв'язок – якщо атоми різні і ступінь володіння усуспільненої парою електронів визначається різницею в електронегативності атомів. Атом з більшою електронегативністю сильніше притягує до себе пару електронів зв'язку, і його справжній заряд стає негативним. Атом з меншою електронегативністю набуває, відповідно, такий же за величиною позитивний заряд.

– *Донорно-акцепторний* зв'язок, для утворення якого обидва електрони надає один з атомів – донор, а другий з атомів, що бере участь в утворенні

зв'язку, називається акцептором. У створеній парі формальний заряд донора збільшується на одиницю, а формальний заряд акцептора зменшується на одиницю; власна електронна пара одного атома (донора) переходить у спільне користування донора та іншого атома, який надає вільну орбіталь (акцептора). В якості донорів електронних пар зазвичай виступають атоми з великою кількістю електронів, але мають мало неспарених електронів.

– *σ-зв'язок і π-зв'язок* – наближений опис видів ковалентних зв'язків у молекулах різних сполук. σ-зв'язок характеризується тим, що щільність електронної хмари максимальна вздовж осі, що з'єднує ядра атомів. Утворення π-зв'язку здійснюється за рахунок так званого бічного перекриття електронних хмар, а густина електронної хмари максимальна «над» і «під» площиною σ-зв'язку.

На відміну від металів, виникнення ковалентного зв'язку супроводжується таким перерозподілом електронної густини, що її максимум локалізується між взаємодіючими атомами, рис. 1.7. Як і у разі металів, колективізація зовнішніх валентних електронів відбувається і в ковалентному зв'язку, однак характер локалізації електронів інший, ніж у металів.

В ковалентних кристалах (як буде показано далі) відсутні частково заповнені енергетичні зони. Однак ковалентні кристали не мають однорідного розподілу електронної щільності в областях між атомами, як це характерно для простих металів, у яких одноелектронні хвильові функції в цих областях являють собою майже точно плоскі хвилі. В ковалентних кристалах в областях між іонами розподіл електронів локалізується уздовж ряду «кращих напрямків», приводячи до того, що називають *напрямленими хімічними зв'язками*.

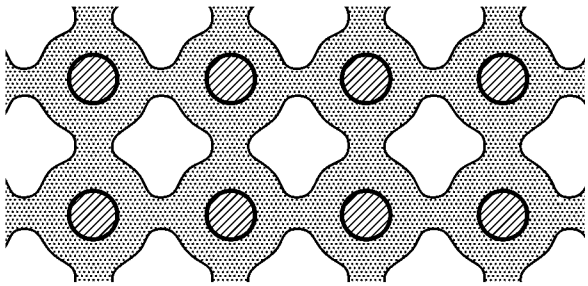


Рис. 1.7. Схематичне двовимірне зображення розподілу електронного заряду в ковалентному кристалі алмазу (малі кружки зображують позитивно заряджені ядра, них оточують області, де щільність електронів досягає істотних значень)

Прикладом ковалентного кристала може служити алмаз. В ньому атоми вуглецю *розміщені не щільно* (координаціонне число дорівнює 4). Тому в алмазі (як і в напівпровідниках такої же структури – германію і кремнію) досить

висока густина електронної хмари у міжвузіллях, причому електрони зосереджені, головним чином, поблизу ліній, що з'єднують кожен іон вуглецю з чотирма його найближчими сусідами. Хоча алмаз і діелектрик, подібне поводження густини заряду в областях між іонами являє собою характерну рису, що відрізняє ковалентні кристали від двох інших типів діелектриків. Ковалентний зв'язок, на відміну від металічного, є *спрямованим*; цей зв'язок типовий для напівпровідників.

Ковалентний зв'язок тим сильніший, чим більше перекриття електронних хмар взаємодіючих атомів. Якщо цей зв'язок утворюється між однаковими атомами, то це *гомеополярний* ковалентний зв'язок, а коли атоми різні — *гетерополярний*. Коли між взаємодіючими атомами узагальнена *одна* електронна пара, то зв'язок *одинарний*, коли дві електронні пари – *подвійний*, а коли три електронні пари – *потрійний*. Відстань між зв'язаними ядрами називається довжиною ковалентного зв'язку. Довжина зв'язку зменшується із зростанням порядку або кратності зв'язку. Так, довжини зв'язку «вуглець – вуглець», залежно від його кратності, такі: С–С дорівнює $1{,}54 \cdot 10^{-1}$ нм, С=С – $1{,}34 \cdot 10^{-1}$ нм, а С≡С – $1{,}20 \cdot 10^{-1}$ нм. Із збільшенням кратності зв'язку зростає його енергія.

Напрямленність ковалентного зв'язку характеризується особливістю розподілу електронної густини атомів. Так, у кристалах кремнію і германію, що мають структуру алмазу, кожен атом міститься у центрі *тетраедра,* утвореного чотирма атомами – найближчими його сусідами, рис. 1.8. У цьому разі утворюються *тетраедричні* зв'язки, за яких кожен атом може мати лише чотири найближчі сусідні атоми.

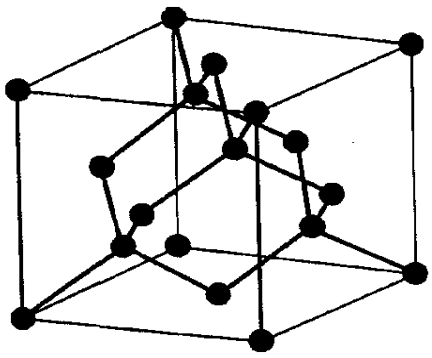


Рис. 1.8. Кристалічна структура алмазу

Найчастіше ковалентний зв'язок формується двома валентними (гібридизованими) електронами – по одному від кожного взаємодіючого атома. У разі такого зв'язку електрони частково локалізуються в просторі між двома атомами, з'єднаними цим зв'язком. Спіни цих електронів *антипаралельні*.

Показана на рис. 1.7 схема дає лише дуже приблизне уявлення про реальне розташування іонів у кристалах напівпровідників. В дійсності взаємне положення іонів у таких кристалах може бути досить складним, як це показано на рис. 1.8 та 1.9. Структура мінералу *сфалериту* (сульфіду цинку, ZnS), що подана на рис. 1.8, *а*, характерна для напівпровідників групи $A^{III}B^{V}$, представником яких є арсенід галію. Структура *вюрциту* (селенід кальцію, CaSe) характерна для напівпровідників групи $A^{II}B^{VI}$. Спрощені схеми електронного розподілу у сфалериті і вюрциті показані на рис. 1.10, *б,в*.

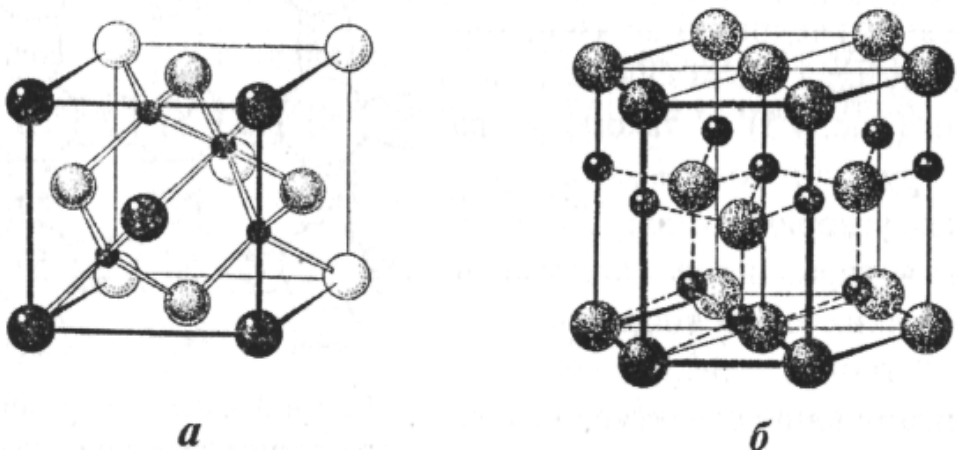


Рис. 1.9. Структура сфалериту (а) та вюрциту (б)

Змішаний іонно-ковалентний зв'язок. Моделі «чисто іонного» і «чисто ковалентного» кристала ідеалізовані. У реальних кристалах (особливо це стосується напівпровідників) між розподілом хімічних зв'язків на іонні і ковалентні можуть зустрітися *проміжні випадки*, рис. 1.10.

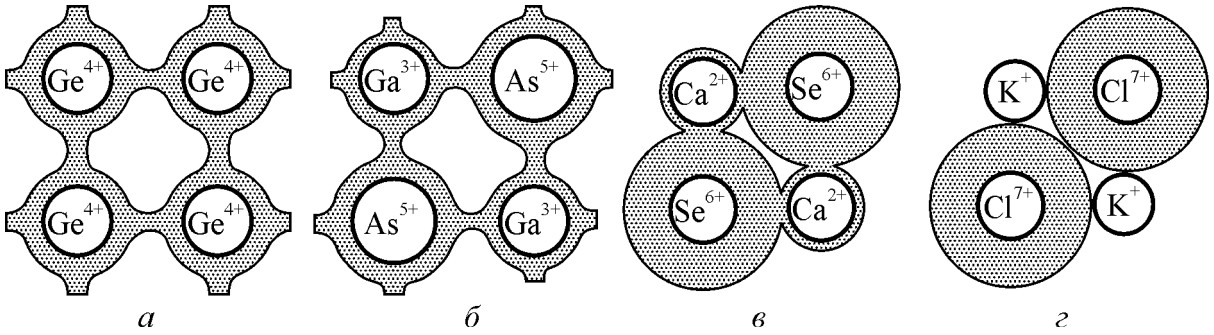


Рис. 1.10. Спрощена схема безперервного переходу від чисто ковалентних до чисто іонних кристалів: *а* – чисто ковалентний кристал (германій); *б* – частково ковалентний кристал (арсенід галію); *в* – більш іонний ніж ковалентний кристал (селенід кальцію); *г* – чисто іонний кристал (хлорид калію), за Ашкрофтом і Мірміним

В разі чисто ковалентного кристалу германію (рис. 1.10, *а*) чотири електрони однаково розподілені навколо іонних залишків Ge^{4+}. Електронна густина в області між вузлами особливо велика уздовж визначених напрямків.

Арсенід галію – це представник *частково* ковалентного (і частково іонного) кристалу. З рис. 1.10, *б* видно, що густина електронної хмари у міжвузіллях трохи зменшилася і з'явилася слабка тенденція до того, щоб електронна хмара навколо кожного з іонних залишків As^{5+} була небагато більшою, а електронна хмара навколо кожного з іонних залишків Ga^{3+} небагато меншою, ніж це необхідно для компенсації позитивного заряду.

Цікавим є випадок селеніду кальцію, що є більш іонним, ніж ковалентним, рис. 1.10, *в*. Іон Ca^{2+} майже цілком звільнився від валентних електронів, а в електронній хмарі навколо іонного залишку Se^{6+} утримується майже вісім електронів, що необхідні для іона Se^{2-}. Тому зручніше уявити собі, що є іон Se^{2-}, якому бракує малої частки електрона. Кристал *слабко ковалентний*, оскільки іон Ca^{2+} лише злегка екранований електронами, що знаходяться безпосередньо поблизу його, а електронів в іонному залишку Se^{6+} недостатньо, щоб цілком заповнити усі вісім зовнішніх оболонок і утворити іон Se^{2-}. Ковалентний характер виявляється також у наявності в розподілі заряду слабких «перемичок» уздовж ліній між найближчими сусідами.

Останній фрагмент – рис. 1.10, *г* – характерний для «чисто» іонного кристалу хлориду калію. Іони K^{+} цілком вільні від надлишкових електронів, а вісім електронів групуються навколо іонних залишків Cl^{7+}, утворюючи іони Cl^{-}.

Виникнення зв'язків проміжного типу відбувається завдяки деформації або поляризації іонів. Це пояснюється, наприклад, притяганням орбітальних електронів аніона полем катіона під час зближення іонів (менш виражений ефект поляризації катіона). Якщо відбувається значна поляризація, то між ядрами виникає підвищена електронна густина, тобто ковалентний зв'язок з більшим ступенем розділення зарядів стає *полярним зв'язком*.

Змішаний іонно-ковалентний зв'язок стає основною причиною появи *піроелектричних* та *п'єзоелектричних властивостей* деяких діелектричних кристалів.

Енергії іонного, ковалентного і металічного хімічного зв'язку близькі за значенням. Справа у тому, що для багатьох кристалів (наприклад, в різних напівпровідникових сполуках) хімічний зв'язок має *проміжний характер між цими трьома зв'язками*. В умовах високого тиску речовини зі зв'язками, близькими до іонного або ковалентного, можуть *змінювати зв'язок на металічний* і ставати металами (спостерігається так званий фазових перехід типу «діелектрик-метал»). Високий тиск призводить до примусового зближенням атомів і більшого перекриття зовнішніх електронних оболонок. У деяких речовинах таке фазове перетворення стимулюється зміною температури

або під впливом високого електричного поля.

Ван-дер-ваальсовий і водневий зв'язки. Молекулярний (ван-дер-ваальсовий) зв'язок існує завжди, але тільки за відсутністю більш сильних валентних зв'язків він стає основним типом хімічного зв'язку для ***молекулярних кристалів***. Сили притягання у разі такого зв′язку – порівняно близькодіючі, енергія молекулярного притягання змінюється з відстанню як $r^{-4}...r^{-6}$, рис. 1.5, *в*). Треба зауважити, що між незалежними атомами і молекулами *завжди* діють сили притягання, які *відмінні від звичайних валентних взаємодій*. Такі сили притягання і називаються ван-дер-ваальсовими. Ці сили слабкі порівняно із звичайними валентними силами, вони адитивні і не насичуються, як валентні зв'язки.

Для *неполярних* молекул сили притягання виникають внаслідок взаємної *деформації електронних оболонок*. Флуктуація електронної густини у молекули виглядають як наведені електричні диполі молекул (на рис. 1.3, *в* ван-дер-ваальсовий зв'язок схематично показаний як диполь-дипольна взаємодія). Оскільки через електронну поляризованість визначається також і оптична дисперсія, то сили притягання такого типу називають *дисперсійними.*

Для *полярних* молекул в енергію взаємодії вносить вклад *орієнтаційна взаємодія*. Існує ще взаємодія постійного диполя однієї молекули з індукованим диполем іншої молекули – це *індукційна* взаємодія. В загальному випадку в ван-дер-ваальсовий зв'язок основний внесок дають дисперсійні сили, але коли молекули мають великий дипольний момент, то вклад орієнтаційного ефекту може бути істотним. Як правило, індукційна взаємодія незначна.

Водневий зв'язок реалізується між атомами водню, які хімічно взаємодіють в одній молекулі та з електровід'ємними атомами P, O, N. Cl, S, що належать іншій молекулі. Причиною водневого зв'язку є перерозподіл електронної густини між атомами, спричинений іоном водню H^+ – протоном. Кристали з водневим зв'язком (рис. 1.3, *г*) близькі за властивостями до молекулярних кристалів, але є підстави виділяти їх в особливий клас діелектриків і напівпровідників. Цим підкреслюється, що водень є унікальним у наступних відносинах:

– іонний залишок атома водню являє собою «голий» протон розміром порядку 10^{-13} см, що у 10^5 разів менше розміру будь-якого іншого іонного залишку;

– водневі не вистачає *всього одного електрона* до стійкої конфігурації гелію, який, будучи унікальним серед стійких конфігурацій, має не вісім, а

тільки два електрони в зовнішній оболонці.

– іонізаційний потенціал (енергія, що необхідна для видалення електрону) для атомарного водню дуже високий: 13,59 еВ (у порівнянні з іонізаційним потенціалом 5,4 – 3,5 еВ для лужних металів).

Завдяки цим властивостям під час утворення кристалічних структур вплив водню може суттєво відрізнятися від інших елементів. Внаслідок високого потенціалу іонізації атомів водню його електрон важко цілком видалити, тому у разі утворення іонних кристалів він поводиться інакше, чим, наприклад, іон лужного металу (з малим радіусом). З іншого боку, атом водню не може поводитися так само, як атоми у типово ковалентних кристалах. Дійсно, оскільки в атомі водню не вистачає лише одного електрона до конфігурації з заповненою оболонкою, він може утворити *лише один ковалентний зв'язок*, поділившись з іншим атомом одним електроном. Нарешті, оскільки практично розмір протона дорівнює тільки 10^{-13} см, він у дійсності локалізується *на поверхні великих негативних іонів*, завдяки чому виникають структури, що не можуть бути утворені ніякими іншими позитивними іонами (рис. 1.3, *г*).

Енергія водневого зв'язку на порядок менше енергії ковалентного зв'язку, але й на порядок більше енергії ван-дер-ваальсової взаємодії. Хоч водневий зв'язок і не є міцним, проте він відіграє важливу роль у визначенні властивостей кристалів у в процесах, що відбуваються за звичайних температур.

Водневий зв'язок має *напрямлений характер*. Молекули, що утворюють водневий зв'язок, як правило, мають дипольний момент, що свідчить про полярний характер зв'язку. У деяких кристалах водневий зв′язок спричиняє сприяє виникненню п′єзо-, піро- та сегнетоелектричних властивостей.

Ван-дер-ваальсовий та водневий зв'язки мають важливе значення для різноманітних структур *рідинних кристалів*.

Вплив хімічних зв'язків на властивості кристалів. Завдяки особливостям зв'язку атомів діелектрики і метали істотно відрізняються один від одного як за електричними й оптичними, так і за тепловими й механічними властивостями.

Зупинимося спочатку на ***електричних*** властивостях.

Температурний хід *електропровідності* σ діелектриків і металів було показано на рис. **В.2.** Ці залежності протилежні: у той час, як у діелектриках величина σ збільшується з підвищенням температури за експонентним законом (оскільки тепловий рух у кристалі генерує нові носії заряду), у металах σ змінюється приблизно як T^{-1} через розсіювання носіїв заряду на теплових

коливаннях кристалічної решітки. Тому під час охолодження до низьких температур електропровідність металів різко зростає, прямуючи до нескінченності (у надпровідниках $\sigma = \infty$). У діелектриках, навпаки, за низьких температур значення σ наближається до нуля, оскільки вільні носії заряду в діелектриках не генеруються, якщо бракує теплового руху і немає радіаційних впливів. Так само, як у разі діелектриків, поводиться з температурою й електропровідність напівпровідників.

Електрична поляризація – найважливіше явище для діелектриків – у металах не виникає через високу концентрацію вільних електронів, які утворюють майже вільний «електронний газ», що оточує позитивно заряджені іони. Наявність такого електронного газу зумовлює практично повне екранування електричного поля. Лише за дуже високих частот, що значно перевищують частоту видимого оком світла (близько 10^{16} Гц), електронний газ у металах вже не встигає взаємодіяти з електромагнітним полем, у результаті чого стає можливою поляризація зміщення глибинних електронних оболонок іонів відносно ядер. Ці процеси поляризації металів, що відбуваються на частотах, більших, ніж оптичні, і визначають діелектричну проникність металів.

Порівнюючи ***оптичні*** властивості діелектриків і металів, слід зазначити, що вільні електрони у металах зумовлюють майже повне відбиття електромагнітних хвиль від поверхні металів, чим і пояснюється їх характерний блиск. Навпаки, електромагнітні хвилі оптичної частоти легко проникають у діелектрики, причому більшість діелектриків оптично прозорі (забарвлення й непрозорість деяких з них пояснюється наявністю домішок, що поглинають або розсіюють світло на неоднорідній структурі).

Теплові властивості діелектриків і металів розрізняються здебільшого значенням теплопровідності. Висока теплопровідність металів пояснюється участю в перенесенні теплоти газу вільних електронів, тоді як у твердих діелектриках теплота поширюється, головним чином, завдяки коливанням кристалічної ґратки (фононам). За тепловим розширенням і теплоємністю метали і діелектрики якісно не розрізняються (теплоємність електронного газу металів завдяки квантовим ефектам дуже мала порівняно з теплоємністю, зумовленою коливаннями кристалічної ґратки).

За своїми ***механічними*** властивостями кристалічні діелектрики вирізняються більшою крихкістю і твердістю, тоді як метали більш пластичні й

пружні. Це також зумовлено впливом вільних електронів на властивості металів, що кристалізуються у прості, щільно упаковані решітки, де переважною силою взаємодії є металевий зв'язок (інші види електричного зв'язку між атомами екрануються вільними електронами). У діелектриках, навпаки, часто утворюються складні багатоатомні структури з різними за фізичною природою взаємодіями структурних елементів.

Істотна розбіжність між діелектриками і напівпровідниками виявляється у *частотній залежності поглинання електромагнітних хвиль* у цих речовинах. Як згадувалося, діелектрики прозорі в оптичному діапазоні хвиль: фундаментальне поглинання в них спостерігається в області ультрафіолетових хвиль. Тільки на такій, дуже високій частоті (порядку 10^{15} Гц) енергія кванта світла перевищує ширину забороненої зони будь-якого діелектрика, унаслідок чого в ньому виникає фотопровідність і поглинання.

У напівпровідниках поглинання електромагнітних хвиль відбувається вже на оптичних частотах (порядку 10^{15} Гц), зате напівпровідники, на відміну від діелектриків, прозорі в ІЧ діапазоні довжин хвиль.

1.2. Дефекти структури кристалічної решітки

В теорії твердого тіла у першому наближенні завжди припускається, що структура кристалів ідеальна, тобто атоми як у елементарних комірках, так і по всьому кристалу розміщені строго періодично, а сам кристал необмежений у просторі. Але на практиці, у реальних кристалах, ідеальна структура неможлива. Реальні кристали істотно відрізняються від ідеальних, передусім, наявністю в них різних порушень періодичності решітки – дефектів структури. Не періодично змінена відстань атомів (іонів) до найближчих сусідів, відсутність атома (або іона) у вузлі решітки, зміщення атома (або іона) з вузла в міжвузловину, обірвані зв’язки на поверхні просторово обмеженого кристала – все це дефекти структури. Невелика рухливість і великий час життя дефектів структури дають змогу їх класифікувати, виходячи з геометричних ознак порушення періодичності решітки.

Дефекти у кристалах виникають у процесі їх росту, під впливом теплових, механічних і електричних полів, а також у разі опромінювання кристалів нейтронами, електронами, рентгенівськими променями та ультрафіолетовим випромінюванням (радіаційні дефекти). Розрізняють точкові дефекти (нульвимірні); лінійні (одновимірні) дефекти; дефекти, що утворюють у кристалі поверхні (двовимірні) і об'ємні дефекти (тривимірні).

В одновимірному дефекті в одному напрямку розмір порушення структури значно більше, ніж відстань між сусідніми однойменними атомами (стала ґратки), а в двох інших напрямках – того ж порядку як стала ґратки. У двовимірному дефекті у двох напрямках розміри більше, ніж відстань між найближчими атомами, і т. д.

Механізми утворення дефектів різноманітні. Як приклад, на рис. 1.11 показано деякі механізми росту кристала. Вважається , що кристал виростає з поверхні. Атоми, що прибувають ззовні, порівняно слабко зв'язуються з плоскою поверхнею ідеального кристала (рис. 1.11, *а*), але сильніше зв'язані зі сходинкою, утвореною двома площинами (рис. 1.11, *б*). Найбільше сильно атоми зв'язуються з кристалом у куті, утвореному двома сходинками (рис. 1.11, *в*). Тому саме цей механізм росту і є найбільш вірогідним.

Вирощування кристалу ще більш полегшується, якщо в ньому є гвинтова дислокація (рис. 1.11, *г*), тому що при додаванні атомів локально плоска структура може утворювати нескінченну спіраль навколо дислокації. Ріст кристала таким способом відбувається значно швидше, оскільки у цьому разі не

потрібне утворення зародка нової площини, як то є у випадку, показаному на рис. 1.11, а.

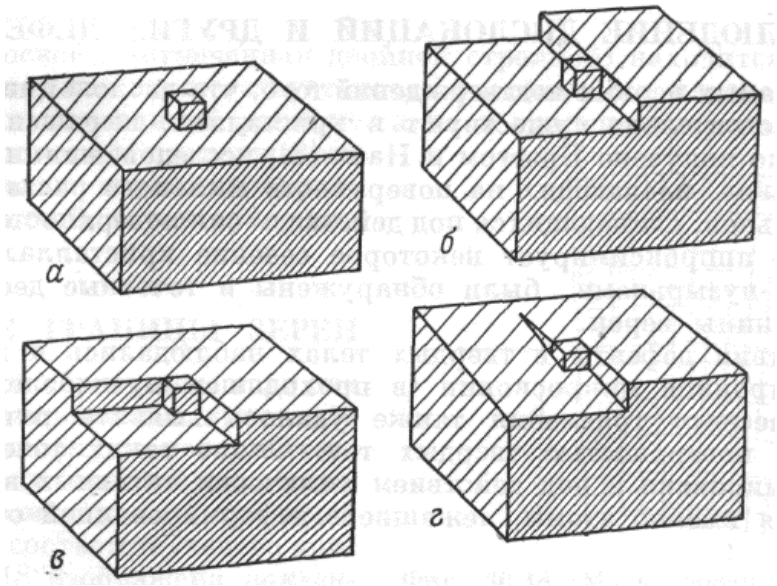


Рис. 1.11. Механізми росту кристалів

Утворення дефектів у кристалах виникає по багатьом причинам. По перше, завдяки термічним флуктуаціям частина атомів кристала завжди покидає свої ідеальні позиції у кристалічній решітці і тому створює дефекти структури. Енергія флуктуації достатня для зміщення атома з його регулярної позиції у решітці. При такому механізмі утворювання дефектів деяка невелика частина власних атомів кристалу залишають свої вузли (вони стають вакансіями), «втискаються» проміж іншими регулярними атомами (створюючи міжвузлові атоми) і тим самим локально порушують «ідеальну» структуру кристалу.

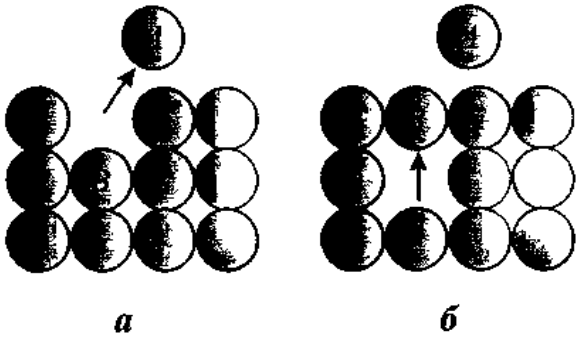


Рис. 1.12. Схема утворення вакансії: а – вихід приповерхневого атома та його адсорбція на поверхні кристала; *б* – перехід іншого атома у кристалографічне положення першого атома (згідно І.М. Болести)

По друге, дефекти структури утворюються внаслідок інших причин. Наприклад, вихід атомів на поверхню кристалу – самий простий механізм утворення точкового дефекту (вакансії) поблизу поверхні кристала, рис. 1.12.

Цей перехід розглядається як дифузія вакансії вглиб кристала. Треба зауважити, що такі вакансії – незайняті вузли кристалічної ґратки – не супроводжуються появою міжвузлових атомів.

Вакансії в кристалах іноді називають дефектами Шотткі. Процес утворення таких вакансій можна уявити собі, наприклад, як переміщення атома з об'єму кристала на поверхню, де він розміщується у потенціальному вузлі ґратки, займаючи його. Для більшості кристалів енергія утворення вакансій становить близько 1 еВ.

До дефектів, що виникають за механізмом Френкеля відносять міжвузлові атоми або іони в кристалі. За рахунок теплових флуктуацій або силового зовнішнього впливу (наприклад, бомбардирування кристалу іонами) сторонній атом (чи іон) може упровадитися в регулярну структуру кристала ззовні і утворити «зайвий», міжвузловий атом.

До речі, саме цей метод упровадження сторонніх атомів у кристалічну решітку використовують у сучасній мікроелектроніці, тому що кристали напівпровідників обов’язково легують домішками, атоми яких мають не тільки інший розмір, але й можуть мати інший електричний заряд. Після відпалу кристалу сторонні атоми розміщуються на позиціях основних атомів – вони утворюють «твердий розчин». Таким чином, неідеальна, дефектна структура спеціально планується технологічними засобами.

Необхідність керування дефектами структури (що важливе для напівпровідників) зумовлена тим, що дефекти суттєво впливають на такі параметри, як електропровідність, діелектричні і магнітні втрати енергії, електричну міцність та й на інші властивості напівпровідників, магнетиків та діелектриків, а також впливають на механічні параметри (міцність) металів. Тому деякі властивості твердих тіл є структурно-чутливими. Однак інші властивості (такі як густина, теплоємність, пружні характеристики) незначно залежать від наявності дефектів. Їх називають структурно-нечутливими властивостями, тому що вони визначаються, в першу чергу, природою хімічного зв'язку, структурою та хімічним складом кристала.

Дефекти структури можуть бути вкрай різноманітні. Іноді вони асоціюються один з іншим, так що важко буває навіть віднести їх до якось визначеного класу. Все ж таки основні типи структурних дефектів можна поділити за їх розмірністю.

Нульвимірні дефекти (точкові) характеризуються порушенням структури у вузлах або у міжвузлях кристалічної ґратки. Ці дефекти зумовлені,

перш за все, невпорядкованим розміщенням власних атомів кристалу, а також строюватись атомами домішок.

Точкові дефекти можуть мати як просту, так і складну структуру, рухатися через кристал, взаємодіяти один з одним або з іншими дефектами. В умовах термодинамічної рівноваги в кристалі із стехіометричним складом точкові дефекти виникають у результаті теплового руху. Із підвищенням температури кристала концентрація точкових дефектів зростає за експоненціальним законом. Так, наприклад, у кристалі міді в нормальних умовах на кожні 10^5 вузлів решітки припадає одна вакансія, так що середня відстань між ними становить кілька параметрів решітки.

До нульвимірних дефектів кристала відносять усі дефекти, які зв'язані зі зсувом або заміною поодиноких (або невеликої групи) атомів. Виникають вони під час нагрівання, у процесі росту кристала й у результаті радіаційного опромінення. Точкові дефекти можуть вноситися також у результаті імплантації. Ці дефекти найбільш вивчені, включаючи їхній рух, взаємодію, анігіляцію, або випар. До них відносяться:

- вакансія – вільний, незайнятий атомом вузол кристалічної ґратки;
- домішковий атом заміщення – заміна атома одного типу атомом іншого типу у вузлі кристалічної ґратки;
- домішковий атом упровадження – атом домішки, що розташовується в міжвузіллі кристалічної ґратки;
- міжвузловий атом – атом основного кристалу, що знаходиться у міжвузельній позиції елементарної комірки;
- пара Френкеля – вакансія і міжвузловий атом;
- дефект Шотткі – вакансія, що виникла за рахунок виходу атома з вузла на поверхню кристала або за яку-небудь границю.

Дефекти, що утворюються за механізмом Шотткі в кристалах хімічних елементів (зокрема в напівпровідниках і металах) являють собою одиночні вакансії (англ. vacancy). Наявність дефектів Шотткі зменшує щільність кристала, оскільки атом, що утворив вакансію, дифундує на його поверхню (рис. 1.12). В іонних кристалах дефекти Шотткі – це пари з катіонної й аніонної вакансій. Такі дефекти часто зустрічаються в лужно-галоїдних кристалах.

Дефекти, що утворюються за механізмом Френкеля – це вакансія та атом у міжвузіллі (англ. interstitial). Вони типові, наприклад, в кристалах типу галоїдів срібла. Вакансія і міжвузловий атом можуть переміщатися усередині кристалічної ґратки за рахунок теплової енергії. Дефекти Френкеля легко

утворюються також у кристалах зі структурою алмаза (кремній, германій). Ці дефекти не впливають на густину кристала.

У загальному випадку в кристалі можуть бути як дефекти Френкеля, так і дефекти Шотткі, причому переважають ті, для утворення яких потрібна менша енергія.

Як вже відзначалося, найпростішими нульмірними дефектами в кристалах є вакансії та міжвузлові атоми, рис. 1.13. Зміщення атомів або іонів при точкових дефектах зумовлюють виникнення деформації і пружних полів навколо дефектів.

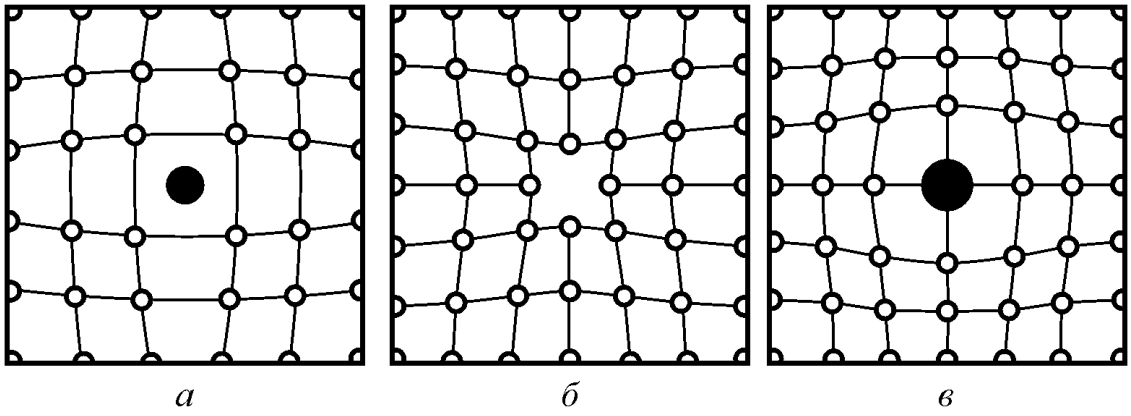
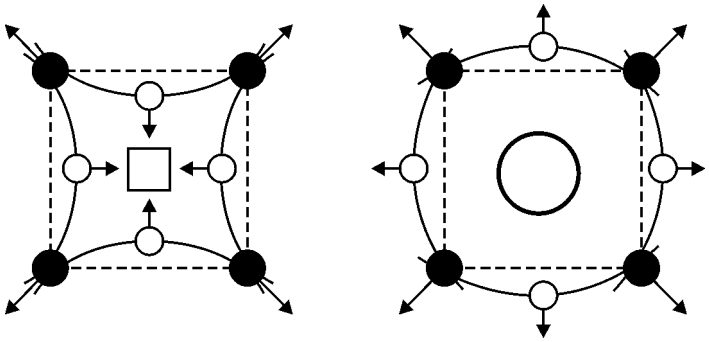


Рис. 1.13. Схематичне зображення міжвузлового атома (*а*), вакансії (*б*) та домішкового атома (*в*)

Згідно наведеної класифікації, крім власних точкових дефектів бувають і домішкові дефекти – якщо атоми чи іони відрізняються від атомів основного кристалу. Такими дефектами, наприклад, являються донорні та акцепторні домішки у напівпровідниках (так саме як і домішки, необхідні для утворення центрів рекомбінації носіїв заряду, центрів розсіяння, тощо). Навкруги таких дефектів виникає напруженість та спотворення структури решітки, рис. 1.14.

Домішки заміщення замінюють частинки основної речовини у вузлах решітки, а домішки проникнення займають міжвузловину (це полегшується, коли об'єм простору між атомами значний. Домішки насамперед впливають на електронні властивості твердих тіл і можуть істотно змінювати фізичні властивості кристалів.

Контрольовані чи неконтрольовані домішки завжди є в кристалі. Проблема синтезу кристалів із заданими властивостями залежить передусім від чистоти вихідного матеріалу і від умов росту кристала. Вважається, що кристал чистий, коли на один атом домішки припадають до 10^6 атомів основної речовини. Натепер за допомогою спеціальних технологічних методів це співвідношення можна зменшити до $1{:}10^{10}$.



а *б*

Рис. 1.14. Характер зміщення атомів в околі вакансії (*а*) та міжвузлового атома (*б*). Стрілки показують напрям зміщення атомів першої координаційної сфери; пунктирні прямі – атомні площини в бездефектному кристалі

Міграція точкових дефектів. Атоми коливаються і безперервно обмінюються енергією. Через хаотичність теплового руху енергія нерівномірно розподілена між різними атомами. У якийсь момент атом може отримати від сусідів такий надлишок енергії, що він займе сусіднє положення в решітці. Так здійснюється міграція (переміщення) точкових дефектів в об’ємі кристалів. Зміна енергії атома під час переміщення його у вакантний вузол відбувається за рахунок теплових флуктуацій. Наприклад, якщо один з атомів, що оточують вакансію, переміститься у вакантний вузол, то і вакансія відповідно переміститься на його місце. Послідовні елементарні акти переміщення певної вакансії здійснюються різними атомами. Для переходу з одного положення у вузлі, де енергія атома мінімальна, у сусідній вакантний вузол, де енергія також мінімальна, атом повинен пройти через стан з підвищеною потенціальною енергією – подолати енергетичний бар'єр. Для цього і необхідно атому отримати від сусідів надлишок енергії, який він втрачає, «протискуючись» у нове положення. Висота енергетичного бар'єру називається енергією активації міграції вакансії.

Електронейтральність. Якщо кристал іонний, то вакансія в кристалі призводить не тільки до спотворення решітки, але й до появи на місці вакансії ефективного заряду протилежного знаку до знаку заряду іону, який відсутній. В утворенні дефектів у кристалах діє принцип електронейтральності. Справа в тому, що сили електричної взаємодії частинок дуже великі, і тому сума зарядів усіх дефектів, які утворюються в кристалі, має дорівнювати нулеві:

$$\sum n_i q_i = 0$$

де n_i концентрація, а q_i заряд дефектів, які утворюються. Тому, наприклад, зміщення іона з вузла кристалічної ґратки у міжвузловину супроводжується

виникненням не тільки зарядженого іона у міжвузловині, але й зарядженої вакансії у кристалічній решітці. Як дефекти Шотткі, так і дефекти Френкеля забезпечують локальну електронейтральність іонних кристалів.

Компенсація заряду в атомних кристалах напівпровідників при їх легуванні виникає за рахунок електронів. Введення домішкових атомів у напівпровідники спричиняє виникнення в них як донорних, так і акцепторних центрів. Донорні центри утворюють атоми, валентність яких є більшою порівняно з атомами основи кристала. Такі центри постачають додаткові електрони в зону провідності кристала. Акцепторні домішки мають меншу валентність від атомів основи і вони спричиняють виникнення дірок у валентній зоні.

Донорні центри у кристалах германію чи кремнію утворюють, наприклад, домішки атомів фосфору. В кристалічній решітці атом кремнію колективізує чотири валентні електрони, а тому всі іони кремнію мають однаковий заряд Si^{+4}. При заміщенні у кристалі кремнію деякої кількості атомів кремнію на атоми фосфору P^{+5} (донорна домішка) виникає «зайвий» електрон – e, що компенсує заряд решітки і забезпечує загальну електронейтральність кристалу. Донор заряджений позитивно (+e), а породжуваний ним електрон – негативно (–e).

У напівпровідникових сполуках типу $A^{III}B^{V}$ донорні центри утворюють елементи VI групи (наприклад, Te у GaAs).

Акцепторні центри забезпечуються у кремнії (чи германії) домішками, валентність яких є на одиницю меншою від валентності атомів основи кристала. Наприклад, такою домішкою служить бор (B^{+3}). В такому разі фіксованим у решітці (нерухомим) є від`ємний заряд (*–e*), який розміщений приблизно у тому ж місці, де локалізується атом домішки. Нестача одного електрона розглядається як неповний валентний зв’язок – ***дірка*** (*+e*) у системі валентних зв’язків. У цьому разі електронейтральність кристала забезпечується мобільним додатним зарядом – діркою, яка зв'язана з від`ємним зарядом, що дає домішка.

У напівпровідникових сполуках типу $A^{III}B^{V}$ акцепторні центри утворюють елементи II групи (наприклад, Zn у GaAs).

Компенсація заряду в іонних кристалах може забезпечуватись різноманітними і часто складними механізмами. Наприклад, асоціації нульвимірних дефектів являють собою досить стабільні конфігурації з декількох точкових вакансій. Деякі важливі асоціації показані на рис. 1.15. Ці

асоціації зумовлені дією принципу електронейтральності в іонних кристалах. Ефективний додатний заряд аніонної вакансії (в кристалі NaCl це вакансія хлору, оточеного в об'ємі 6 атомами натрію) може бути скомпенсований зарядом електрона, який локалізується біля вакансії хлору, рис. 1.15, *а*.

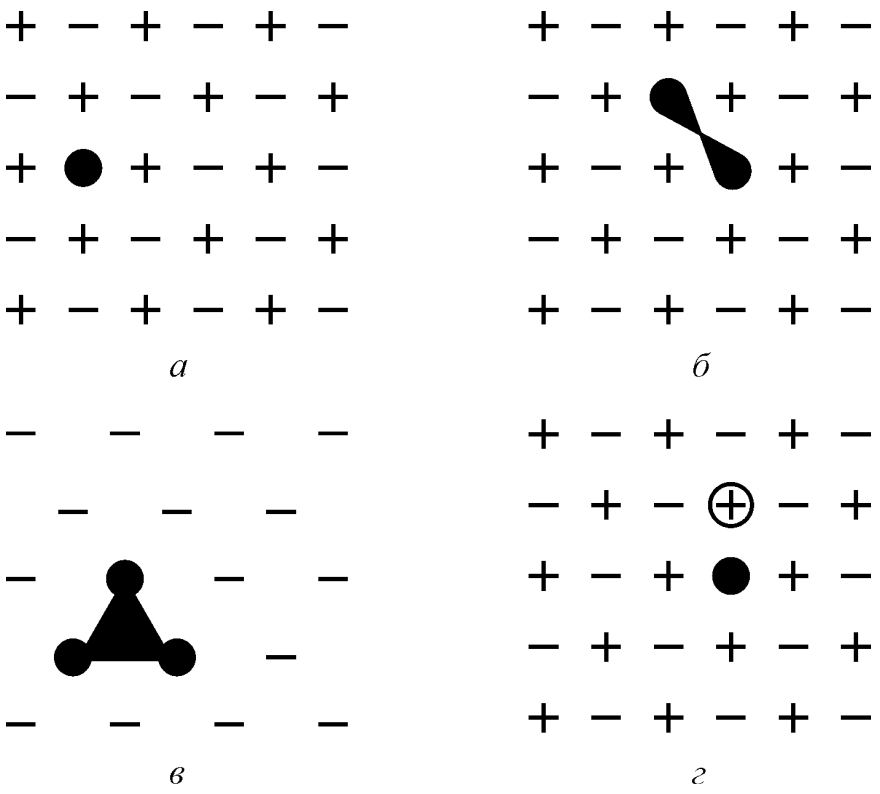


Рис. 1.15. Схематичне зображення електронних центрів забарвлення: *а* – *F*-центр, *б* – М-центр, *в* – *R*-центр, *г* – F_A- центр.

Електрон, локалізований в околі аніонної вакансії, утворює так званий *F*-центр, енергетично схожий на атом водню – електрон, що рухається у сферично симетричному полі позитивного заряду протона. Однак, якщо вільний атом водню характеризується значною енергію переходів електрона з рівня на рівень, то у *F*-центрах симетрія поля є нижчою (кубічна у кристалах NaCl і подібних). Якщо ж врахувати і те, що взаємодія зарядів у *F*-центрах послаблена діелектричною проникністю середовища, то енергія відповідних електронних переходів у *F*-центрах є меншою від ширини забороненої зони кристала, що й зумовлює забарвлення галоїдних кристалів під дією рентгенівських променів. Зокрема кристал NaCl з аніонними вакансіями набуває жовтого-коричневого кольору, а кристал KCl стає блакитним чи синім.

На рис. 1.15, *б* показана також схема М-центру, коли дві сусідні вакансії аніонів захоплюють два електрони. У разі так званого *R*-центру вже три вакансії захоплюють три електрони, рис. 1.15, *в*.

Якщо один із катіонів, що оточують вакансію, заміщений домішковим двохвалентним іоном, наприклад Ca^{2+}, то виникає так званий F_A-центр. Домішковий атом знижує симетрію поля в околі аніонної вакансії, наслідком чого є відмінність енергетичних характеристик F - та F_A – центрів.

Зв'язані системи «електрон+аніонна вакансія» названі «електронними центрами забарвлення».

На відміну від електронів, які локалізуються у полі аніонної вакансії, дірки не можуть зв'язуватися з катіонними вакансіями. Дірки створюють зв'язані системи типу «дірка+два аніони». Приклад такої системи – зв'язок двох сусідніх іонів Cl^- в NaCl з утворення квазімолекули CI_2^- (V_K - центри). Інший варіант – квазімолекула CI_2^- займає аніонну вакансію (H - центр).

Центри типів V_K та H отримали назву «діркові центри забарвлення».

Полярони – це зв’язані з кристалічною решіткою носії електричного заряду (частіше за все – зв’язані електрони). Полярони не є «статичними» дефектами кристалу, тому що вони значно більш мобільні, ніж вакансії та міжвузельні іони. Найбільш характерні мобільні полярони саме для іонних кристалів, в кристалічній решітці яких під дією теплового руху або за рахунок опромінювання з’являються електрони.

Для електрона в іонному кристалі часто виявляється енергетично вигідним, щоб він займав локалізований у просторі рівень, утворення якого супроводжується локальною деформацією регулярної іонної ґратки (тобто її поляризацією). Ця деформація забезпечує екранування поля електрона і зменшує його електростатичну енергію. Подібне утворення (електрон плюс наведена поляризація ґратки) виявляється значно більш рухливим, чим інші локальні (точкові) дефекти. Полярон можна розглядати і зовсім не як дефект, а як особливий стан електрону провідності в іонному (або частково іонному) кристалі.

Екситони також можна трактувати як мобільні точкові дефекти кристалів. Екситони найбільш характерні для напівпровідників та діелектриків. У разі екситону іон в ідеальному кристалі не порушує свою локалізацію, але значно відрізняється від своїх сусідів порушенням свого електронного стану. Такий дефект називається екситоном Френкеля.

Оскільки в збудженому стані може знаходитися будь-який іон, а між зовнішніми електронними оболонками іонів спостерігається сильна взаємодія, то енергія збудження може в реальній ситуації передаватися від одного іона до іншого. Отже, переміщення екситону Френкеля по кристалу не зв'язано зі

зміною положення іонів, і тому він (як і полярон) має набагато більшу рухливість, ніж вакансії, міжвузлові атоми і домішки заміщення. У більшості випадків узагалі не має змісту вважати екситон локалізованим.

Одновимірні дефекти (дислокації) – це такі порушення структури кристала, які мають велику довжину (аж до макроскопічного розміру), але поперечні розміри яких не перевищують декількох міжатомних віддалей. Інакше кажучи, одновимірні (лінійні) дефекти являють собою дефекти, розмір яких по одному напрямку набагато більше за параметр кристалічної ґратки, а по двох іншим – порівняний з ним. До лінійних дефектів відносять, зокрема, границі ділянки незавершеного зрушення у кристалі. Розрізняють два види дислокацій: крайову і гвинтову.

Крайова дислокація є краєм однієї «зайвої» атомної площини, що ніби розклинює кристал. Вона відповідає рядові незбіжних атомів уздовж краю додаткової неповної площини атомів у межах кристалу.

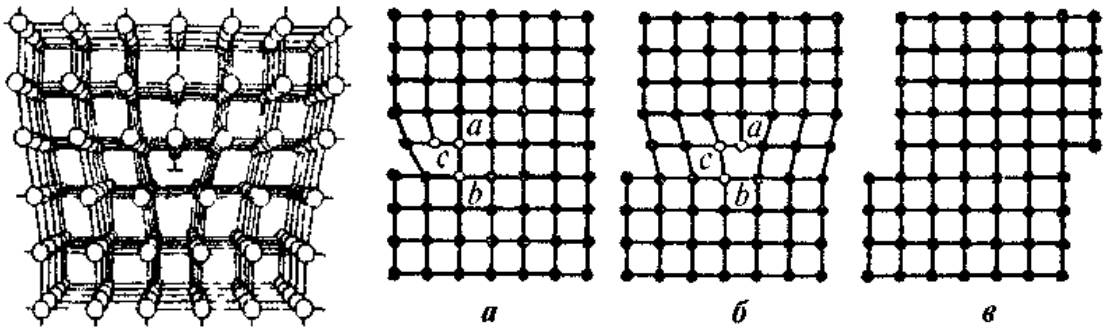


Рис. 1.16. Крайова дислокація та зсув однієї частини кристала стосовно іншої (*а, б, в*) за наявності в кристалі незавершеної площини – лінійної дислокації

На рис. 1.16 (ліворуч) показана схема розміщення атомів навколо крайової дислокації, а праворуч наведена схема, що демонструє переміщення такої дислокації у кристалі. Крайова дислокація являє собою напівплощину, що характеризується віссю дислокації (яка показує її лінійну направленість) та ядром дислокації, у якому виникають зміщення атомів структури.

Внаслідок дії зовнішнього напруження дислокації в кристалах здатні рухатись. Площина, в якій рухається крайова дислокація, називається площиною ковзання, а напрям, вектора зсуву визначає напрям ковзання. Кількість ліній дислокацій, що перетинають у кристалі площадку в 1 $м^2$, називається густиною дислокацій. Густина дислокацій у найкращих кристалах становить $10^6…I0^7$ $м^{-2}$. Це важлива характеристика якості кристала.

Для напівпровідникових кристалів утворення дислокацій пов’язане з тим, що у процесі їх вирощування охолодження є нерівномірним (поверхня

охолоджується швидше, ніж об’єм). Як наслідок нерівномірного термічного розширення виникають напруження у кристалічній решітці. За температури, вищої температури пластичності, напружений стан решітки до певної міри «знімається» за рахунок утворення лінійних дислокацій. Нижче температури пластичності ці дислокації «заморожуються» і залишаються в кристалі.

Гвинтова дислокація являє собою результат зрушення частини однієї ділянки в кристалі щодо іншої. Вона відповідає осі спіральної структури з перекручуванням, що приєднується до нормальних рівнобіжних площин. Уявлення про гвинтову дислокацію дає рис. 1.17.

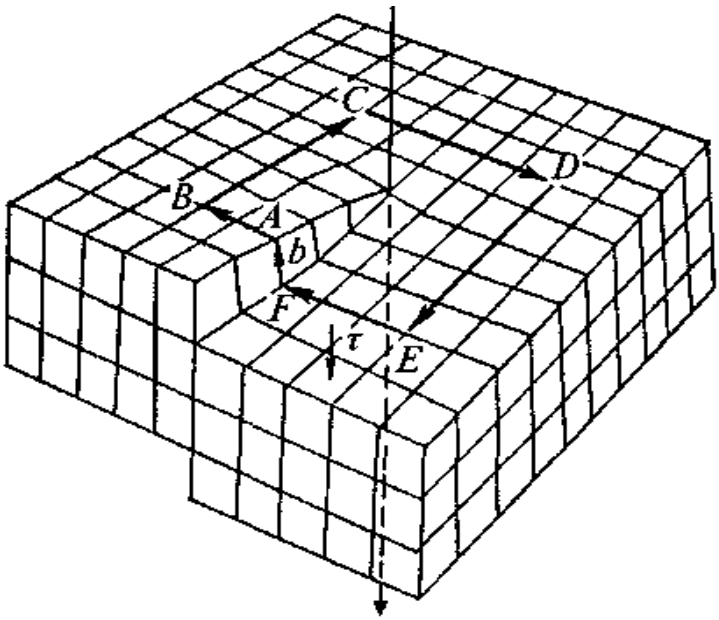


Рис. 1.17. Модель гвинтової дислокації в кристалі

Проблема теорії росту кристалів була вирішена лише після того, як була прийнята до уваги можливість існування гвинтових дислокацій. Як то було показано раніше на рис. 1.11, гвинтові дислокації утворюються під час вирощування кристалів і потім залишаються у структурі.

Дислокації, як і точкові дефекти, можуть переміщатися по кристалічній решітці. Однак рух дислокацій пов'язаний з великими обмеженнями, тому що дислокація завжди повинна бути безперервною лінією. Можливі два основних види рухів дислокацій: переміщення і ковзання.

Переміщення дислокацій відбувається завдяки додаванню або видаленню атомів із зайвої напівплощини, що може відбуватися внаслідок дифузії. При ковзанні дислокації зайва напівплощина, що займала визначене положення в кристалічних решітках, з'єднується з атомною площиною, що знаходиться під площиною ковзання, а сусідня атомна площина стає тоді зайвою

напівплощиною. Таке плавне ковзання лінії дислокації викликається дією напруги зрушення, прикладеної до поверхні кристала.

Добре відомо, що стрижень з м'якого металу після ряду згинань і розгинань перестає зрештою згинатися і ламається. Це приклад деформаційного зміцнення. При кожнім згинанні у металі виникають всі нові і нові дислокації, поки їхнє число не стане настільки великим, що вони вже заважають рухатися один одному. Тоді кристал втрачає здатність до пластичної деформації і у разі подальшого впливу на нього ламається.

Двовимірні дефекти. До двовимірних (площинних) дефектів відносяться міжблочні (міжзеренні або міжкристалітні) границі, поверхні кристала, а також модульовані структури у ньому.

Границі між зернами являються найбільш поширеними двовимірними дефектами, оскільки більшість кристалів у природі є полікристалічними. Полікристали складаються з великої кількості монокристалічних зерен, які орієнтовані хаотично і щільно з'єднані між собою. Найпоширенішими полікристалічними структурами є метали, а також діелектрична або магнітна кераміка.

Міжзеренні границі – поверхні розділу кристалітів – не обов'язково є плоскими. Форму складної поверхні мають межі між зернами (кристалітами) в полікристалічних матеріалах. Прошарки атомів на межі між зернами – це ділянки порушеної кристалічної решітки, а товщина такого дефекту-прошарку звичайно дорівнює декільком атомним відстаням, що забезпечують плавний перехід між розорієнтованими областями (рис. 1.18).

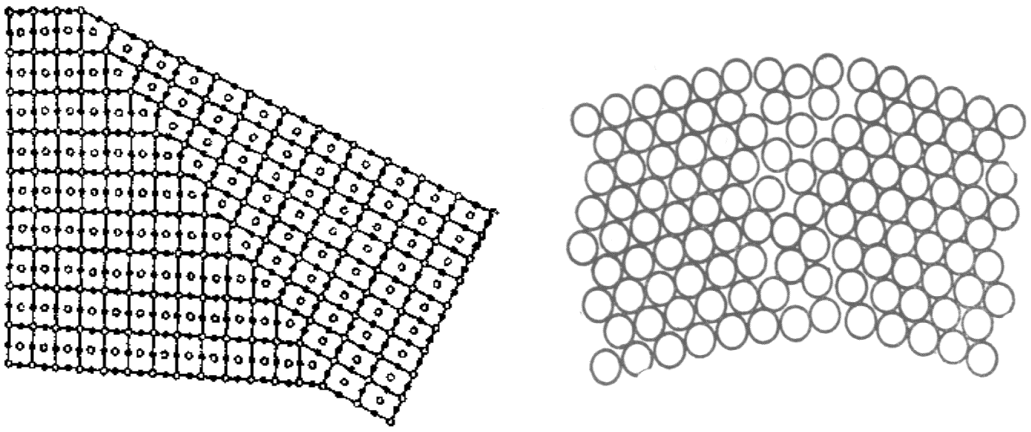
Полікристалічна (блочна) структура керамічних матеріалів та металів значно впливає на їхні електричні, магнітні та механічні властивості.

Поверхня кристала також по суті являє собою двовимірний структурний дефект. Тому кожний реальний кристал відрізняється від ідеального вже за рахунок особливої структури та властивості поверхні.

Поверхня кристала являє собою особливий стан кристала – з іншим розміром елементарної комірки, з іншою симетрією і іншою енергією. Справа в тому, що для атомів (іонів) приповерхневого шару частина хімічних зв'язків розривається та не насичується. Неспарені електрони приповерхневих атомів мають тенденцію утворювати нові зв'язки.

Поверхневі стани частіше всього характеризуються об’єднанням сусідніх атомів – чи в пари, чи в більш складні асоціації. Поверхневі атоми об'єднуються у більші елементарні комірки у порівнянні з об’ємом кристалу. Наприклад, у

кремнії на поверхні виникає структура 7×7, а в германії – 2×8 (як відомо, в обох цих кристалах фундаментальна елементарна комірка містить лише 2 атоми).



а б

Рис. 1.18. Схематичне (*а*) та модельне (*б*) зображення межі зерен

По тому як пружність зв’язків на поверхні змінюється, то й характерна «температура плавлення» зменшується на 10 – 30%. Саме на поверхні кристала відбувається як ріст, так і плавлення кристала, а також конденсація пари, випаровування кристала та дифузія атомів вглиб кристала.

Енергетичні електронні спектри поверхні кристала значно відрізняються від об'ємних. Як буде показано далі, нанокристалічні властивості речовин пояснюються саме тим, що для наночастинок з малою кількістю атомів (10 – 1000) відношення поверхневих атомів до об’ємних становить відповідно 90 – 20%.

Модульовані структури можна вважати пограничним розділом між нанофізикою та фізикою структурних дефектів. У разі нанофізики планарна (пошарова) модуляція структури напівпровідника приводить до специфічного електронного спектру – до так званої квантової ями. У магнетизмі деякі типи впорядкування електронних спінів у магнітних кристалах також демонструють періодичну ускладненість магнітного порядку у порівнянні з кристалічною структурою. Таким чином, модульованими структурами можна називати співіснування різних періодичностей в одному кристалі.

Тривимірні дефекти (об'ємні)**.** До них відносяться скупчення вакансій, що утворюють пори і канали; частки, що осідають на різних дефектах, наприклад пухирці газів, пухирці маткового розчину; скупчення домішок у вигляді секторів і зон росту. Об'ємні дефекти знижують пластичність, впливають на міцність, на електричні, оптичні і магнітні властивості кристала – так само, як і дислокації.

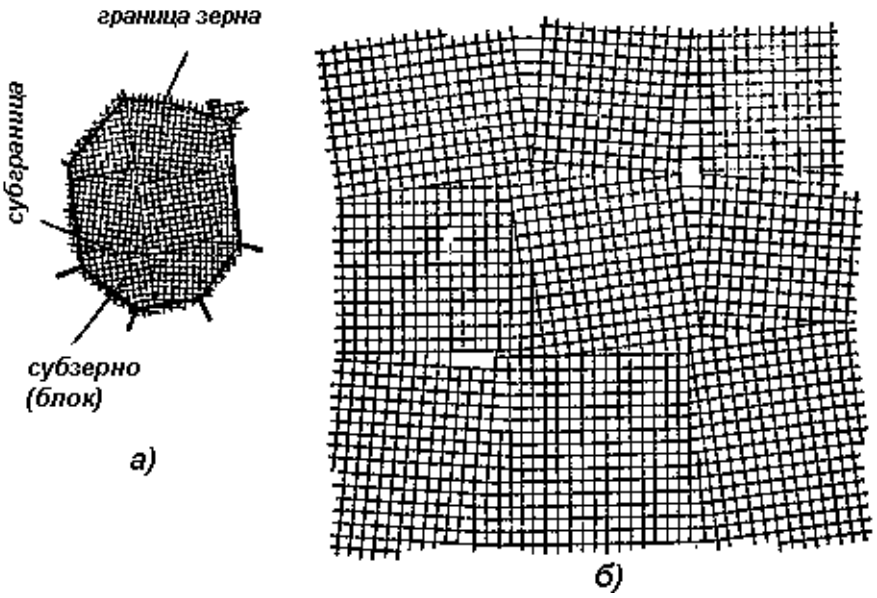


Рис. 1.19. Схема кристаліта (зерна) металу з його границями (*а*) та блочна (мозаїчна) структура всередині кристаліту (*б*)

Певне уявлення про структуру об'ємних дефектів у полікристалічному матеріалі дає рис. 1.19. Крім границі кристалітів в середині кожного кристаліту теж є міжплощинні структурні дефекти.

Взагалі, об'ємні дефекти – це пори, включення твердої, рідкої чи газоподібної фаз у кристалах, кластери та інші макроскопічні ускладнення структури. Для матеріалів, застосованих в електронній техніці, тривимірні дефекти можуть мати принциповий характер, але тут не розглядаються.

1.3. Симетрія кристалів: елементи і операції симетрії

Речовини того ж самого хімічного складу, які перебувають у твердому агрегатному вигляді, можуть мати різні властивості. Наприклад, алмаз, графіт, графен та фулерен являються різними кристалічними формами вуглецю й характеризуються різною симетрією оточення атомів, викликану різними фазовими станами речовини, природою електронних зв'язків та симетрією електронних оболонок атомів.

Вважається, що до твердих тіл слід відносити тільки кристали. Більшість так називаних твердих речовин, наприклад, скло чи застигла смола, у дійсності являються переохолодженими рідинами. Як уже відмічалося, аморфні речовини строго не впорядковані у внутрішній структурі і не мають визначеної зовнішньої форми.

Згідно визначення, кристалом називається тіло, що в силу своїх властивостей приймає форму, обмежену площинами, що називаються гранями. Більш повне визначення кристалу характеризує саме ті внутрішні властивості речовини, які відрізняють кристалізований її стан від аморфного або рідинного, й зовнішнім проявленням чого являється багатогранна форма кристалу.

Зв'язок між геометрією зовнішньої форми і внутрішньою побудовою кристалів та їхніми фізичними властивостями встановлюється ***фізичною кристалографією*** (скорочено – *кристалофізикою*).

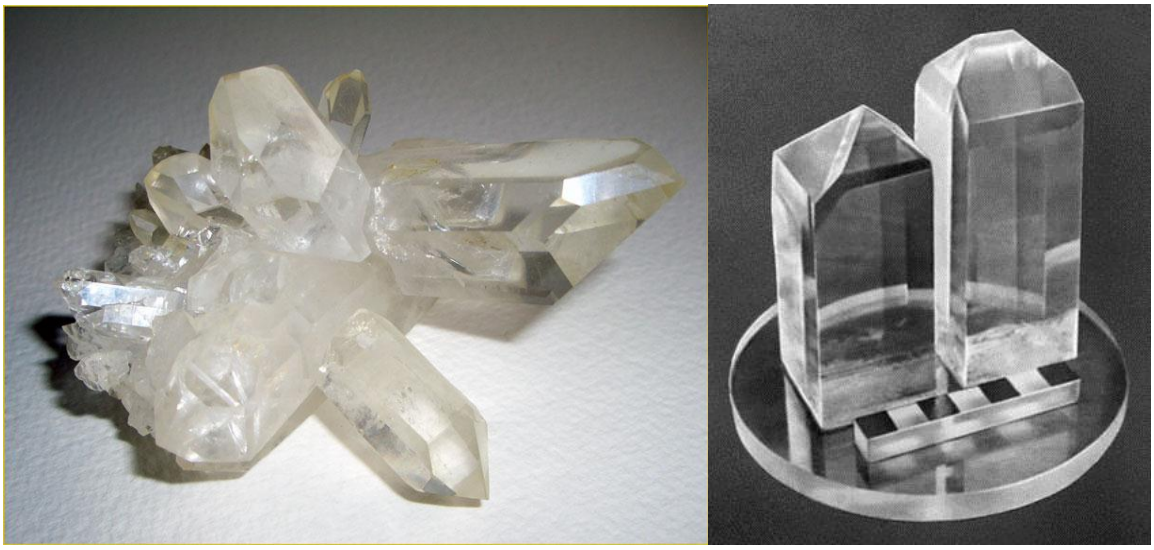
Кристалофізика спирається на принципи, що встановлюють зв'язок між геометричною симетрією кристалів та симетрією їх фізичних властивостей. Визначальними є принципи Неймана та Кюрі, які мають універсальний характер (детально розглянуті у розділі 1.5…..).

Математичний апарат кристалофізики використовує векторну та тензорну алгебру. Оскільки для сучасного електронного приладобудування задачі отримання монокристалів та монокристалічних орієнтованих плівок являються одними з найважливіших, то для спеціалістів-матеріалознавців важливим являється здобуття знань як про класи й операції симетрії, так і про основні поняття векторної та тензорної алгебри.

Дослідження симетрії зовнішніх форм кристалів за допомогою теорії точкових груп сприяє вивченню симетрії внутрішньої побудови кристалів (як атомарної, так і електронної). При цьому розташування в кристалі окремих

атомів чи атомних асоціацій описується теоріями точкових або просторових груп.

У природі зустрічаються досить великі кристали, грані яких добре помітні візуально й кристалічна природа яких безсумнівна. Зустрічаються й маленькі кристалики, помітні лише під мікроскопом. Лінійні розміри кристалів можуть бути досить великими, навіть більшими за 1 м, й досить маленькими, меншими ніж 1 мкм. При цьому кристалам, як правило, властива *симетрія зовнішньої форми*. На рис. 3.1 показано приклади – шостигранні природні кристали кварцу та синтетичні кристали дігідрофорфату калію KH_2PO_4 (KDP), що мають вельми досконалу чотиригранну структуру.



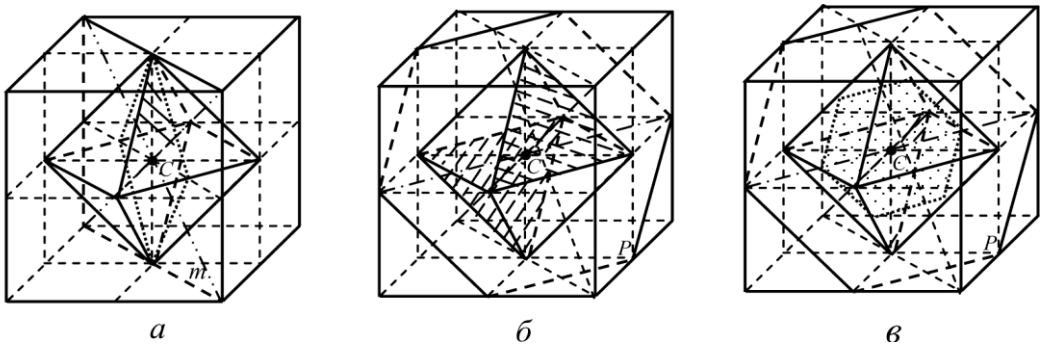
а *б*

Рис. 1.20. Гексагональні кристали кварцу (*а*) та тетрагональні кристали KDP (*б*)

Говорячи про найпростіший тип симетрії – кубічну, характерну, наприклад, для кристалів хлориду натрію й алмазу (відповідно – ***куб*** і ***октаедр***, рис. 1.20) можна помітити чотириразове суміщення з вихідним положенням при повороті навколо осі, що проходить через центри протилежних граней куба, які являються двома протилежними вершинами октаедра.

Набір елементів симетрії куба й октаедра однаковий. Поверхню правильного шестикутника $\bar{P}$ (рис. 1.21, *б* і 1.21, *в*) можна розглядати як інверсійну площину симетрії $\bar{m}$ – в кубі їх чотири. Грані октаедра являють собою рівносторонні рівнобіжно розташовані трикутники, повернуті в просторі відносно один до одного на кут, кратний 60° (два з таких

рівнобіжних трикутника показані заштрихованими). Через те, що до однакової орієнтації розглянутих трикутників у просторі може привести відбиття поверхнею шестикутника $\overline{P}$ й поворот цього відбитку на кут, кратний 180°, напрямок <111> у кубічних кристалах може виконувати роль як осі третього порядку 3, так і роль інверсійної осі другого порядку $\overline{2}$ (центр інверсії являється також і центром симетрії *C*).



а *б* *в*

Рис. 1.21. Особливості симетрії куба й правильного октаедра, побудованого у ньому: *а* – площина симетрії *m*, що проходить через два протилежні ребра куба (розділяє як куб, так і октаедр у кубі на дві рівні частини; таких площин у кубі 6); *б* – в кубі правильні шестикутники перпендикулярні до чотирьом осей третього порядку (просторових діагоналей куба – <111>), причому площини кожного з цих шестикутників рівнобіжні двом протилежним граням октаедра; *в* – правильні шестикутники, що розділяють на рівні частини не тільки куб, але й октаедр

Симетрія в геометричних формах виявляється в здатності фігури закономірно повторювати в собі свої частини. Кристалограф Федоров так визначив це поняття: «Симетрія – це властивість геометричних фігур у різних положеннях суміщуватися з початковим положенням». Геометрична характеристика структур, що дозволяє уявити просторове розміщення частинок у ній, описується на підставі теорії симетрії, поняття якої весь час неперервно розширюється.

Під симетрією розуміють наявність в об’єктах і явищах незмінної, інваріантної властивості стосовно деяких визначених перетворень. Так, симетрія простору–часу відносно зміщення та поворотів фізичної системи визначає інваріантість законів збереження енергії, імпульсу й моменту кількості руху. Це свідчить про те, що не буває будь-яких переважних напрямів у просторі та якихось виокремлених моментів часу. У мікросвіті, що описується законами квантової механіки, ґрунтовні прояви симетрії стосуються не тільки нескінченних перетворень координат і часу, але й дискретних перетворень. Наприклад, це заміна частинок на античастинки

(прояв антисиметрії), інверсії простору (відбиття в дзеркалі) і зміна знака часу, що відповідає також спеціальним законам збереження в мікросвіті.

Різні прояви симетрії в природі мають раціональне пояснення. Вважається, що за симетричну побудову кристалів відповідають сили взаємодії між частинками, які формують його структуру. Переривчастість (дискретність) матерії дозволяє цим частинкам розміщуватися відносно одна одної тільки згідно з певними законами за умови, що їхня енергія мінімальна, а простір заповнюється без проміжків.

Причина геометрично правильної зовнішньої форми кристала полягає в геометрично правильній внутрішній його будові – просторовій решітці. Просторова решітка кристала – це абстракція, яка дозволяє описати правильне, закономірне чергування атомів або іонів у кристалі й допомагає однозначно визначити макроскопічну форму кристала. Ця решітка нескінченна й будується ***трансляцією елементарної комірки*** кристала в кристалографічній системі координат нескінченним закономірним повторенням у просторі однакових структурних одиниць.

Як простий приклад на рис. 1.22 показано різні трансляції елементарної комірки двовимірного кристала на площині. Усі зображені пари векторів і є векторами трансляцій решітки. Вектори a_4 і b_4 – це не примітивні вектори трансляцій, оскільки вектор трансляції T не можна виразити як $T = n_1a_4 + n_1b_4$, де n_1 і n_2 – цілі числа.

Метрика елементарної комірки ідеального кристала визначається відстанями до найближчих атомів або іонів таких самих, що й атом або іон, вміщений в початок координат. У найпростіших кристалах (наприклад, у кристалах міді, срібла, золота, лужних металів) структурна одиниця складається усього з одного атома.

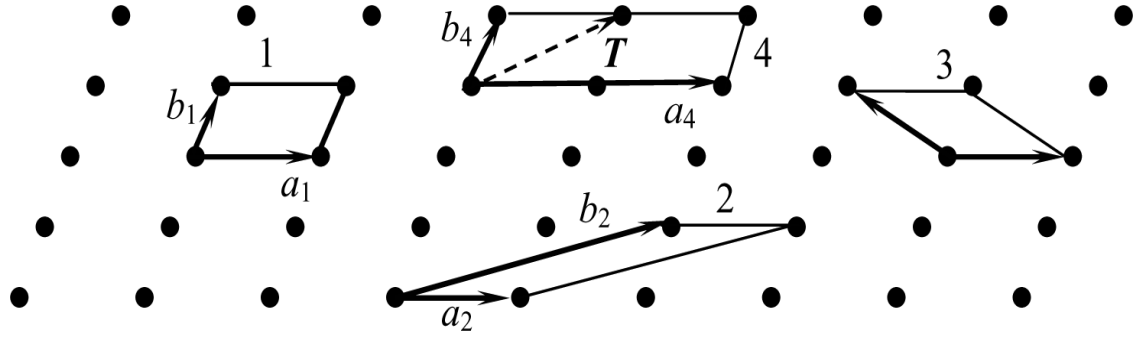


Рис. 1.22. Елементарні комірки двовимірних кристалічних ґраток

У кристалах складнішої структури елементарна комірка може містити в собі кілька (в органічних кристалах – понад 100) атомів або молекул. У

білкових кристалах ця кількість у структурній одиниці може досягати до 10^4. Кристалічні ґратки можуть суміщуватися одна з одною як у результаті трансляційних перетворень, так і внаслідок різних точкових операцій симетрії.

Для опису симетрії кристалів і їхніх фізичних властивостей, так само, як і для визначення симетрії геометричних фігур, досить уявити звичайну симетрію лише елементів простору (елементарної комірки кристала). У теорії симетрії об'єкт дослідження – фігура, тобто деяка просторова сукупність точок.

Елементом симетрії кінцевих фігур називають уявний геометричний об'єкт, за допомогою якого здійснюється операція симетрії. До елементів симетрії належать площини симетрії, осі симетрії і центр симетрії (центр інверсії).

Операцією симетрії називають операцію суміщення точки (або частини фігури) з іншою точкою (або частиною фігури). Обидві частини фігури, що суміщаються, симетричні. Операції ***точкової симетрії*** залишають на місці, принаймні, одну точку кінцевої фігури. Це точка перетинання всіх елементів симетрії.

Як симетричні перебудови, або *операції симетрії* для тривимірних фігур вибирають ***повороти*** і ***дзеркальні повороти,*** або *повороти* й *інверсні повороти*, а також ***відбиття в площині симетрії***. Розрізняють елементи симетрії першого і другого роду. До перших належать площина симетрії, поворотні осі симетрії і центр інверсії (симетрії), до других – складні елементи симетрії: інверсійні й дзеркально-поворотні осі.

Площиною симетрії називають площину дзеркального відбиття, що здійснює суміщення симетрично однакових точок (для означення елементів симетрії конкретного класу кристала площину симетрії можна позначати через *P*). Наприклад, дзеркальна площина, що є діагональною площиною в кубі, поділяє його на дві рівні дзеркально суміщені частини. Дзеркальну площину в міжнародній системі позначають буквою *m* (від англ. *mirror* – дзеркало). Вона ділить навпіл усі перпендикулярні до неї відрізки, що з'єднують симетричні (симетрично рівні) точки (частини фігури).

Площина може бути і більш складним елементом симетрії. Наприклад, площина, що проходить через правильний шестикутник (рис. 3.3), також поділяє куб на дві рівні частини, але вона вже не є простою дзеркальною площиною *m* куба. Її можна визначити як *інверсну площину* $\overline{m}$ (інше позначення: $\overline{P}$). Для виконання цієї операції симетрії (у цьому випадку

суміщення куба) відбиття в площині потрібно доповнити поворотом на 180° навколо осі, що перпендикулярна до неї. Тобто у цьому разі потрібна «*подвійна інверсія*»: перша – відбиття в площині, що проходить через шестикутник, друга – відбиття в площині, паралельній діагональній площині куба, одна з просторових діагоналей якого перпендикулярна до площини шестикутника. Отже, $\overline{m}$ – це елемент симетрії *другого роду*, що являє собою спільну дію дзеркальної площини симетрії і поворотної осі $\overline{2}$, перпендикулярної до цієї площини.

Поворотною віссю симетрії n-го порядку називається вісь L_n, з поворотом навколо якої на деякий кут $\alpha = 360^o/n$, названий елементарним кутом, відбувається суміщення симетричних (сумісно рівних) точок. Поворотні осі позначають символами 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, …, ∞, де числа вказують на порядок осі.

Якщо мова йде не про кристал, а про довільно вибрану фігуру, то порядок поворотної осі може бути яким завгодно. Наприклад, куля має нескінченно велику кількість поворотних осей, зокрема осей нескінченного порядку (тобто куля суміщається з вихідним положенням під час повороту на будь-який кут, зокрема й на нескінченно малий). Циліндр має одну вісь нескінченного порядку й нескінченно велику кількість осей другого порядку (рис. 1.23).

Інколи для суміщення фігури з її вихідним положенням необхідно виконати не тільки поворот на елементарний кут, але й відбиття в допоміжній площині, яка має бути перпендикулярною до осі, навколо якої повертається фігура. При цьому допоміжна площина це не завжди площина симетрії фігури.

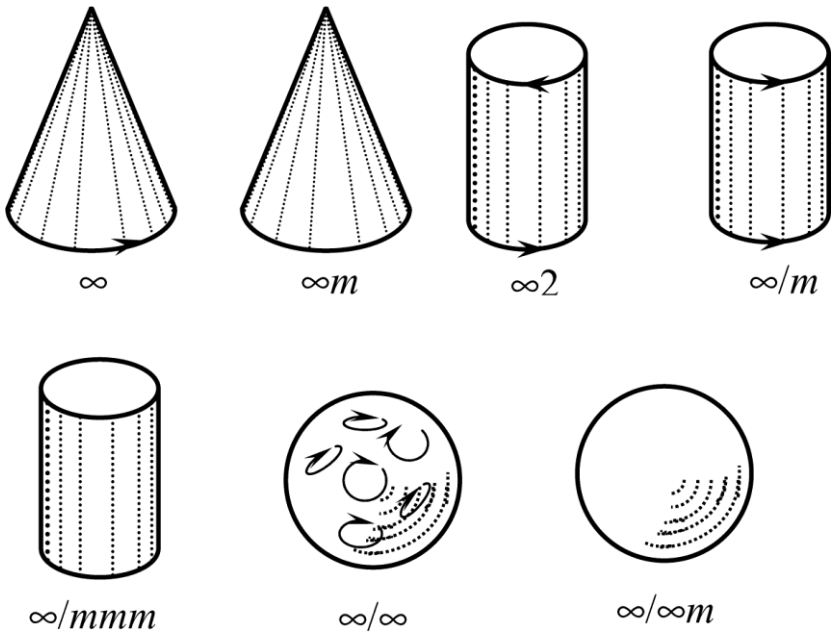


Рис. 1.23. Геометричні фігури, що символізують граничні групи симетрії П. Кюрі

Подібні складні осі, або осі складної симетрії, називаються дзеркально-поворотними осями L_{ni}. Їх позначають символами $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{5}$, $\bar{6}$, $\bar{7}$, …, $\bar{\infty}$… Операції, виконувані за допомогою дзеркально-поворотних осей, можна здійснити й за допомогою інверсійних осей (позначених також через L_{ni}).

У кристалах порядок можливих поворотних і дзеркально-поворотних осей строго обмежується. Ці осі можуть бути лише першого, другого, третього, четвертого і шостого порядків. Якщо є кілька осей симетрії, то вісь, порядок якої вищий від другого, називається головною.

Обидва кінці поворотної осі симетрії можуть бути різними – тоді це полярна вісь, як у випадку осі 4, що проходить через тетрагональну піраміду (рис. 1.24, *а*). Полярні осі характерні й для деяких кристалів (нецентросиметричних).

Показана на рис. 1.24, *б* площина симетрії перпендикулярна до осі 4; у цьому випадку симетрія фігури позначається як 4/*m*. Якщо ж вісь лежить у площині симетрії, то ніяких розділових знаків не ставлять, наприклад, 4*m*. Для кристалів позначення симетрії мають вигляд: *m*, 2*m*, 3*m*, 4*m*, 6*m*. Вісь симетрії першого порядку, тобто 1, при знаку *m* не позначають, тому що вісь симетрії першого порядку наявна завжди (з поворотом на 360° будь-яка фігура суміщується).

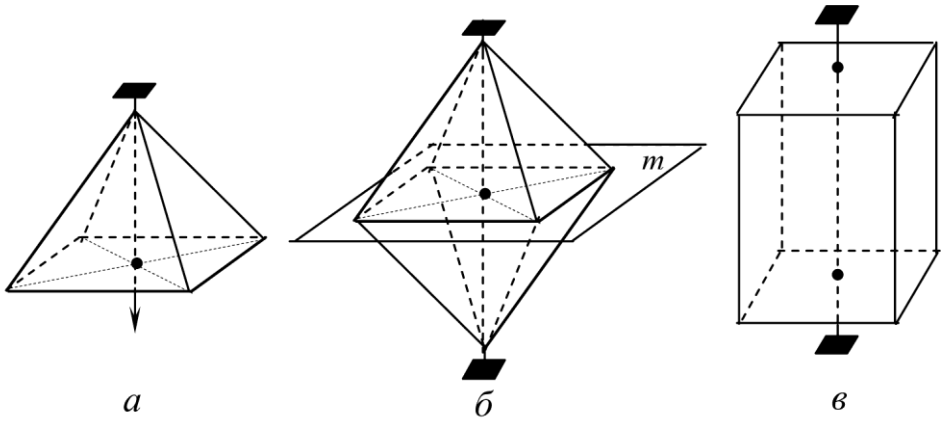


Рис. 1.24. Полярні та біполярна поворотні осі четвертого порядку: *а* – тетрагональна піраміда; *б* – тетрагональна біпіраміда; *в* – тетрагональна призма

Крім звичайних осей симетрії, існують інверсійні осі. Інверсійні осі *n*-го порядку (осі L_{ni}) суміщають спільну дію поворотної осі й центра інверсії.

Центр симетрії (центр інверсії) – це особлива точка всередині фігури або елементарної комірки; вона характеризується тим, що будь-яка пряма, проведена через центр симетрії, яку позначають символом $\bar{1}$ (*C*), попадає в однакові (відповідні) точки фігури по обидва боки від центра на однакових відстанях. Симетрична перебудова в центрі симетрії – це дзеркальне відбиття в точці (рис. 1.24, *б*). У цій точці, подібно об'єктивові, зображення інвертується.

Іноді дві симетрично однакові фігури не можуть бути суміщеними не інакше, як тільки за допомогою дзеркального відбиття. Як приклад, на рис. 3.6, *а* показано природні кристали «лівого» і «правого» кварцу, а на рис. 3.6, *а* – дві молекули, однакові за хімічним складом органічної сполуки (які не мають поворотних осей симетрії).

Фігури, що можуть бути суміщені одна з одною тільки через дзеркальне відбиття, називаються енантіоморфними. Однак, згідно з визначенням, дві половинки куба, одержувані від поділу площиною $\bar{m}$ (див. рис. 1.24), не можна вважати енантіоморфними, оскільки суміщення куба може бути виконано і за допомогою осі 3 (у цьому випадку [111]), перпендикулярній до площини шестикутника.

Явище енантіоморфізму кристалів, виражене в утворенні лівих і правих форм (наприклад, кристалів кварцу) спричиняє енантіоморфізм фізичних властивостей. Наприклад, у лівих формах кристалів площина поляризації світла обертається за годинниковою стрілкою, а в правих – проти годинникової стрілки. Це явище важливе з погляду практичного використання таких кристалів.

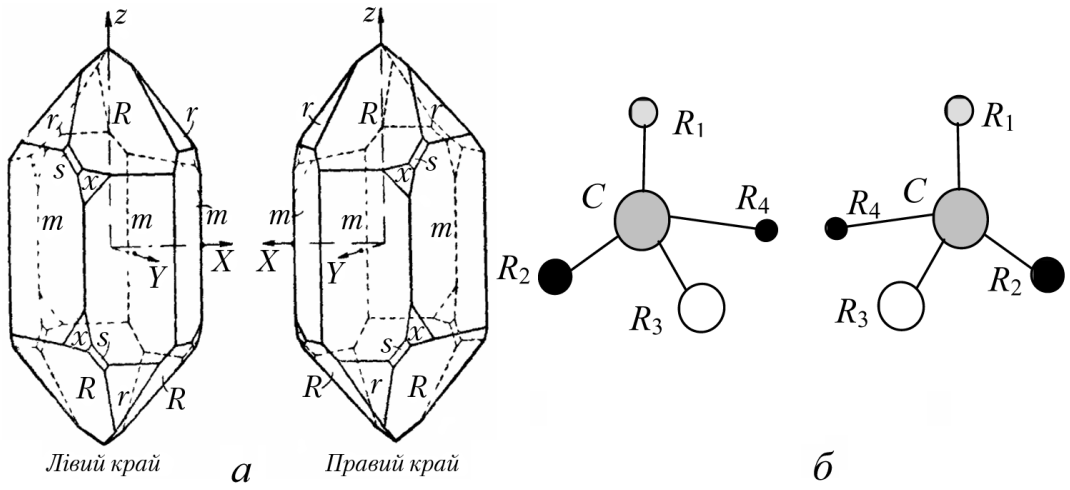


Рис. 1.25. Енантіоморфізм у кристалі кварцу (*а*) і в деяких молекулах (*б)*

Як підсумок викладеного, можна зробити такі ***висновки:***

1. Операції суміщення частин фігури простими повертаннями не потребують спеціального розгляду.

2. Суміщення частин фігур під час дзеркальних поворотів досягається складною операцією – повертанням і наступним відбиттям частини фігури в площині, перпендикулярній до осі обертання.

3. Інверсійний поворот – це повертання, доповнене інверсією фігури в точці, наприклад, у точці *O*, яка є її центром тяжіння.

4. Операція інверсії – відбиття фігури в точці *O* і, якщо ця фігура суміщається сама із собою інверсією в цій точці, то ця точка називається центром симетрії і позначається через $\bar{1}$ або *C*.

5. Елементами точкової симетрії, крім центра інверсії, є осі обертання та дзеркальні площини. При цьому елементарні комірки в кристалах як елементи симетрії можуть мати центр симетрії, дзеркальні площини й осі симетрії першого, другого, третього, четвертого і шостого порядків. Прості осі позначають символами 1, 2, 3, 4, 6, а дзеркальні (або інверсійні) осі – $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$. Однак до групи симетрії фізичних властивостей кристалів і фізичних полів можуть входити також і осі симетрії нескінченного порядку; їх позначають знаком ∞. (Тут і далі використано загальноприйняті міжнародні символи).

Як простий приклад на рис. 1.26 показано набір елементів симетрії куба, що має центр симетрії $\bar{1}$ (у його геометричному центрі), три осі 4 (четвертого порядку), три осі 3 (третього порядку), шість осей 2 (другого порядку), три площини симетрії, паралельні граням куба, і шість діагональних площин симетрії. Через велику кількість елементів симетрії кубічні кристали називають

високосиметричними. Інші класи кристалів мають набагато меншу кількість елементів симетрії.

Поняття «елемент симетрії» ширше, ніж поняття «операція симетрії». Елемент симетрії містить у собі всі стадії цієї операції. Наприклад, під віссю симетрії (інакше позначуваній як L_4) розуміють сукупність операцій, яка включає $4^0 = 1$, $4^1 = 4$, $4^2 = 2$, $4^3 = 4^{-1}$. Перша з операцій являє собою операцію ототожнення, друга – поворот на 90°, третя – поворот на 180° (повороти на 180° у протилежні боки еквівалентні). Операція 4^3 являє собою поворот на 270° у деякому напрямі, вона рівнозначна поворотові в протилежному напрямі на 90° (4^{-1}).

Сукупність усіх операцій симетрії не може бути довільною. Ця сукупність утворює групу симетрії, що задовольняє визначені постулати. Поняття групи вводиться в математику в такий спосіб. Множина різних елементів *a, b, c,* … складає математичну групу, якщо вона задовольняє такі умови:

– добуток будь-яких двох елементів або квадрат якого-небудь елемента множини належить тій самій множині;

– для будь-яких трьох елементів множини виконується асоціативний закон (сполучний): $a(bc) = (ab)c$;

– у множині існує одиничний елемент e такий, що $ae = ea = a$;

– для будь-якого елемента a існує також елемент a^{-1}, що належить тій самій множині, так що $aa^{-1} = a^{-1}a = e$.

Усі ці умови задовольняє кожний з 32 класів симетрії. Елементи множини тут – це симетрійні перетворення, а операція множення елементів групи – послідовне застосування цих перетворень (множення в теорії груп не еквівалентне алгебричному або арифметичному множенню). Одиничним елементом для будь-якого класу симетрії можна визначити поворот навколо осі симетрії 1.

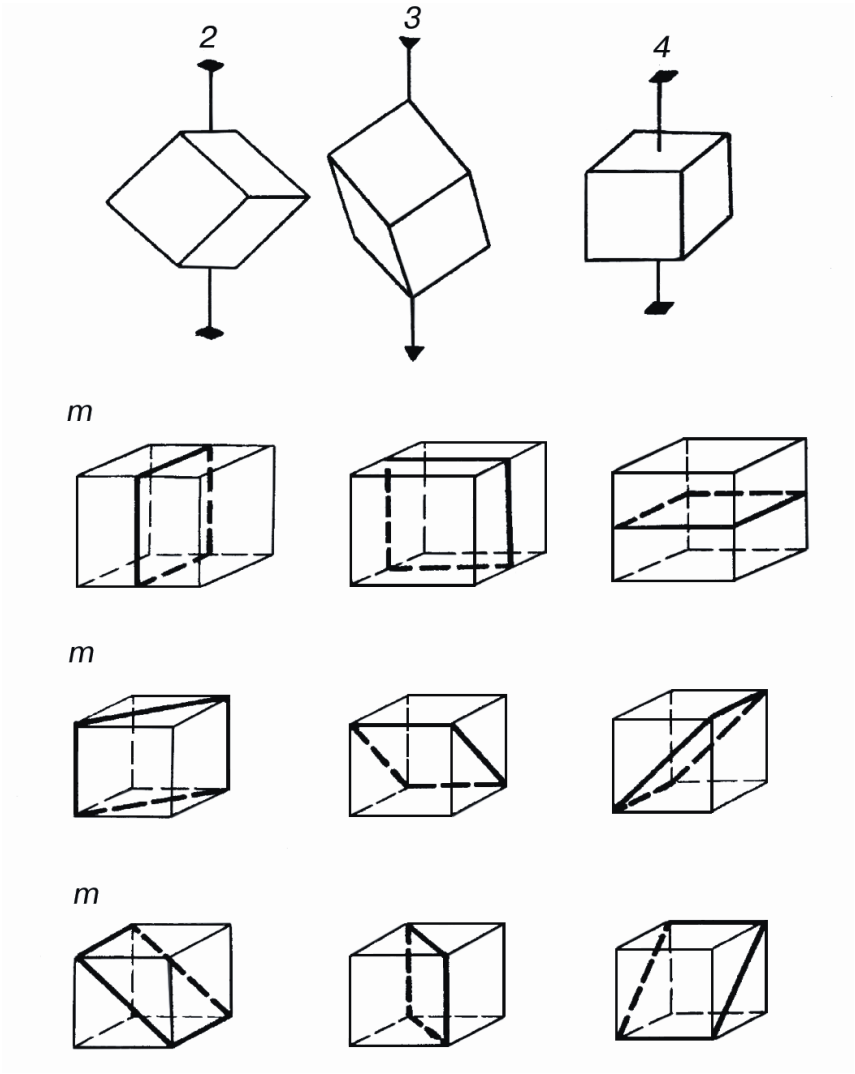


Рис. 1.26. Елементи симетрії куба

1.4. Класифікація кристалів за симетрією структури

Класом симетрії називають сукупність *елементів симетрії* кристала (або якого-небудь об'єкта), яка характеризує його можливі симетричні перетворення. Для кожного кристала можна обрати *елементарну комірку* і на її основі за допомогою трансляцій побудувати всю кристалічну решітку. *Трансляціями* називають переміщення, кратні розмірам елементарної комірки кристала.

Як простий приклад на рис. 1.27 показано побудову різних комірок для двовимірної (2*D*) кристалічної решітки. На площині кожна елементарна комірка визначається двома осями (*базисними векторами*), на основі яких будується відповідний елементарний паралелограм. Такі паралелограми заповнюють усю площину 2*D* кристала без проміжків.

Було показано, що в 2*D* кристалі можливі тільки п'ять типів ґраток, які відрізняються характерним набором елементів симетрії (такі елементарні ґратки названо *ґратками Браве*, для «двовимірного кристала» їх показано на рис. 1.27).

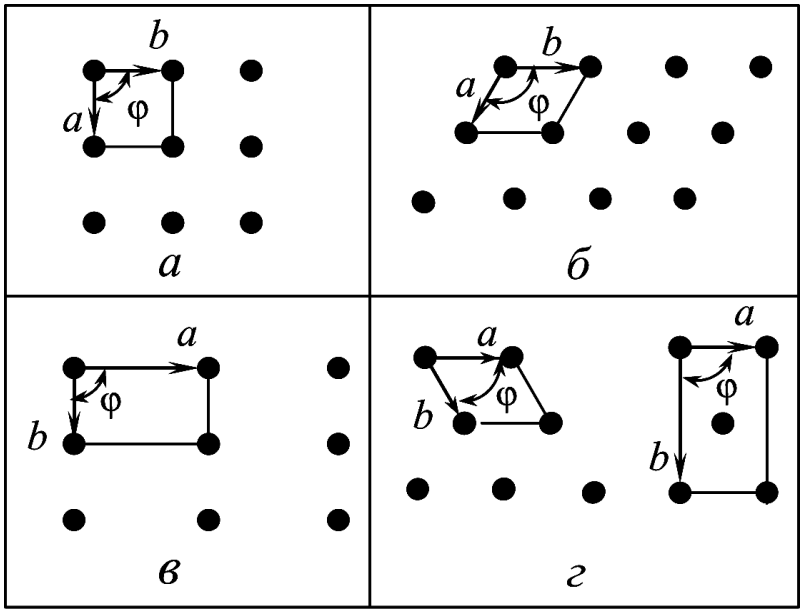
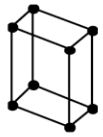
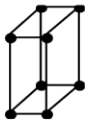
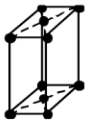
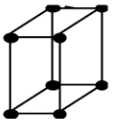
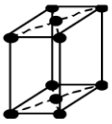
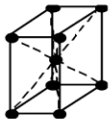
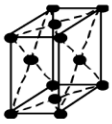
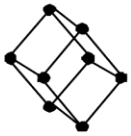
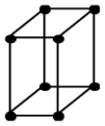
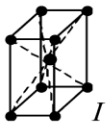
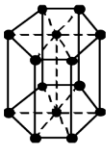
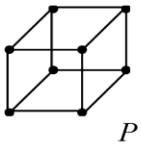
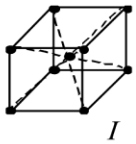
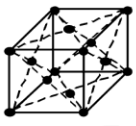


Рис. 1.27. Основні двовимірні ґратки: *а* – квадратна $|\boldsymbol{a}| = |\boldsymbol{b}|$, $\varphi = 90°$; *б* – гексагональна $|\boldsymbol{a}| = |\boldsymbol{b}|$, $\varphi = 120°$; *в* – прямокутна $|\boldsymbol{a}| \neq |\boldsymbol{b}|$, $\varphi = 90°$; *г* – центрована прямокутна (осі показано як для примітивної, так і для прямокутної елементарної комірки, причому для прямокутної комірки – $|\boldsymbol{a}| \neq |\boldsymbol{b}|$, $\varphi = 90°$)

Таблиця 1.1.

Чотирнадцять ґраток Браве

Сингонія (Базис ґратки)	**Тип ґраток**			
	Примітивна	Базо-центрична	Об'ємно-центрична	Гране-центрична
Триклинна $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^o$	 *P*			
Моноклінна $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^o$; $\beta \neq 90^o$	 *P*	 *C*		
Ромбічна (Орторомбічна) $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	 *P*	 *C*	 *I*	 *F*
Тригональна (Ромбоедрична) $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^o$	 *R*			
Тетрагональна $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	 *P*		 *I*	
Гексагональна $a = b \neq c$; $\alpha = 120^0$; $\beta = \gamma = 90^o$	 *P*			
Кубічна $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	 *P*		 *I*	 *F*

У просторі трьох вимірів (3*D*) елементарною коміркою кристалічної ґратки є паралелепіпед, побудований на трьох базових векторах. Точки перетину базових векторів, тобто перетину елементарних трансляцій, що складають просторову ґратку, називають вузлами. Вузол може бути як у

проміжку між матеріальними частинками, так і в центрі ваги однієї частинки або групи частинок.

Як і в плоскій сітці 2*D* решітці, об'єм примітивної елементарної комірки 3*D* кристала не залежить від її форми і є постійною величиною для цієї ґратки.

Просторова решітка кристала будується на основі паралельного перенесення елементарних комірок, які, дотикаючись одна до одної цілими гранями, заповнюють весь простір без проміжків.

Вибір елементарних трансляцій не однозначний. Тому з них вибирають найкоротші, які відповідають базисним векторам ґратки: *a, b, c*. Їх вибирають завжди так, щоб елементарна комірка мала максимальну кількість елементів симетрії, а отже, являла собою *точкову групу симетрії* всієї решітки. Симетрія кристалічної структури обмежує вибір елементарних комірок, придатних для її опису. Вибір базису, а відтак і самої решітки, має відповідати симетрії структури кристала.

Усе різноманіття кристалічних 3*D* структур, як показав Браве, описується за допомогою 14 типів ґраток. Їх розрізняють за базисом елементарних комірок і класифікують за сингоніями (табл. 1.1). Осі координат у кристалі – це три ребра, що виходять з однієї точки вибраного паралелепіпеда, які таким чином визначають *кристалографічні осі X, Y, і Z* (рис. 1.28). Іншими параметрами елементарної комірки є кути між цими осями: α – між осями *Y* і *Z,* β – між осями *Z* і *X,* а γ – між осями *X* і *Y*. Примітивні комірки Браве – це ті основні комірки, що дозволяють класифікувати кристали за *кристалографічними сингоніями*.

Примітивна комірка – це комірка з мінімальним об'ємом. Будь-яку лінійну періодичну структуру можна отримати, застосувавши до вихідної точки одну елементарну трансляцію.

Вибираючи комірку, Браве керувався трьома умовами:

- симетрія елементарної комірки має відповідати найвищій симетрії тієї сингонії, до якої належить кристал;
- елементарна комірка повинна мати якомога більшу кількість прямих кутів або однакових кутів та однакових ребер;
- елементарна комірка повинна мати мінімальний об'єм.

При цьому першу умову вважають важливішою за другу, а другу умову – важливішою за третю. Будь-яку кристалічну структуру можна подати за допомогою однієї з 14 комірок Браве, наведених у табл. 1.1. Розрізняють примітивні, об'ємоцентричні, гранецентричні, базоцентричні й ромбоедричні типи комірок Браве.

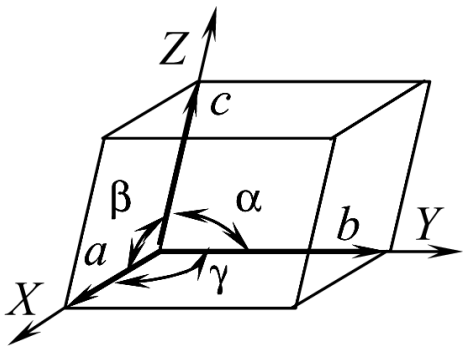


Рис. 1.28. Параметри, що визначають вибір метрики (базису) елементарної ґратки для різних класів кристалів: *a, b, c* – елементарні трансляції відповідно по осях координат *X, Y, Z* (кристалографічна система координат); α – кут, що лежить проти осі *X*; β – проти осі *Y*, γ – проти осі *Z*

Отже, відповідно до відмінностей у *a, b, c,* α, β, γ параметрах тривимірних комірок ці комірки поділяють на сингонії, які відрізняються набором елементів симетрії. Поділ на сингонії визначає вибір кристалографічної системи координат з трійкою базисних векторів, що характеризує цю систему: $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$ і $\boldsymbol{a}_3$, або, інакше кажучи, визначає вибір *метрики a, b, c,* α, β , γ (рис. 1.28). Відповідно до сингоній нараховується сім типів кристалічних структур: *триклинна, моноклінна, гексагональна, ромбоедрична, ромбічна, тетрагональна й кубічна*.

За характером взаємного розміщення основних трансляцій або за розміщенням вузлів усі кристалічні комірки розбиваються на чотири типи: примітивні (*P*); базоцентричні (*C, B* або *A*); об'ємоцентричні (*I*), гранецентричні (*F*). Комірку позначають через *A* (або *B, C*), якщо центровано пару граней, що перетинають трансляцію *a* (відповідно *b, c*). Для детального опису різних форм кристалів використовують 32 *групи точкової симетрії*, тобто 32 види елементарних комірок, що відрізняються набором елементів симетрії. При цьому симетрію елементарної комірки визначають такими чинниками:

- метрикою елементарної комірки (тобто осьовими відрізками *a, b, c* і кутами α, β, γ);
- розташуванням центрів ваги вузлів в елементарній комірці;
- власною симетрією вузлів ґратки;
- орієнтацією вузлів комірок відносно осей елементарних комірок.

Точковими групи симетрії називають тому, що в разі симетричних операцій залишається на місці хоча б одна точка (вузол) елементарної комірки кристала. Такою точкою, наприклад, є точка перетину всіх елементів симетрії, властивих цій елементарній комірці. Розподіл кристалів по семи системах і 32 класах наведено в табл. 1.1 і 1.2.

Для *плоских* (2*D*) систем можливі не 32, а тільки десять точкових груп симетрії: 1, 2, 3, 4, 6, *m*, *mm*2, 3*m*, 4*mm* і 6*mm*. Їх пояснює рис. 4.3 (усі інші перетворення симетрії виводять 2*D* решітку з її площини). Тільки ці сполучення елементів симетрії залишають точку в заданій площині. В усіх двовимірних точкових групах основна вісь симетрії перпендикулярна до розглянутої площини, а площина симетрії проходять уздовж цієї осі. Формально вважається, що в групі *m* площина симетрії проходить уздовж осі 1, що перпендикулярна до цієї площини.

Приклади симетрії плоских сіток трапляються, коли розглядають симетрію двовимірних кристалів або симетрію грані кристала, і особливо, коли вивчають фігури травлення або закономірне наростання на гранях кристала.

Таблиця 1.2.

Розподіл кристалографічних точкових груп за сингоніями

№ п/п	Сингонії	Класи симетрії
1	Триклинна	1, $\bar{1}$,
2	Моноклінна	*m*, 2/*m*
3	Ромбічна	*mm*2, 222, *mmm*
4	Тригональна	3, $\bar{3}$, 3*m*, 32, $\bar{3}m$
5	Тетрагональна	4, 4/*m*, 4*mm*, 422, 4/*mmm*, $\bar{4}$, $\bar{4}$2*m*
6	Гексагональна	6, 6/*m*, 6*mm*, 622, 6/*mmm*, $\bar{6}$, $\bar{6}$2*m*
7	Кубічна	23, *m*3, $\bar{4}$3*m*, 432, *m*3*m*

Для *тривимірних* (3*D*) систем точкових класів симетрії 32 та їх розподіл за сингоніями наведено в табл. 1.2. Використовувані при цьому сукупності елементів симетрії – це не випадкові набори елементів симетрії, а строго закономірні математичні угрупування. Такі сукупності виводять за визначеними правилами додавання елементів симетрії.

Елементи симетрії матеріальних фігур можуть, «складаючись», породжувати нові елементи симетрії. Досить знайти перші два-три елементи симетрії, щоб визначити повну сукупність усіх наявних у матеріальній фігурі елементів симетрії. Наприклад, для кубічної точкової групи *m*3*m* набір елементів симетрії такий: $3L_4\ 4L_3\ 6L_2\ 9P\ 4\bar{P}\ C$. Нагадаймо, що буквою L_n позначено вісь симетрії *n*, *P* – дзеркальну площину симетрії, $\bar{P}$ – інверсну площину симетрії, а *C* – центр інверсії (центр симетрії).

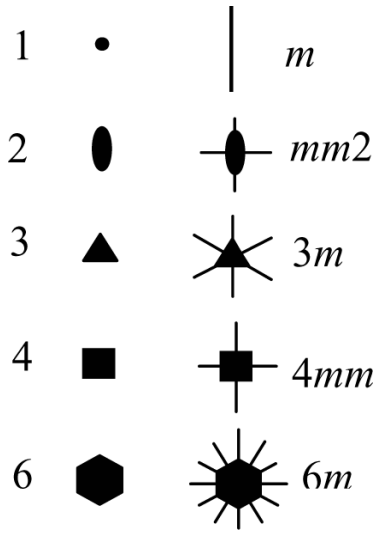


Рис. 1.29. Десять плоских кристалографічних груп симетрії

Сукупність елементів точкової симетрії кубічного класу *m*3*m* було показано на рис. 3.6. У такій симетрії кристалізується більшість металів, атомних напівпровідників типу алмазу, лугогалоїдні кристали і т. ін.

Для ідентифікації точкової групи симетрії (наприклад, *m*3*m*) не обов'язково виписувати всі її елементи – досить вказати тільки *породжувальні елементи симетрії*. Такий спосіб позначення точкових груп симетрії названо *кристалографічною номенклатурою*. Породжувальними називають ті елементи симетрії, які потрібно задати, щоб одержати всі елементи симетрії матеріальної фігури або кристала.

Повний набір елементів симетрії будь-якої матеріальної фігури називається групою (видом) симетрії цієї фігури. Різні автори пропонували різні способи вибору породжувальних елементів симетрії. Наприклад, фізики-теоретики віддають перевагу номенклатурі А. Шенфліса, наведеній в більшості навчальних посібників з кристалографії.

Річ у тім, що зазвичай симетрія більшості матеріальних фігур (наприклад, елементарних комірок кристала) характеризується декількома елементами симетрії, але не всі вони незалежні. Залежність між елементами симетрії випливає з теорем про сполучення елементів симетрії структур, основні з яких можна в спрощеному вигляді сформулювати так:

– якщо в матеріальній фігурі є дві пересічні під кутом α площини симетрії, то на їх перетині виникає вісь симетрії порядку $n = 360°/2\alpha$;

– сумарне симетричне перетворення – два повороти на 180° – можна замінити послідовним відбиттям у двох взаємно перпендикулярних площинах;

– на перетинанні парної осі й площини симетрії виникає центр симетрії.

Залежно від кількості особливих (одиничних) напрямів та наявних осей симетрії кристали підрозділяють на *три категорії*: вищу, середню й нижчу.

Основна ознака належності кристала до ***нижчої*** категорії симетрії – це те, що він не має осей симетрії порядку, вищого за другий. Нижчою категорією симетрії класифікують *триклинну*, *моноклінну* й *ромбічну* сингонії. Найменше поширені в природі кристали з решіткою, в основу якої покладено комірку з трьома нерівними ребрами і трьома нерівними кутами. *Триклинна* решітка єдина, що не має ніяких елементів обертальної симетрії чи дзеркальних площин. Усі ґратки мають центр інверсії.

До кристалів ***середньої*** категорії за симетрією належать ті, у яких обов'язково наявна одна вісь симетрії порядку, вищого за другий, – головна вісь. Крім головної осі, можуть бути осі 2, площина *m* і центр симетрії *C*. За середньою категорією симетрії класифікують *тригональну, тетрагональну* й *гексагональну* сингонії.

Вищою категорією симетрії характеризуються кристали кубічної симетрії (кубічної сингонії), головна відмітна ознака яких – наявність чотирьох осей третього порядку ($4L_3$).

Таблиця 1.3.

Класифікація точкових груп симетрії (за А.С. Соніним)

I	II	III	IV	V	VI	VII
1	*m*	$\bar{1}$ *m*	2	*mm*2 $\bar{1}$	23	*m*3
2	*mm*2	$\bar{3}$ 2/*m*	222	*mmm*	432	$\bar{4}$3
3	3*m*	$\bar{4}$ 3/*m*	32	2/*m*	53	*m*
4	4*mm*	$\bar{5}$ 4/*m*	422	3/*mmm*	.	*m*3*m*
5	5*m*	$\bar{6}$ 5/*m*	52	3*m*	.	.
.	.	.	.	4/*mmm*	.	.
.	.	.	.	$\bar{4}$2*m*	. .	. . .
.	.	.	.	5/*mmm*		
				$\bar{6}$*m*2		
				. .		
				. .		
				. .		
∞	∞*m*	∞/*m*	∞2	∞/*mm*	∞∞	∞∞ *m*

Серед багатьох тисяч природних і штучно синтезованих кристалів, структуру яких вивчено, більше половини припадає на частку кристалів нижчої категорії. Майже всі метали і їхні сплави кристалізуються в класі *m*3*m* кубічної сингонії або в класі 6/*mmm* гексагональної сингонії. Такі напівпровідники, як германій, силіцій належать до класу *m*3*m*, але в переважній більшості напівпровідникові кристали, зокрема і GaAs, належать до точкової групи

симетрії $\bar{4}3m$ кубічної сингонії (структура типу сфалериту) і до точкової групи симетрії $6m2$ гексагональної сингонії (структура типу вюрциту). Майже немає речовин, що кристалізуються за класами 4, 3, 6, 432.

Наука про симетрію продовжує розвиватися. Як приклад у табл. 1.3 наведено класифікацію точкових груп симетрії, запропоновану А. С. Соніним. До таблиці, крім точкових груп симетрії кристалів, включено також граничні групи симетрії текстур і геометричних фігур.

Граничними групами симетрії, *або групами Кюрі* називають такі точкові групи симетрії, які мають осі симетрії нескінченного порядку (∞ і $\bar{\infty}$). У табл. 1.3 граничні групи симетрії завершують класифікацію точкових груп симетрії геометричних фігур і містять 32 точкові групи симетрії кристалів. Таких груп сім; їх зображують фігурами тіл обертання (рис. 3.4).

Ці групи описують симетрію кулі, циліндра й конуса.

Конус можна розглядати як піраміду, циліндр – як призму з нескінченною кількістю граней, а кулю – як граничну фігуру об'ємних багатогранників *(тетраедр, куб, октаедр, додекаедр, ікосаедр)*. Куля має нескінченно велику кількість поворотних осей, навіть нескінченного порядку (тобто суміщається з вихідним положенням з поворотом на кожний, зокрема й на нескінченно малий кут). Правильні багатокутники з кількістю сторін n мають осі симетрії того ж порядку, що й кількість сторін.

Звичайний ***циліндр*** має одну вісь нескінченного порядку і нескінченну кількість осей симетрії другого порядку, перпендикулярних до осі ∞. Крім того, циліндр має одну перпендикулярну до осі ∞ площину симетрії, нескінченну кількість площин, що проходять через вісь ∞, і центр симетрії. Групу симетрії такого циліндра позначають як ∞/mmm. Цю ж групу симетрії має еліпсоїд обертання.

Якщо циліндр закручений (скручений) навколо осі ∞, то всі його площини симетрії зникають. Групу симетрії такого циліндра позначають через $\infty 2$. Циліндр, який обертається, не має поздовжніх площин симетрії (група ∞/m). Нерухомий конус має вісь симетрії ∞ та площини симетрії, які проходять через неї (група симетрії ∞mm), а конус, що обертається, має тільки вісь симетрії ∞ (група ∞).

Куля як геометрична фігура може належати до двох груп симетрії. У першому випадку для кулі характерно те, що всі її діаметри (кількість їх нескінченна) мають симетрію циліндра (звичайного) і його групу симетрії позначають як $\infty/\infty/mmm$ (або ж $\infty/\infty m$). У другому випадку куля має діаметр із симетрією закрученого циліндра.

Групу симетрії такої кулі позначають так: ∞/∞/2. Реальним фізичним образом такої фігури є куля, «вирізана» із середовища, яке обертає площину поляризації світла (наприклад, з розчину цукру у воді).

Взаємне підпорядкування граничних груп симетрії кінцевих фігур та їх символічне позначення показано на рис. 1.30.

Група ∞ має тільки одну вісь симетрії нескінченного порядку. Ця група полярна і енантіоморфна, оскільки конус, що представляє цю групу, може обертатися як вправо, так і вліво. Вона гранична для кристалографічних груп – 6, 4, 3, 2, 1.

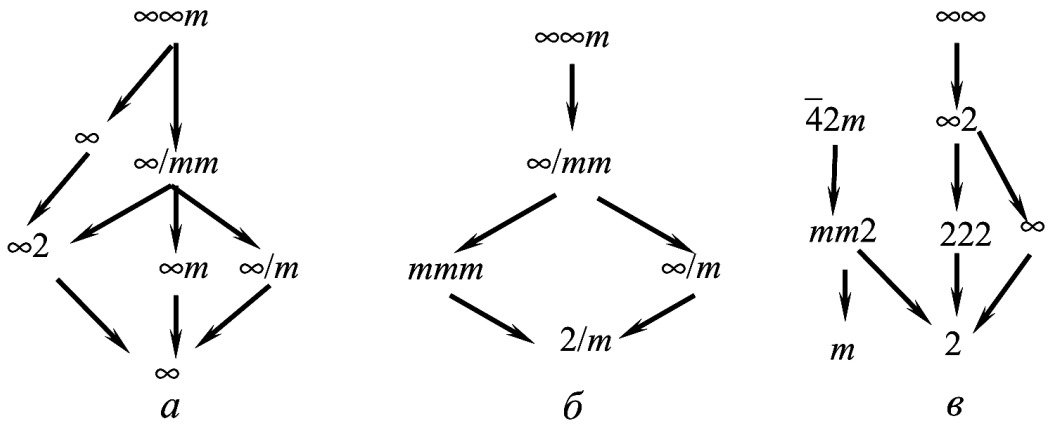


Рис. 1.30. Схеми супідрядності груп симетрії за класифікацією А.С. Соніна: *а* – для граничних груп симетрії; *б* – для груп симетрії властивостей однорідного тіла, які описуються симетричним тензором; *в* – для груп симетрії властивостей однорідного анізотропного тіла, що описуються аксіальним тензором

Група ∞*m* містить у собі вісь симетрії нескінченного порядку і нескінченну кількість поздовжніх площин симетрії. Її символізує нерухомий коловий конус. Група полярна, але не енантіоморфна. Таку симетрію має однорідне електричне поле: вектор напруженості електричного поля ***E*** зображується полярною стрілкою, як показано на рис. 1.31, *а*. Кінці стрілок несумісні. Поперечних елементів симетрії немає, але вздовж стрілки проходить нескінченна кількість поздовжніх площин симетрії.

Група симетрії ∞/*m* містить вісь нескінченного порядку, поперечну площину симетрії і центр інверсії. Цю симетрію має обертовий циліндр. Торці циліндра тільки видаються однаковими: Якщо розглядати з одного торця, циліндр обертається за годинниковою стрілкою, а якщо з другого торця – проти годинникової стрілки. Вісь симетрії такого циліндра «∞» не полярна: обидва її кінці суміщаються один з одним, відбиваючись у поперечній площині *m*. Циліндр, що обертається вправо, можна сумістити з

циліндром, що обертається вліво, перевернувши й наклавши один на одного без відбиття, що зумовлює брак енантіоморфних форм із симетрією ∞/*m*.

Симетрію ∞/*m* має поле постійного магніту й магнітне поле постійного струму. Вектор напруженості магнітного поля ***H***, так само як і вектор індукції ***B***, – це аксіальний вектор. Його позначення показано на рис. 1.31, *б*: відрізок довжиною $|\boldsymbol{H}|$ і колова стрілка, яка вказує напрям обертання. У такої стрілки є поперечна площина симетрії, але немає поздовжніх площин симетрії. Північний і південний полюси магнітного поля ***H*** переходять один до одного за допомогою операції симетрії, властивій самому полю. Полюси ж електричного поля не переходять один до одного ні за ніякими операціями симетрії.

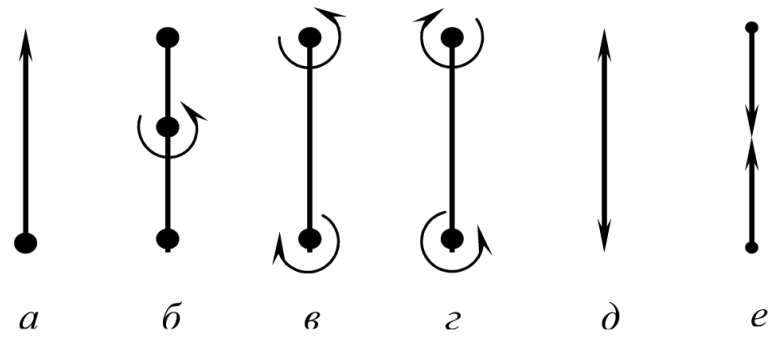


Рис. 1.31. Приклади графічного пояснення поняття полярності й аксіальності напрямів: *а* – полярний вектор (напруженість електричного поля); *б* – аксіальний вектор (напруженість магнітного поля); *в* і *г* – біаксіальні напрями (величина лівого та правого поворотів площини поляризації; *д* і *е* – біполярні напрями (відповідно напруження розтягання та стискання)

Фізичну суть різної симетрії магнітного й електричного полів відображено в рівняннях Максвелла. Для полярного вектора електричної індукції ***D***: div ***D*** = ρ, де ρ – об'ємна густина заряду, а для аксіального вектора індукції ***B*** магнітного поля div ***B*** = 0.

Ці два рівняння математично виражають той факт, що силові лінії електричного поля не замкнуті, оскільки наявні позитивні і негативні заряди, на яких починається і закінчується полярний вектор ***E.*** Навпаки, силові лінії магнітного поля замкнуті через дзеркальну однаковість полюсів магніту і відсутність магнітних зарядів.

Аксіальним вектором є також векторний добуток векторів [***A*** × ***B***], який змінює знак у разі переходу від правої системи координат до лівої (і навпаки) або зі зміною порядку векторів.

До групи ∞2 включено вісь симетрії нескінченного порядку й нескінченну кількість поперечних осей 2. На рис. 1.22 цю групу було подано циліндром, кінці якого закручено в різні боки; у цій групі можливий

енантіоморфізм. Позначення симетрії ∞2 показано на рис. 1.31, *г*. Вона характерна для обертання площини поляризації в анізотропному середовищі: незалежно від того, як спостерігається циліндр – знизу чи зверху – праве обертання залишається правим, ліве – лівим.

Група ∞/*mmm* відповідає згідно із симетрією нерухомому циліндрові (див. рис. 1.22) і позначається стрілкою з двома однаковими кінцями (рис. 1.31, *д* і 1.31, *е*). До цієї групи входять такі елементи точкової симетрії: одна вісь нескінченного порядку, одна поперечна й нескінченна множина поздовжніх площин симетрії, нескінченна множина поздовжніх осей 2 та центр симетрії. Таку симетрію має одноосьове механічне напруження стискання або розтягування, яка є тензорною величиною. Роль тензорів у фізиці твердого тіла розглянуто далі.

Симетрії групи ∞/∞*m* відповідає симетрія звичайної кулі (див. рис. 1.22): є центр симетрії і нескінченна множина осей нескінченного порядку та площин симетрії. Це симетрія тензорів нульового рангу, властива таким скалярним впливам, як гідростатичне стискання або однорідне нагрівання.

Група ∞/∞ містить нескінченну множину осей симетрії нескінченного порядку без площин і центра симетрії. На рис. 1.22 її було подано своєрідною кулею, усі діаметри якої закручені по правому або лівому гвинту відповідно до правої або лівої енантіоморфної форми. Таку симетрію має обертання площини поляризації в ізотропному середовищі.

Тридцять дві точкові групи симетрії кристалічних багатогранників – це підгрупи семи граничних груп, як це наведено в табл. 1.3.

1.5. Зв’язок між симетрією і фізичними явищами

Характерні ознаки фізичних властивостей кристалів – це їх анізотропія і симетрія. Властивості анізотропних кристалів, на відміну від ізотропних, виявляють досить високу чутливість до впливу зовнішніх полів. Зовнішні впливи, такі як теплота, механічне напруження, а також електричне й магнітне поля або додавання чужорідних атомів до кристала можуть змінювати умови динамічної рівноваги його частинок, тобто змінювати симетрію кристала, а отже, і його властивості. Можливість керування властивостями за допомогою зовнішніх впливів дозволяє створювати на основі кристалів перетворювачі різних видів енергії й інформації.

Принцип Неймана. Зв’язок фізичних властивостей кристалів з їх симетрією сформулював Нейман: с*иметрія фізичних властивостей кристала не нижча за симетрію його структури.* Це означає, що структура кристала завжди містить усі елементи симетрії його властивостей (але може мати й інші елементи симетрії).

Принцип Неймана до конкретних (експериментальних) ситуацій застосував П. Кюрі. Відповідно до принципу Кюрі кристал, що підпадає під зовнішній вплив, має ті елементи симетрії, які загальні для кристала, коли немає впливу, і для впливу, якщо немає кристала. Тобто в системі *кристал – вплив* залишаються тільки їхні *загальні* елементи симетрії. Геометричною ілюстрацією принципу Кюрі може бути випадок накладання двох симетричних фігур одна на одну: при цьому створюється фігура, що має тільки ті елементи симетрії, які є загальними для обох фігур за заданого їх взаємного розміщення.

Отже, поняття симетрії розширюється. Симетрію розглядають як стан простору, характерний для середовища, у якому відбувається таке явище. Наприклад, вирощуючи кристал, треба враховувати:

– стан та побудову середовища (наприклад, розчин або розплав речовини кристала);

– рух затравки зростаючого кристала відносно середовища, що його формує (або рух середовища відносно зростаючого кристала);

– вплив на вирощуваний кристал інших фізичних чинників.

Форма вирощеного кристала зберігає тільки ті елементи власної симетрії, що збігаються з накладеними на нього елементами симетрії середовища, і в результаті частина елементів симетрії кристала зовні зникає. Тобто

зберігаються тільки ті елементи власної симетрії, що збігаються з елементами симетрії середовища. Отже, кристал реагує на зміну умов кристалізації. Тому різним умовам кристалізації відповідають різні власні форми кристала. За надто відмінних фізико-хімічних умов мінерали одного й того самого хімічного складу кристалізуються в різні структури (явище *поліморфізму*). Такими є, наприклад, мінерали чистого вуглецю: кубічний алмаз, гексагональний алмаз, графіт, фулерен, вуглецеві нанотрубки і т. ін.

Застосовуючи принцип Кюрі, особливого значення надають *зниклим елементам* власної симетрії певного об'єкта. Така «зникла» симетрія називається *дисиметрією*. За цією концепцією для передбачення нових явищ дисиметрія більш істотна, ніж сама симетрія. Шубников навів такий показовий приклад застосування законів кристалофізики для обґрунтування *піроелектричних* точкових груп симетрії: «Візьмемо, наприклад, кристал турмаліну, що, як відомо, має симетрію 3*m* (одна вісь третього порядку і три пересічні по ній поздовжні площини симетрії *m*). Відомо також, що турмалін за рівномірного нагрівання електрично поляризується, тобто в ньому виникає однорідне електричне поле, спрямоване вздовж осі 3 (піроелектричний ефект). Однорідне електричне поле в кожній своїй точці має симетрію ∞*m*. У розглянутому прикладі середовище, у якому виникає піроефект, – це турмалін. Однак турмалін не єдине середовище, що має цю властивість: піроефект можливий також і в інших середовищах (кристалах і текстурах), якщо за симетрією вони належать або до групи ∞*m*, або до однієї з десяти підгруп: 1, 2, 3, 4, 6, *m*, 2*m*, 3*m*, 4*m*, 6*m* цієї групи «максимальної симетрії». Десять полярних груп кристалів, у яких можливий піроефект, так і називають – «піроелектричні групи».

Загальною властивістю всіх цих груп є те, що в них «немає» таких елементів симетрії, як *центр симетрії*, *поперечні площини симетрії* (*прості та дзеркальні*) *і нескінченна множина осей симетрії*, розміщених перпендикулярно і навкісно відносно існуючої осі. Сукупність цих *відсутніх* елементів симетрії і є тим, що Кюрі визначив як дисиметрію. Отже, можна стверджувати, що піроефект можливий у всіх середовищах, що мають зазначену дисиметрію.

Магнітні явища також не можна спостерігати у всіх точкових групах кристалів. Характеристична симетрія магнітного поля: ∞/*m*. Тому кристали зі спонтанною намагніченістю мають за своєю точковою симетрією бути підгрупами групи характеристичної симетрії: 1, 2, 3, 4, 6, $\bar{1}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$, 6/*m*, 4/*m*, 2/*m*, 1/*m*.

Одним з яскравих прикладів виявлення нових властивостей кристалів за дисиметрії варто вважати термоп'єзоелектричний ефект: появу піроелектричних властивостей у неполярних ацентричних кристалах у разі анізотропного обмеження деформацій. Часткове обмеження деформацій у 10 класах кристалів – «істинних п'єзоелектриках» – призводить до зниження симетрії електротеплового відгуку за рахунок анізотропії механічного впливу.

Ще один приклад дисиметрії, застосовуваний у техніці, – електроіндукований п'єзоефект. Без електричного поля електрична кераміка центросиметрична і немає п'єзоефекту. Однак прикладене поле (вектор) індукує у кераміці полярну вісь і, отже, індукує п'єзоелектричний відгук. У кераміці під дією зовнішнього поля зникає «сферична симетрія» властивостей. У разі досить великої діелектричної проникності діелектрика (наприклад, у сегнетоелектриках з розмитим фазовим переходом) електроіндукований п'єзоефект може бути рекордно великим.

Характерні приклади виявлення дисиметрії – ефекти, використовувані в недавно розроблених композитних п'єзоелементах типу «*Cymbal*» і «*Moonie*». П'єзоелектричні пластинки в цих елементах жорстко з'єднуються по краях із пружним металом, що перешкоджає виявленню поперечних п'єзодеформацій. У результаті в кілька разів зростає поздовжній п'єзоефект.

Принцип Кюрі дозволяє за точковою симетрією кристала передбачити, які фізичні ефекти певної симетрії можуть бути в ньому. Однак умови симетрії, які випливають з основного закону кристалофізики, через свою «абстрактну» природу вважаються тільки потрібними, але не достатніми для реалізації того чи того фізичного явища.

Наприклад, п'єзоелектричний ефект не реалізується в кристалах кубічної точкової симетрії 432, що, як видно з табл. 1.4, належить до точкових груп, що не мають центра симетрії. При цьому, втім, не враховується той факт, що в кристалах групи симетрії 432 є такий елемент точкової симетрії другого роду, як інверсійна площина $\overline{P}$, що не виключає наявності в цій групі центра симетрії.

Такий елемент симетрії, як інверсна плоскість $\overline{P}$, можна визначити і як точковий, і як трансляційний елемент симетрії. В останньому випадку він визначає переміщення елементарної комірки по гвинтових осях другого порядку, коли вона перед черговою заданою трансляцією повертається на 180°, визначаючи нейтрально полярні напрями в кристалі. Урахувати всі елементи симетрії, властивої цій точковій групі, можна тільки виходячи з аналізу повної симетрії кристала, зокрема й трансляційної.

Таблиця 1.4

Точкові групи симетрії кристалів

Елементи симетрії	Міжнародне позначення	Сингонії
1 C	1 $\bar{1}$	Триклинна
2 m 2, m, C	2 m 2/m	Моноклінна
2^3 2, m^2 2^3, m^3, C	222 mm2 mmm	Ромбічна
4 4, 2^4 4, m, C 4, m^4 4, 2^4, m^5, C $\bar{4}$, $\bar{4}$, 2^2, m^2	4 42 4/m 4mm 4/mmm $\bar{4}$ 4 $\bar{2}$ m	Тетрагональна
3 3, 2^3 3, m^3 $\bar{3}$ $\bar{3}$, 2^3, m^3, C 6 3, m ($\bar{6}$) 3, 2^3, m^4 6, 2^6 6, m, C 6, m^6 6, 2^6, m^7, C	3 32 3m $\bar{3}$ $\bar{3}m$ 6 $\bar{6}$ $\bar{6}m$2 622 6/m 6mm 6/mmm	Тригональна Гексагональна
2^3, 3^4 2^3, $\bar{3}^4$,m^3, C $\bar{4}^3$, 3^4, m^6 4^3, 3^4, 2^6 4^3, $\bar{3}^4$, 2^6, m^9, C	23 m3 $\bar{4}$3m 43 m3m	Кубічна

«Керування» властивостями кристалів використовують у техніці. Кристали з великим дисиметричним потенціалом досить чутливі до керуючих впливів і називаються *активними*. Такі активні діелектрики можуть перетворювати теплову й механічну енергію в електричну (і навпаки) безпосередньо в структурі твердого тіла. Тепер вважають, що поняття дисиметрії можна поглибити й уточнити. Про це свідчать дослідження в галузі еволюції біологічних об’єктів (наприклад, форм деяких раковин). Поряд зі зміною їх симетрії спостерігається «перетворення» зниклих елементів класичної симетрії в елементи *криволінійної* симетрії. Теорія переходу від

прямолінійних осей і площин симетрії до елементів криволінійної симетрії (гомології) у природних тілах організмів, кристалів, геологічних об'єктів дозволяє ученим висунути узагальнюючий принцип збереження симетрії в широкому її розумінні. Натепер у цьому напрямі робляться тільки перші кроки.

Кристалографічна та кристалофізична установки кристала. Для дослідження зв'язку між властивостями і симетрією кристала потрібне співвіднесення орієнтації вирізаних з монокристала пластинок, брусків або дисків з елементами симетрії кристала. Таку операцію виконують за допомогою *установлення кристала*, обумовленого правилами вибору системи координат відносно елементів симетрії кристала. Зазвичай використовують дві установки – *кристалографічну* (у кристалографії та для дослідження електронних спектрів у фізиці напівпровідників і металів) та *кристалофізичну* (у кристалофізиці й фізиці діелектриків).

У кристалографічній установці осі координат вибираються паралельно напрямам трансляцій просторової ґратки. При цьому осі кристалографічної системи координат можуть бути і не взаємно перпендикулярними – для кристалів, що належать до триклинної, моноклінної, ромбоедричної або гексагональної сингоній.

Поряд із кристалофізичною системою координат, яка не для всіх класів кристалів ортогональна, для опису фізичних властивостей кристалів вибирають *ортогональну кристалофізичну* систему координат, осі якої позначають або через *X, Y* і *Z*, або відповідно: 1, 2 і 3. При цьому за осі координат вибирають або осі симетрії, або нормалі до площин симетрії.

Наприклад, для моноклінної сингонії (табл. 1.4) вісь *Y* орієнтують по єдиній осі другого порядку, або ж напрямляють перпендикулярно до єдиної площини симетрії. Інші дві осі (*X* та *Z*) вибирають довільно – за «прив'язкою» до найбільш розвинутих граней або ребер кристала.

У ромбічній системі кристалофізичні осі спрямовуються по осях другого порядку або перпендикулярно до площин симетрії *m*. При цьому в класі *mm*2 вісь симетрії визначають як вісь *Z*.

Для кристалів тетрагональної сингонії віссю *Z* служить вісь четвертого порядку. Осі *X* і *Y* у всіх точкових класах симетрії цієї сингонії (за винятком 4, $\bar{4}$ і 4/*m*, де її обирають довільно) орієнтуються уздовж осей другого порядку або перпендикулярно до площин симетрії *m*.

У гексагональній системі вісь *Z* орієнтується уздовж осі симетрії найбільшого порядку. У класах 3*m* і $\bar{6}m2$ вісь *X* напрямлена перпендикулярно

до площини симетрії, а вісь *Y* – уздовж площини *m*. У класах 3, $\bar{3}$, 6, $\bar{6}$ і 6/*m* осі *X* і *Y* обирають довільно, а в інших класах симетрії, що належать до цієї системи, ці осі обирають уздовж осей другого порядку, за винятком класу 32, де вісь *Y* спрямовують перпендикулярно до *m*.

У кубічних кристалах за вісь *Z* беруть або вісь 2 (клас 23 і *m*3), або осі 4 і $\bar{4}$ (інші класи). Вісь *X* і *Y* орієнтують уздовж осей симетрії. Важливо відзначити, що у всіх випадках осі *X* і *Y* обирають так, щоб утворювалася *права* система координат.

Для просторових ґраток будь-якої симетрії як масштаб (одиничних відрізків) беруть цілі числа, кратні розмірам елементарної комірки (a_1, a_2, a_3). Координати будь-якої точки кристала однозначно задаються символом напряму.

Кристалографічним напрямом називають напрям прямої, що проходить принаймні через два вузли ґратки. Один з цих вузлів можна взяти як початок координат [000]. Кристалографічний напрям $\boldsymbol{r}$ (ряд вузлів ґратки) цілком визначають лежачим на ньому вузлом, найближчим до початку координат, і позначають символом [*mnp*], де *m, n, p – індекси Міллера*. При цьому вектор $\boldsymbol{R}$, що збігається з цим напрямом, можна записати як

$$\boldsymbol{R} = m\boldsymbol{a_1} + n\boldsymbol{a_2} + p\boldsymbol{a_3}.$$

Незалежно від кутів між осями координат кристалографічні осі координат мають такі індекси Міллера: вісь *X* – [100], вісь *Y* – [010], вісь *Z* – [001]. Індекси *осей* записують у квадратних дужках.

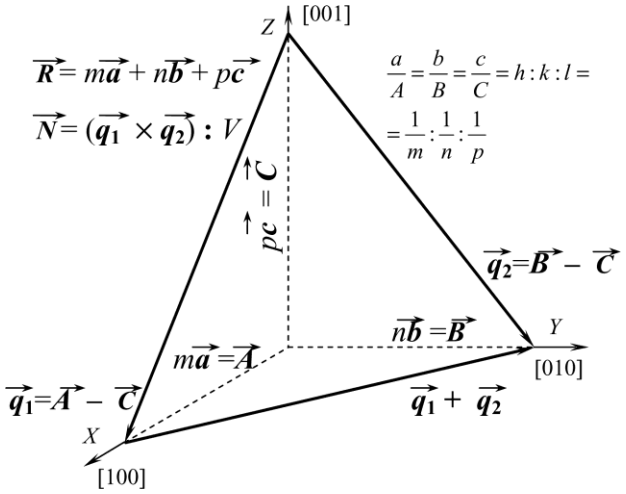


Рис. 1.32. До пояснення символа площини

Положення (орієнтацію) будь-якої грані кристала можна визначити, використовуючи відношення одиничних відрізків *a, b, c* до відрізків *A, B, C,* що відсікаються на осях цією гранню. Сукупність відношень *a/A, b/B* і *c/C* завжди можна виразити відношенням цілих чисел *a/A* **:** *b/B* **:** *c/C* = *h* **:** *k* **:** *l*. Ці три числа

– h, k і l – визначають положення будь-якої грані кристала, їх зазвичай називають *індексами Міллера граней* і записують у круглих дужках (hkl). Наприклад, площину, перпендикулярну до просторової діагоналі куба, позначають символом (111).

За такого опису грань кристала визначають положенням одиничної нормалі $\boldsymbol{n}$ до неї, причому набір індексів Міллера являє собою компоненти вектора нормалі $\boldsymbol{N}$ до цієї грані щодо базису оберненої ґратки кристала $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$ і $\boldsymbol{b}_3$, названого також *взаємним базисом,* тобто

$$\boldsymbol{N} = h\,\boldsymbol{b}_1 + k\,\boldsymbol{b}_2 + l\,\boldsymbol{b}_3,$$

оскільки $n_1 : n_2 : n_3 = A : B : C = 1/a : 1/b : 1/c$ (рис. 1.32).

Рисунок 1.33 демонструє основні кристалографічні напрямки на прикладі кубічної решітки.

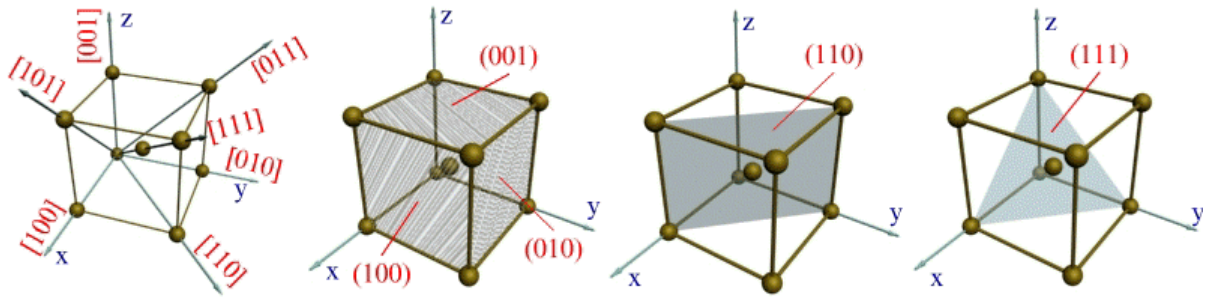


Рис. 1.33. Позначення основних кристалографічних напрямків і площин

Обернена решітка. Поняття «обернена решітка» було введено Гіббсом. Уявлення про обернену решітку використовують для розв'язання всіх задач, пов'язаних із хвильовими процесами в кристалах, наприклад, для експериментального дослідження кристалічної структури рентгенографічним, нейтронографічним або електронографічним методами. Обернену решітку широко використовують у фізиці напівпровідників і металів для опису руху електрона в періодичній структурі. У такому випадку вводиться поняття про зони Бріллюена.

Якщо звичайну «пряму» решітку побудовано на векторах трансляцій $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$, то осі оберненої до неї ґратки $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_3$ визначаються як векторні добутки:

$$\boldsymbol{b}_1 = [\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3],\ \boldsymbol{b}_2 = [\boldsymbol{a}_3 \times \boldsymbol{a}_1],\ \boldsymbol{b}_3 = [\boldsymbol{a}_1 \times \boldsymbol{a}_2].$$

Можна задавати обернену ґратку і скалярними добутками:

$$(\boldsymbol{b}_1 \cdot \boldsymbol{a}_1) = (\boldsymbol{b}_2 \cdot \boldsymbol{a}_2) = (\boldsymbol{b}_3 \cdot \boldsymbol{a}_3) = 1,$$

і $(\boldsymbol{b}_1 \cdot \boldsymbol{a}_2) = (\boldsymbol{b}_1 \cdot \boldsymbol{a}_3) = (\boldsymbol{b}_2 \cdot \boldsymbol{a}_3) = (\boldsymbol{b}_2 \cdot \boldsymbol{a}_1) = (\boldsymbol{b}_3 \cdot \boldsymbol{a}_2) = (\boldsymbol{b}_3 \cdot \boldsymbol{a}_1) = 0,$

оскільки $\boldsymbol{b}_1 \perp \boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{b}_1 \perp \boldsymbol{a}_3$, $\boldsymbol{b}_2 \perp \boldsymbol{a}_3$, $\boldsymbol{b}_2 \perp \boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{b}_3 \perp \boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{b}_3 \perp \boldsymbol{a}_1$.

Отже, за абсолютною величиною вектори $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_3$ обернено пропорційні

$$\left|\vec{b}_1\right| = \frac{[\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]}{\vec{a}_1 \cdot [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]}; \qquad \left|\vec{b}_2\right| = \frac{[\vec{a}_3 \times \vec{a}_1]}{\vec{a}_2 \cdot [\vec{a}_3 \times \vec{a}_1]}; \qquad \left|\vec{b}_3\right| = \frac{[\vec{a}_1 \times \vec{a}_2]}{\vec{a}_3 \cdot [\vec{a}_1 \times \vec{a}_2]}.$$

міжплощинним відстаням прямої ґратки :

Пряма й обернена решітки взаємно сполучені, тобто решітка, побудована на векторах a_1, a_2, a_3, обернена відносно решітки b_1, b_2, b_3, коли

$$| b_1| = (a_2a_3 - \sin\alpha)/V, | b_2| = (a_3a_1 - \sin\beta)/V, | b_3| = (a_1a_2 - \sin\gamma)/V,$$

причому:

$$\cos\alpha* = (\cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha) / \sin\beta \sin\gamma;$$
$$\cos\beta* = (\cos\alpha \cos\gamma - \cos\beta) / \sin\alpha \sin\gamma;$$
$$\cos\gamma* = (\cos\alpha \cos\beta - \cos\alpha) / \sin\alpha \sin\beta,$$

де V – об’єм елементарної комірки прямої ґратки; $\alpha*$, $\beta*$, $\gamma*$ – кути між осями оберненої ґратки .

У кристалофізиці дуже важливі правила установлення, тобто правила орієнтації елементів симетрії уздовж визначених осей координат, оскільки від цього залежить однозначність визначення символів напряму і грані в кристалі.

На вибір додатних напрямів осей у кристалах накладаються певні умови. Так, для вивчення електричних властивостей піроелектричних кристалів за додатний напрям осі, що збігається з полярною віссю, вибирають той, з боку якого в разі нагрівання з’являються позитивні електричні заряди. Наприклад, у кубічній системі площину з нормаллю (4, –2, 1) – з кристалографічного погляду площину, що відтинає відрізки (1, –2, 4) на осях куба – називають площиною (4, –2, 1). Коми випускають і, щоб не було плутанини, записують $\bar{n}$ замість – n, одержуючи простіше позначення (4 $\bar{2}$ 1). Деякі приклади площин для кубічних кристалів були показані на рис. 5.2.

Аналогічні позначення використовують для прямої ґратки, але щоб уникнути плутанини з індексами Міллера (для напрямів в оберненій решітці), застосовують квадратні, а не круглі дужки. Так, просторова діагональ простої кубічної ґратки має напрям [111], а в загальному випадку радіус-вектор $R = ma_1 + na_2 + pa_3$ – напрям [mnp] відносно початку відліку.

Деякі позначення вказують не тільки одну сім’ю атомних площин, а й ті сім’ї атомних площин, що еквівалентні їм через симетрію кристала. Наприклад, у кубічному кристалі площини (100), (010) і (001) еквівалентні. У сукупності їх позначають як площини {100}. У загальному випадку для

позначення площин (*hkl*) і всіх інших еквівалентних їм площин, виходячи із симетрії кристала, використовують символ {*hkl*}. Подібне правило застосовують і до напрямів: напрями [100], [010] [001] $\left[\bar{1}00\right],\left[0\bar{1}0\right],\left[00\bar{1}\right]$ у кубічному кристалі називають напрямами <111>.

Поняття «обернена решітка» в кристалографії введено переважно для опису періодичного розподілу відбивної здатності кристала відносно рентгенівських променів. Відбиття рентгенівських променів від площин структури кристала описується формулою Вульфа – Брегга

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

де d – міжплощинна відстань для сім'ї паралельних площин відбиття; θ – кут, додатковий до кута падіння (або до кута відбиття, відраховується від атомної площини); n – ціле число, яке характеризує порядок дифракційного спектра; λ – довжина хвилі випромінювання.

З умов Вульфа – Брегга випливає, що за постійної λ великій d відповідає малий кут θ, тобто чим більша міжплощинна відстань, тим ближче напрям відбитих променів до напряму падаючого пучка. Відбиття рентгенівських променів від нескінченно протяжних ідеальних кристалів мають бути точковими.

Існують три решітки Браве всіх видів кубічної симетрії: примітивна, об'ємоцентрована і гранецентрична (табл. 1.1).

Вузли примітивної кубічної решітки у вершинах кутів куба зображують атоми, іони, молекули або будь-яку повторювану структурну одиницю. Три типи площин відбиття показано на рис. 1.33. Відбиття від цих площин відбувається за найменших кутів від усіх можливих площин кубічного кристала, оскільки площини з великими значеннями індексів розміщуються ближче одна до одної. Кут θ має більше значення відповідно до формули Вульфа – Брегга.

Відстань кубічного кристала між площинами з індексами h, k і l задається рівнянням:

$$d = a/(h_2 + k_2 + l_2)^{0,5},$$

де a – довжина ребра елементарної комірки.

Формула Вульфа – Брегга випливає з умов дифракції хвиль на решітці, відомих з оптики. Відповідно до дифракційної теорії пучок паралельних променів, падаючи під кутом φ_o на систему щілин, що повторюються на відстані a одна від одної, демонструє дифракційні максимуми інтенсивності під кутом φ, що задовольняють умову

$$a(\cos\varphi - \cos\varphi_o) = m\lambda,$$

або у векторній формі

$$(a\cdot(s - s_o)) = m\lambda,$$

де s – одиничний вектор у напрямі відбитого променя; s_o – одиничний вектор у напрямі падаючого променя; m – порядок спектра.

У випадку дифракції на тривимірній дифракційній решітці з параметрами a, b, c мають бути дотримані три умови Лауе:

$a(\cos\varphi - \cos\varphi_o) = m\lambda$ або $(a\ .\ (s - s_o)) = m\lambda$;

$b(\cos\psi - \cos\psi_o) = p\lambda$ або $(b\ .\ (s - s_o)) = p\lambda$;

$a(\cos\xi - \cos\xi_o) = q\lambda$ або $(c\ .\ (s - s_o)) = q\lambda$.

Трьома цілими числами m, p, q визначається порядок спектра. Вектор $(s - s_o)$ спрямований по нормалі до площини відбиття $(h\ k\ l)$. У цьому можна переконатися, віднімаючи перше рівняння від другого:

$$((a/m - b/p)(s - s_o)) = 0.$$

Оскільки скалярний добуток цих двох векторів дорівнює нулю, то вектор $(s - s_o)$ перпендикулярний до векторів a і b. Віднімаючи друге рівняння з третього, легко переконатися в його перпендикулярності c. Можна показати, що $(s - s_o)$ – вектор оберненої ґратки для площин $(h\ k\ l)$. Отже, дифрагований промінь уздовж напряму $[mpq]$ з порядком відбиття n характеризується умовами: $m = nh, p = nk, q = nl$.

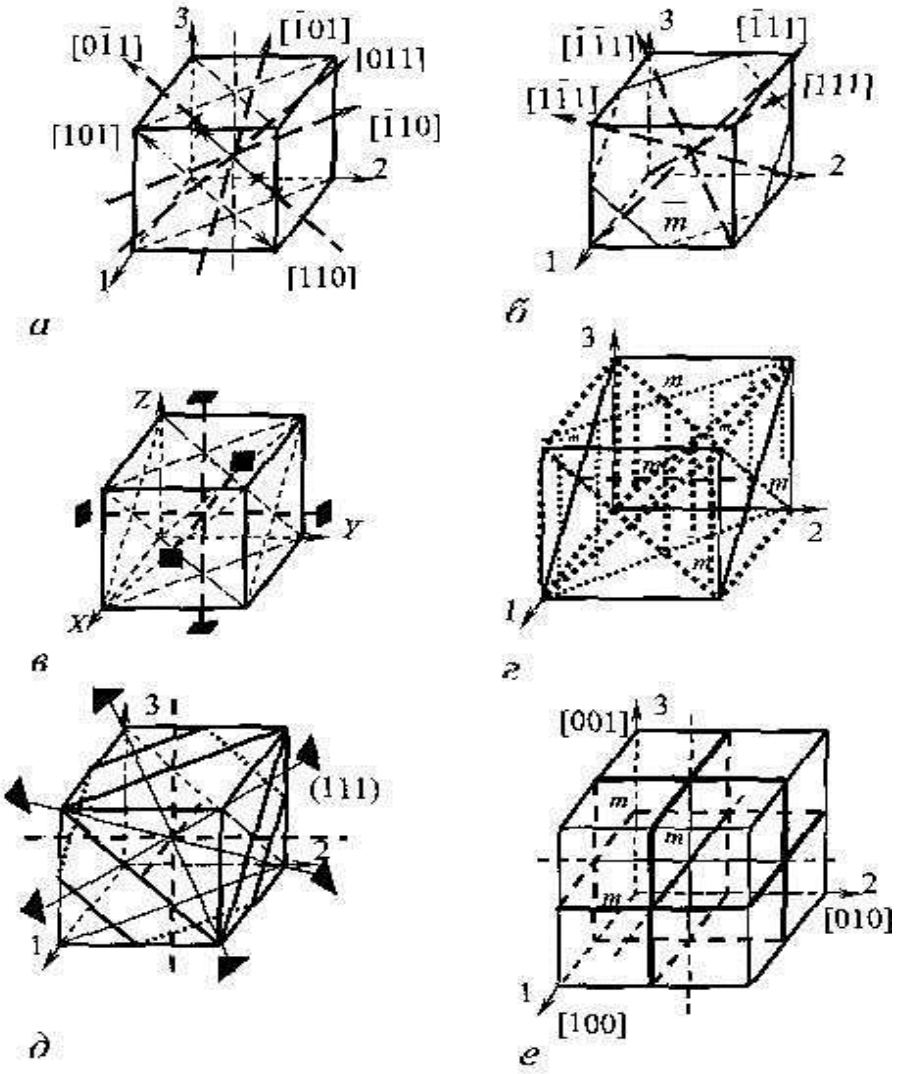


Рис. 1.34. Елементи симетрії для кубічної $m3m$ точкової групи.
а – $6L_2$ (6 осей другого порядку проходять через середини протилежних ребер куба);
б – $4L_3$ (4 просторові діагоналі куба);
в – $3L_4$ (3 осі четвертого порядку проходять через середини протилежних граней куба);
г – $6P$, 6 площин симетрії, що проходять через протилежні ребра куба;
д – одна з чотирьох інверсних площин симетрії $\bar{P} \equiv \bar{m} \equiv (111)$: ці площини розташовуються перпендикулярно відповідним просторовим діагоналям куба (L_3);
е – три площини симетрії, що проходять через середини граней куба, центр симетрії, 1.

Для введення поняття «зона Бріллюена» рівняння Вульфа – Брегга записують у вигляді $(k + G)2 = k_2$, або $2(kG) + G_2 = 0$, де k – хвильовий вектор, причому $|k| = 2\pi/\lambda$; $G = 2\pi\ (hb_1 + kb_2 + lb_3)$ – вектор оберненої ґратки, помножений на 2π.

1.6. Основні кристалічні структури

У кристалічних структурах із кожним структурним вузлом «зв'язується» деяка група атомів – базис. Це – сукупність координат вузлів, що входять в елементарну комірку, тому всю кристалічну структуру можна отримати, повторюючи вузли базису сукупністю трансляцій. Всі атоми, що входять у кожен базис, мають бути ідентичними за складом, розміщенням і орієнтацією. Елементарна комірка решітки з базисом не може бути одновузловою.

Важливим параметром структури є координаційне число (к.ч). Для даного атома (іона) це число найближчих однотипних сусідніх атомів (іонів) у кристалічній структурі. Якщо центри цих найближчих атомів або іонів подумки з'єднати один з одним прямими лініями, то в загальному випадку виходить координаційний багатогранник. Атом, для якого будується координаційний багатогранник, знаходиться у центрі цього багатогранника (рис. 1.35). Координаційний багатогранник ніяк не пов'язаний з зовнішньою формою кристала і не відповідає їй.

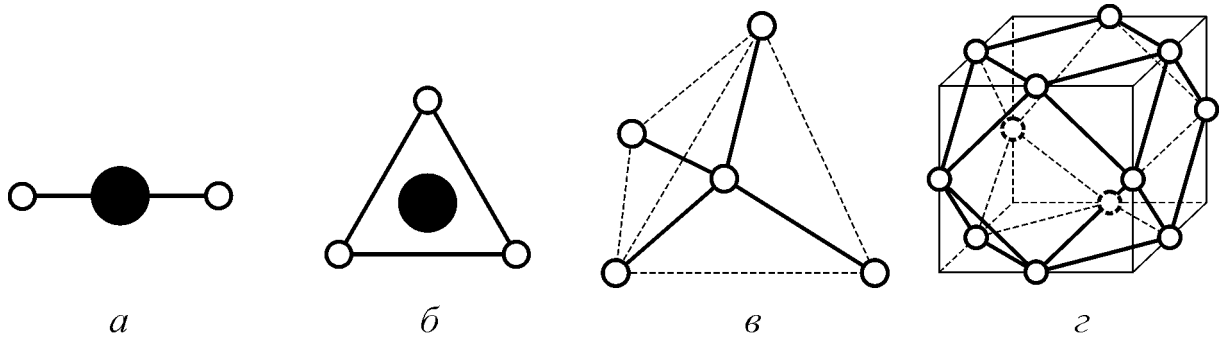


Рис. 1.35. Координаційні багатогранники: а – гантель, к.ч. = 2; *б* – трикутник, к.ч. = 3; *в* – тетраедр, к.ч. = 4; *г* – кубооктаедр, к.ч. = 12

Розмір структурної одиниці (атом, молекула, іон) залежить від особливостей структури. Однак для розгляду різних кристалічних структур важливо порівняти розміри (радіуси) структурних елементів. Почасти вживається термін атомний радіус, однак треба зазначити, що ізольований атом не має певного радіуса, тому що його електронна хмара простягається на нескінченно велику відстань від ядра атома, хоч і стає дуже дифузною вже на відстані у декілька ангстрем. Єдиним значенням атомного радіусу, яке має певний сенс, є радіус зовнішньої борівської орбіти, або радіус максимальної ймовірності перебування електрона.

У разі **металів** можна було б визначити металічні радіуси іонів, поділивши навпіл міжатомні відстані у кристалічній структурі того чи іншого чистого металу. Насправді ж у структурних дослідженнях для атомів металу відомі три головних типи радіусів: іонний (r_i), металічний ($r_м$) та ковалентний ($r_к$). Наприклад, для натрію r_i = 0,95, $r_м$ = 1,57 і $r_к$ = 1,59. Видно, що ковалентні і металічні радіуси дуже близькі, що і слід було б очікувати для металів, тому що металічний зв'язок споріднений ковалентному. Однак іони металів менші за розмірами, оскільки в цьому випадку зовнішні електрони видалені, а ті електрони, що залишилися, розташовані вже на внутрішніх квантових рівнях з електронним хмарою, наближеною до ядра.

Для всіх **неметалів** можна вибрати три радіуси: іонний (r_i), ковалентний ($r_к$) і вандерваальсовий ($r_в$). Слід зазначити, що як правило ковалентні радіуси набагато менше за іонний та ван-дер-ваальсовий. Наприклад, для кисню $r_к$ = 0,66, r_i = 1,40 і $r_в$ = 1,40.

Це можна пояснити наступним чином. Припустимо, що радіус атома визначається за положенням максимуму кривої радіального розподілу електронної щільності (рис. 1.1) Коли до атома додається електрон і створюється аніон, то максимум зміщується на більшу відстань – за рахунок збільшення числа зовнішніх електронів, а також за рахунок екранування, що зросте за відсутністю будь-яких змін у заряді ядра. Тому крива радіального розподілу електронної густини зрушиться у бік більшого радіуса. В іонному кристалі оболонки аніона і катіона вже заповнені спареними електронами і перекривання таких оболонок незначне. Але у ковалентному стані оболонки, що зайняті одиночними електронами, перекриваються настільки, наскільки це можливо, і це взаємопроникнення орбіт повинно викликати помітне скорочення розміру атома.

Ван-дер-ваальсові радіуси, як і слід було очікувати, дуже близькі до іонних. У разі ван-дер-ваальсового зв'язку, так само як і для іонного, стикаються заповнені електронні оболонки. У результаті незначного перекривання останніх міжатомні відстані набувають великих значень.

Під час розгляду складних структур необхідно враховувати:

1. В іонних структурах кількість аніонів, що оточують катіон, може бути визначена за співвідношенням радіусів. Зі збільшенням ковалентності структури координація атомів визначається відповідними гібридними орбітами, і координаційне число може виявитися менше того, яке слід було б очікувати з іонної моделі.

2. Коли є вибір між «іонною» і «шаруватою» структурами, то останній віддається перевага для ковалентних сполук, особливо за умов низької температури. Якщо ж присутні гідроксильні групи, то їх водневі зв'язки також прагнуть стабілізувати шарувату структуру.

3. У складних структурах заряди, що приписуються атомам в припущенні іонної моделі, прагнуть до компенсації (насичення) у межах найближчого оточення.

4. Якщо дозволяє стехіометрія, то багатовалентні катіони розташовуються якомога далі один від одного, причому кожен аніон безпосередньо пов'язується тільки з одним катіоном.

5. Катіони прагнуть до максимального взаємного видалення з утворенням лінійних містків через аніон, або, іншими словами, вони об'єднуються тільки вершинами, що оточують їх аніонні угрупування. Цей ефект найбільш характерний для багатовалентних катіонів з малим радіусом.

Далі подаються приклади деяких типових структур хімічних елементів та бінарних сполук у твердих тілах.

Типові структури металів. В основі ранніх уявлень про структуру металів лежала модель про «газ вільних електронів». Відповідно до цієї моделі передбачається, що в металах атоми іонізовані і катіони упаковані в середовищі вільних електронів. За допомогою цієї моделі (з вільними електронами і ненаправленими зв'язками) легко пояснити як високу електропровідність, так і пластичність металів. Що стосується структури, то електронний газ займає невеликий об'єм (радіус вільного електрона оцінюється в 10^{-13} см), і тому іони металів утворюють найщільнішу упаковку.

Структурний тип міді відповідає найбільш щільній тришаровій упаковці однакових куль і характеризується гранецентрованим кубічним (ГЦК) елементарним осередком, рис. 1.35. В кубічній елементарній комірці міститься 4 атоми, координаційне число 12, координаційний многогранник – кубооктаедр. Цей тип структури – один з основних структурних типів для простих металів (золото, срібло, нікель, алюміній та інші), а також для благородних газів у твердому стані (Ne, Ar, Cr, Xe).

Кулі, показані на рис. 1.35, насправді не є твердими – таким чином у кристаграфії моделюються зовнішні електронні оболонки іонів, атомів чи молекул. Ці електронні оболонки можна уявляти як «хмари» електронів, що є пружними, але здатні почасти проникати одна в одну. Але моделювання

атомів як «твердих кульок» – зручний метод для опису кристалічних структур.

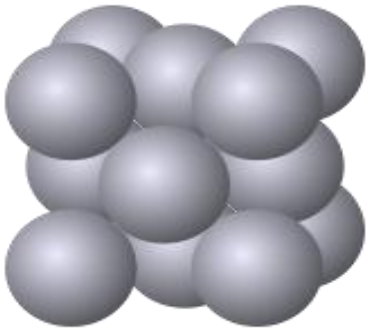


Рис.1.35. Розташування іонів у структурі міді

Структурний тип магнію – також один з основних структурних типів для простих речовин – металів, рис. 1.36. Розташування атомів у структурному типі магнію відповідає гексагональній (двошаровій) найбільш щільній упаковці. Всі атоми при цьому однотипні, координаційне число 12. В ідеальних щільно упакованих гексагональних металах відношення висоти елементарної комірки с до відстані між сусідніми атомами а, тобто с/а дорівнює 1,633, хоч самі параметри с і а для різних металів різні.

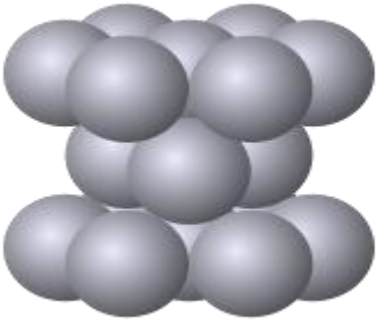


Рис.1.36. Розташування іонів у структурі міді (а) і магнію (б)

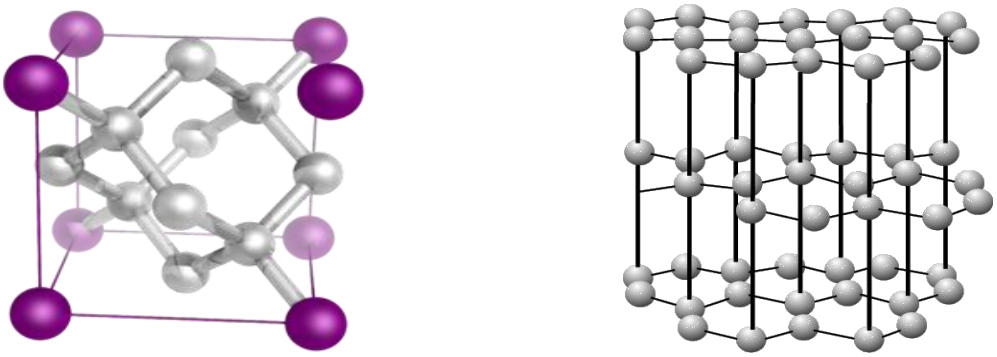
Структурний тип магнію характерний для багатьох металів: Be, Cd, Mg. Ni, Zn і та ін.

Структура α-вольфраму – це об'ємноцентрована кубічна (ОЦК) структура. В елементарній комірці міститься два атоми, координаційне число 8, координаційний многогранник – куб. Структуру такого типу мають метали Ba, Cr, α-Fe, K, Li, Mo, Na та інші.

Основні структури напівпровідників. Структура алмазу, що була раніше схематично показана на рис. 1.8, більш детально, як базова, подана на рис. 1.37, а. Ця структура характеризується тим, що в ній атоми займають

вузли двох гранецентрованих комірок, які вкладені одна в одну зі зміщенням на 1/4 вздовж діагоналі куба елементарної комірки.

Структура алмазу характерна для речовин, в яких відбувається sp^3-гібридизація атомних орбіталей. Кожен атом утворює чотири зв'язки із сусідніми. В елементарній комірці базової структурної комірки алмазу міститься 8 атомів, координаційне число 4, координаційний многогранник – правильний тетраедр. В алмазі немає щільної упаковки, хоч і є площини, упаковані щільніше, ніж інші.



а б

Рис. 1.37. Структури типу алмазу (а) і графіту (*б*)

Структурний тип алмазу мають також германій, кремній і сіре олово. Близькою до цієї структури є структура цинкової обманки – якщо дві підрешітками алмазу займають атоми різного сорту, як наприклад, у кристалах ZnS, або у GaAs.

Структура графіту характеризується шаруватістю. В гексагональній модифікації (рис. 1.37, *б*) шари графіту розміщені так, що атоми третього шару містяться точно над атомами першого, на відстані, значно більшої за відстань між атомами в шарі. В елементарній комірці міститься 4 атоми. Координаційне число 3, координаційний многогранник – рівносторонній трикутник з центральним атомом, що знаходиться трохи вище або нижче від площини трикутника. Графіт подібно до інших шаруватих структур має кілька політипних модифікацій.

Структура сфалериту і вюрциту. Кристали сульфіду цинку (ZnS) кристалізуються у вигляді кубічної сфалеритної структури (яку ще називають структурою цинкової обманки) або у гексагональній структури вюрциту. В обох структурах кожен іон цинку тетраедрично оточений іонами сірки, а кожен іон сірки оточений іонами цинку. Структуру слід розглядати як щільно упаковану з іонів сірки, в якій іони цинку займають половину тетраедричних пустот. Відповідно, структура сфалериту (рис. 1.8, *а*) має кубічну упаковку і

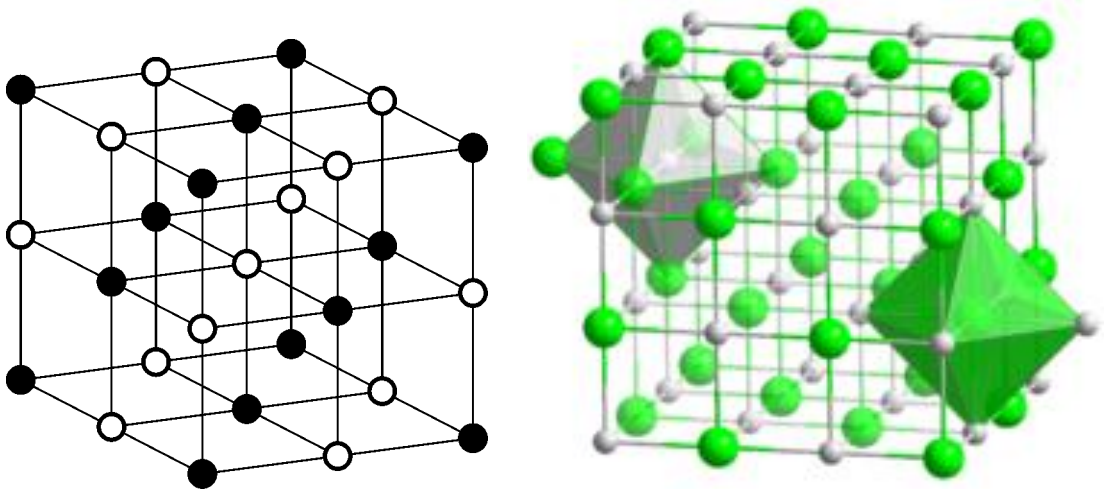
тим нагадує структуру алмазу (елементарна комірка містить чотири аніони сірки і чотири катіони цинку, координаційне число 4), а структура вюрциту має гексагональну упаковку, елементарну комірку якої схематично показано на рис. 1.8, *б*. Координаційне число в обох структурах 4.

Структури сфалериту і вюрциту характерні для більшості напівпровідникових кристалів: AgI, AlP, GaP, GaAs, CdS, CdTe, CuI, CuF, HgS, HgSe, ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnO і та ін.

Є певні відмінності між напівпровідниками типу алмазу і металами. У з'єднаннях напівпровідників на кожний зв'язок доводиться по парі електронів, а самі електрони локалізовані саме у цих зв'язках. Метали ж характеризуються числом зв'язків, більшим, ніж кількість електронних пар, причому електрони не локалізовані, а «розмазані» по всій структурі. Проміжні типи зв'язків представлені іншими сполуками, які відносяться до різних напівпровідників і мають невелике число нелокалізованих електронів.

Більш детально структури напівпровідників розглянуті у розділі 8.

Основні структури діелектриків. Структура кам'яної солі (інакше – галіту, або хлориду натрію NaCl) подана на рис. 1.38. Аніони хлору утворюють кубічну гранецентровану щільно упаковану структуру, а катіони натрію заповнюють всі октаедричні пустоти. Елементарна комірка містить 4 іони натрію і 4 іони хлору, координаційне число 6, координаційні многогранники – показані на рисунку октаедри.



а *б*

Рис. 1.38. Структура хлориду натрію: *а* – показані центри іонів, *б* – показано тетраедричне оточення іонів

Структуру галіту мають лужно-галоїдні кристали (крім галогенідів цезію), деякі оксиди перехідних елементів (MnO, FeO та ін.), нітриди і карбіди перехідних груп Ti і V, галоїди срібла (AgCl, AgBr, AgF), сульфіди і селеніди свинцю, олова.

Структура хлористого цезію характеризується тим, що аніони хлору займають вузли кубічної комірки, а катіони цезію – пустоти між ними. У з'єднанні CsCl радіус катіону Cs^+ = 1,69 А, а радіус аніону Cl^- = 1,81 А. Менший іон Cs^+ повинен визначати координаційне число. Відношення радіусів іонів дорівнює 0,93 і, отже, к.ч. повинно бути рівним 8, що і спостерігається насправді. Координаційні многогранники – куби, структура CsCl кубічна, об'емноцентрована, рис. 1.39, *а*. Слід підкреслити, що це (і багато інших) зображень кристалічних структур представляють тільки просторове розташування центрів атомів (середнє положення ядер). При графічному зображенні структур видно великі порожнечі, насправді ж у будь-якій частині кристала присутні електронні хмари. Однак максимальна густина електронів досягається біля ядер або уздовж напрямків між сусідніми ядрами.

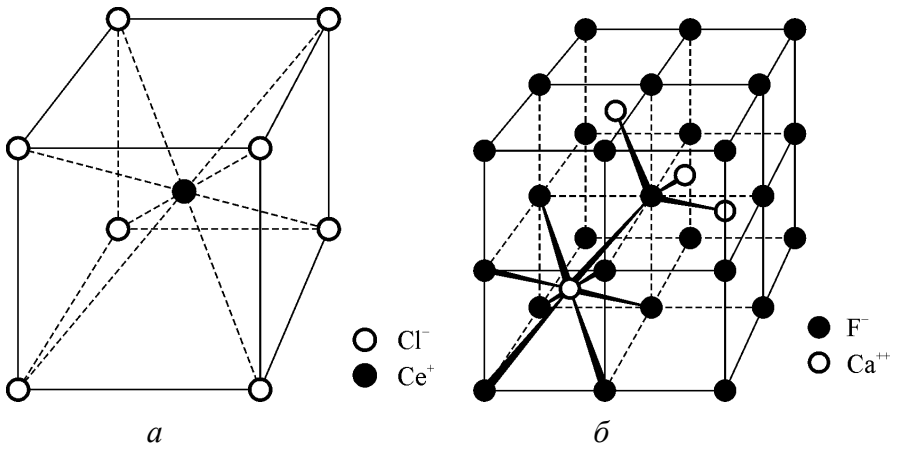


Рис. 1.39. Кубічні структури хлористого цезію (а) та флюориту (б)

Структуру CsCl мають деякі лужно-галоїдні кристали (CsBr,CsI, RbCl, RbBr, RbI, TlCl) і деякі металічні сплави (FeTi, NiTi, CdAg, AgLi).

Структура флюориту (CaF_2) характерна для деяких сполук типу AB_2 (рис. 1.39, *б*). Умова збереження нейтральності призводить до того, що координаційні числа катіона і аніона виявляються різними. Іон кальцію оточений вісьмома іонами фтору, кожен іон фтору оточений чотирма іонами кальцію; ці умови найбільш сприятливі для виникнення кулонівських сил взаємодії між частинками.

Сполуки, що кристалізуються в структурному типі флюориту: SrF_2, ZrO_2, Li_2O, CuF_2, K_2O, CeO_2,. Cu_2Se, Na_2O і та ін.

Структура рутилу (TiO_2). Радіус катіона Ti^{4+} дорівнює 0,68, а радіус аніона O^{2-} – 1,40 А. Відношення радіусів складає 0,49, і тому навколо титану

згруповано 6 аніонів кисню. Таким чином, кожен атом титану оточений октаедричною групою іонів кисню, а кожен іон кисню оточений трьома катіонами Ti^{4+}, що утворюють трикутник. Ця структура наведена на рис. 1.40.

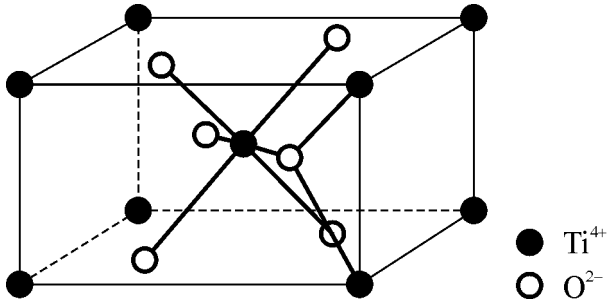


Рис. 1.40. Структура рутилу

До структурної групи рутилу належать: MgF_2, MnO_2, CrO_2, PbO_2, ZnF_2 і та ін.

Структура корунду (Al_2O_3). Цей структурний тип характерний для ряду полуторних окислів, таких, як Fe_2O_3 (гематіт), Ti_2O_3 і Cr_2O_3.

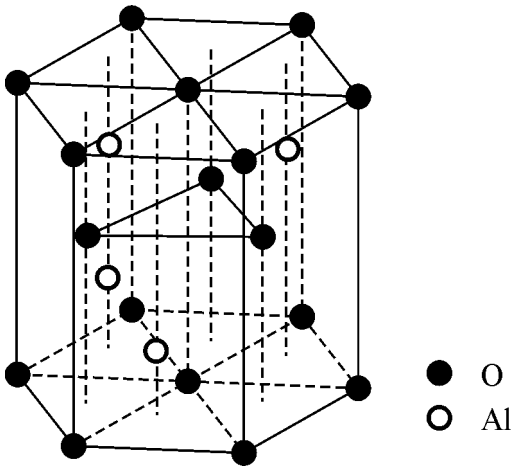


Рис. 1.41. Фрагмент структури корунду

У корунді кожен атом алюмінію оточений спотвореним октаедричним угрупованням з атомів кисню. Відповідно до вимоги збереження нейтральності кожен атом кисню оточений тетраедричною групою з атомів алюмінію. Фрагмент структури корунду зображений на рис. 1.41. Атоми кисню утворюють гексагональну найщільнішу упаковку і структура по суті складається з шарів O і A1; одна третина можливих для Al місць залишається незайнятою.

Існують також і інші, менш стійкі форми $A1_2O_3$, що демонструє «гнучкість» можливих структур. Одна з модифікацій $A1_2O_3$ кристалізується у структурному типі NaCl, але ця структура дефектна: з кожних трьох катіонних місць одне залишається вільним. Інша модифікація $A1_2O_3$ кристалізується в структурному типі шпінелі.

Структура шпінелі. Багато оксидів із формулою Me_3O_4 кристалізуються в структурному типі шпінелі. У цій структурі атоми кисню утворюють кубічну найщільнішу упаковку. Структура утворюється за умови з'єднання двох показаних на рис. 1.42 структурних одиниць. Фрагмент *а* відповідає іону металу в октаедричній координації, а фрагмент *б* – іони металу в тетраедричному оточенні. Наявні також вакантні позиції.

Типовими представниками структури є шпінель ($MgAl_2O_4$), магнетит (Fe_3O_4), герциніт ($FeAl_2O_4$) і хроміт ($FeCrO_4$). Можна вважати, що всі вони складені одним двохвалентним катіоном, двома тривалентними катіонами і чотирма аніонами кисню. Структурна одиниця (осередок) містить 32 іона кисню, тобто у 8 разів більше того, що має формула. У цьому кисневому скелеті заповнені 8 з 64 можливих тетраедричних і 16 з 32 можливих октаедричних позицій катіонів. У деяких шпінелях тетраедричні положення займаються переважно двохвалентними іонами, тоді як в інших цієї тенденції не спостерігається.

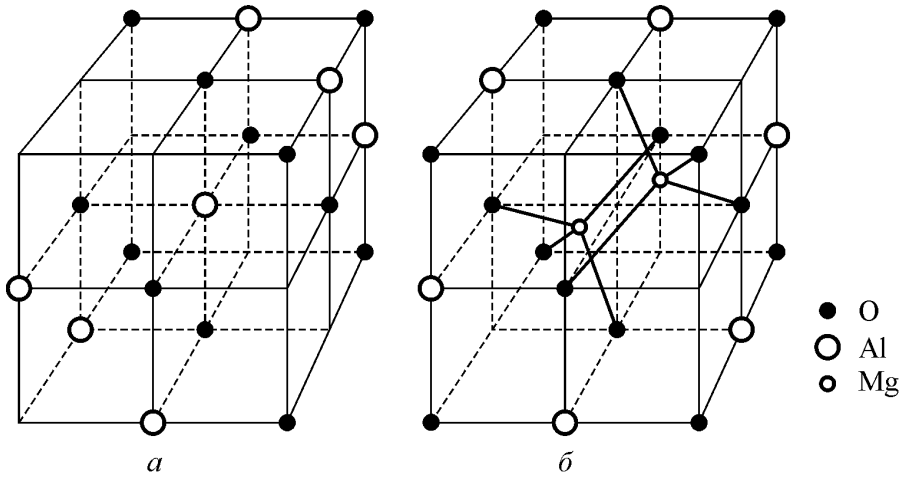


Рис. 1.42. Фрагменти структури шпінелі: *а* – октаедрична координація Al, *б* – тетраедрична координація Mg

Структура перовськіту ($CaTiO_3$) характеризується ромбічною сингонією. Іони Ca^{2+} (координаційне число 12) находяться всередині кубооктаедричних порожнин каркасу, створеному октаедрами, які пов'язані один з одними вершинами, а іони Ti^{4+} знаходяться всередині октаедрів.

Структуру перовскіту утворюють багато сполук, що мають октаедричний іон. Типовими представниками є десятки сегнетоелектриків типу $BaTiO_3$, іодат калію (KIO_3), а також фторид калію і нікелю ($KNiF_3$). Структура перовскиту наведена на рис. 1.43. На перший погляд вона в деякому відношенні подібна до структури хлориду цезію, але з однією

важливою відзнакою. Кожен атом кисню у групі $(TiO_6)^{8-}$ ділиться між двома атомами титану, причому зв'язку Ti-O-Ti лінійні. Тому можна вважати, що структура створюється з груп TiO_6, з'єднаних між собою вершинами. Іон Ca^{2+} знаходиться над центром кожної грані октаедричного угруповання.

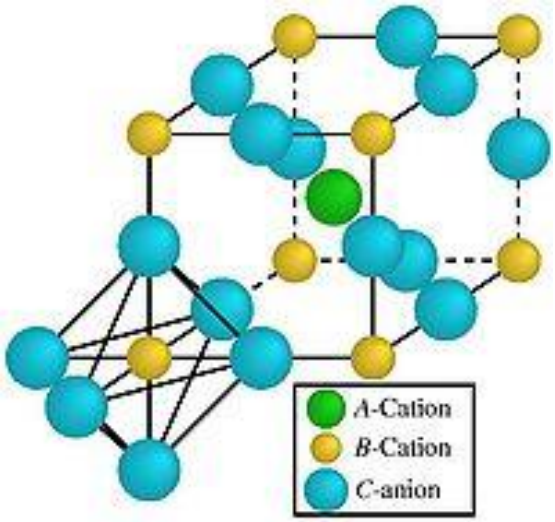


Рис. 1.43. Структура перовскіту

У разі іонної моделі ця структура повинна складатися з іонів Ca^{2+}, Ti^{4+} та $3O^{2-}$. Структура в цілому забезпечує електронейтральність. Оскільки кожен атом титану віддає чотири електрона, то кожен з шести оточуючих тітан іонів кисню набуває заряд 4/6*e*. Так як кожен іон кисню пов'язаний з двома іонами титану, то в сумі він отримує від них 8/6e. Але кожен кисень оточений також чотирма іонами кальцію, тобто саме від них він повинен отримати бракуючі 4/6*e*, або по 1/6*e* від кожного сусіда. Звідси й визначається координаційне число атомів кальцію: 12 (оскільки кожен кальцій втрачає два електрони, він повинен бути оточений 12 атомами кисню).

Взагалі компенсація зарядів у структурах повинна відбуватися у межах найближчого оточення. Тому не може бути кращою та структура, в якій зарядова компенсація могла б відбутися тільки на великих відстанях. Інакше кажучи, великі структурні одиниці не повинні мати залишкового заряду, а спарені електрони ковалентних зв'язків не переміщуються на великі відстані.

Структури молекулярних кристалів. Коли частинками, що створюють кристал, є цілі молекули, то вони пов'язуються у кристалі міжмолекулярними силами. Так як сили ці у багато разів слабкіше, ніж сили, що зв'язують частки в іонних, атомних або металевих кристалах, то молекулярні кристали мають малу твердість, низьку температуру плавлення, значну летючість.

Найбільш простими за структурою є кристали інертних газів. Хоча решітка утворюється в цьому випадку атомами інертного газу, проте за характером зв'язків вона відноситься до молекулярних, а не до атомних решіток, так як валентні сили ні якої ролі в утворенні цих кристалів не грають. Маючи кулясту форму і кульову симетрію взаємодії, атоми цих газів при кристалізації утворюють енергетично найбільш вигідну в цьому випадку гранецентрировану кубічну решітку, що характеризується дуже щільним укладанням атомів.

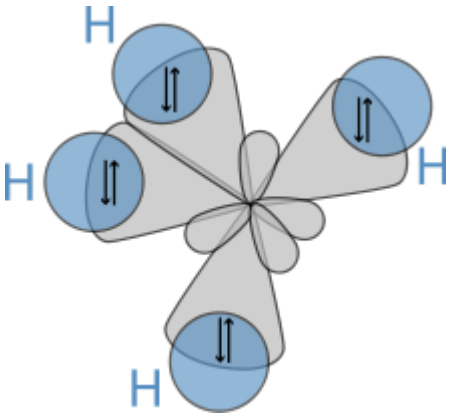


Рис. 1.44. Модель молекули метану, утвореної sp^3-гібридними орбіталями

Речовини з двоатомних молекул утворюють зазвичай більш складні за структурою кристали. Особливо ускладнюються всі співвідношення у речовин з багатоатомними молекулами. Тільки найбільш симетричні і порівняно прості молекули, як CH_4, CBr_4 і т. п. кристалізуються у простих структурах кубічної системи. На рис. 1.44 показано високосиметричну молекулу метану. Орбіталі *s* і *p* змішуються, і утворюються чотири рівноцінні за формою і енергії sp^3-гібридні орбіталі. Їх осі направлені до вершин правильного тетраедра. Тетраедричний кут між ними дорівнює 109°28', що відповідає найменшої енергії відштовхування електронів.

Найбільш поширеним з молекулярних кристалів є **лід**. Кристалічна структура льоду нагадує структуру алмазу: кожна молекула H_2O оточена чотирма найближчими до неї молекулами та знаходяться на однакових відстанях від неї і розміщені у вершинах правильного тетраедра під кутами, рівними 109°28' (рис. 1.45).

У зв'язку з низьким координаційним числом структура льоду є сітчастої, що й впливає на його невисоку густину. Натепер відомо 14 кристалічних модифікацій льоду, найпоширеніша з яких має гексагональну структуру. У структурі льоду велику роль грають водневі зв'язки, що утворюються між молекулами води. Кожний атом кисню оточений

тетраедрично розташованими чотирма іншими атомами кисню, з якими він пов'язаний через водневий атом. Два з чотирьох водневих атомів розташовані ближче до даного кисневого атома і створюють молекулу води. Два ж інших пов'язані з нею водневим зв'язком і входять до складу інших молекул води. Відстань між ядрами атомів кисню двох сусідніх молекул складає 2,76 А.

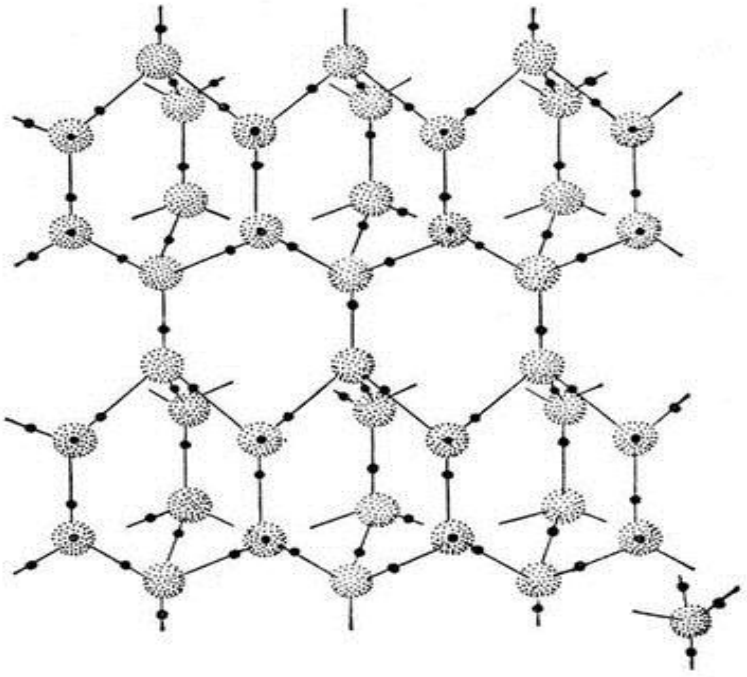


Рис. 1.45. Структура льоду

Таке розташування дуже далеко від найбільш щільного укладання молекул. В останньому випадку, якщо укладати кулі радіусом 1,38 А, то молярний об'єм льоду був би приблизно в два рази меншим. Це відбувається тому, що у разі розміщення молекул у більш щільну структуру не могла б зберігатися така їх взаємна орієнтація, яка відповідає тетраедричному розподілу чотирьох зв'язків кисневого атома і яка необхідна для виникнення водневого зв'язку. Спотворення валентних кутів вимагає витрати значної кількості енергії. Усім цим пояснюється пухка структура льоду і той факт, що густина льоду менше, ніж густина рідкої води.

Серед модифікацій льоду є кристалічні і аморфні модифікації, що відрізняються один від одного взаємним розташуванням молекул води і властивостями. При плавленні льоду його кристалічна структура частково зберігається в рідкій воді.

До багатьох типів молекулярних кристалів відносяться, зокрема, **високомолекулярні сполуки** (полімери) – складні речовини з великою молекулярною масою, молекули яких побудовано з великої кількості

елементарних ланок, що повторюються. Утворюються полімери внаслідок взаємодії однакових простих молекул – мономерів. Такими сполуками є каучук, штучні волокна, пластмаси, целюлоза, білки, крохмаль та і та ін. Звичайно розчини високомолекулярних сполук за своїми властивостями нагадують колоїди, оскільки розміри макромолекул близькі до розмірів колоїдних частинок. Більшість полімерів не має кристалічної структури (полістирол, полівінілацетат, каучук тощо). Але є і полімери з кристалічною структурою, наприклад полідіацетилен.

Органічні речовини переважно складаються із молекул, які мають стабільну структуру, а тому вони можуть утворювати кристали. Для таких молекулярних кристалів можна ввести поняття міжмолекулярних радіусів і щільної упаковки, зі врахуванням особливостей геометричної структури молекул, і розглянути кристалічні структури молекулярних кристалів. Структури молекулярних кристалів здебільшого мають нижчу симетрію, ніж неорганічні.

Деякі з високомолекулярних сполук мають структуру, в якій чергуються кристалічні області з аморфними. Наприклад, у натуральній целюлозі 70 % молекул упаковано впорядковано, а 30 % – невпорядковано Властивості полімерів можуть змінюватися в досить широких межах, залежно від молекулярної і надмолекулярної (кристалічна чи аморфна) структури, а тому вони знаходять різне застосування на практиці.

Особливості структур твердих тіл.

Тверді розчини. У кристалах або полікристалах можлива присутність не одного, а, наприклад, двох компонентів даного виду (для металів це – сплави). Для цього необхідно, щоб ці компоненти або хімічно взаємодіяли між собою, утворюючи металеві з'єднання, або мали здатність взаємно розчинятися не лише в рідкому, але і у кристалічному стані, утворюючи так звані тверді розчини (або змішані кристали). В останньому випадку атоми одного елементу впроваджуються у решітку іншого, або заміщають його атоми своїми, утворюючи відповідно тверді розчини впровадження або тверді розчини заміщення.

Тверді розчини впровадження утворюються в результаті того, що атоми елементу, що розчинюється, розміщуються у порожніх місцях решітки розчинника. Очевидно, розмір атомів елементу, що розчинюється, повинен бути невеликим. Зазвичай він не досягає 0,63 від розмірів атома розчинника, якщо ж він більший, то може відбуватися і певне перекручення решітки.

Тверді розчини заміщення утворюються шляхом часткового заміщення атомів розчинника атомами елементу, що розчинюється. Такий процес може відбуватися без виникнення в решітці значного напруження тільки у тих випадках, коли за розмірами атоми не розрізняються значно між собою. Елементи повинні бути досить близькими і за хімічним властивостям, і краще всього, якщо вони належать до однієї підгрупі періодичної системи.

Політипізм. Політипами називають структури, побудовані з однакових структурних елементів, але з різною послідовністю їх розташування. Параметри решітки у політипів у площині шару незмінні, але у напрямку, перпендикулярному до шарів, параметри решітки різні, хоч вони й завжди кратні відстані між найближчими шарами. Явище політипізму характерне для деяких щільно упакованих і шаруватих структур. Воно пов'язане зі зміною взаємної орієнтації атомів, що й приводить до зміни періоду ідентичності. У політипах цьому параметри решітки не змінюються.

Прикладом сполуки, для якої знайдено найбільше число політипів, є напівпровідниковий кристал карбіду кремнію (SiC). Цей кристал існує як у кубічній модифікації типу сфалериту, так і у гексагональній модифікації. Найпоширенішою для карбіду кремнію є шестишарова упаковка (n = 6). Проте відомі політипи SiC, для яких n = 4; 15; 21; 33; 65; 192; 270; 400; 594; 1200. Інший напівпровідниковий кристал – сульфід цинку (ZnS) має близько 10 модифікацій. Політипи спостерігаються у графіті, молібденіті та багатьох інших кристалах. Політипізм істотно впливає на фізичні властивості кристалів, особливо на оптичні властивості.

Ізоморфізм. Властивість хімічно близьких атомів, іонів чи інших структурних елементів заміщати один одного у кристалічній гратці і утворювати кристали неперервно-змінного складу називається ізоморфізмом. Хімічно близькими вважають атоми з однаковими валентностями, типом зв'язку, поляризацією, близькими за розміром (з відхиленням не більше як на 5...7%). Близькі, але не тотожні за складом ізоморфні речовини кристалізуються в однакових формах.

Прикладом ізоморфізму можуть бути кристали германію і кремнію. Густина, стала решітки, твердість в ізоморфному ряді змішаних кристалів Ge–Si змінюються лінійно. Але, оскільки енергетичні спектри германію і кремнію різні, то ширина забороненої зони, питома електропровідність, термоелектрорушильна сила у цьому ряді напівпровідників змінюються нелінійно. Підбором різних ізоморфних складів вдається варіювати інтервали

робочих температур і електричні характеристики цих напівпровідникових сполук.

Кристал речовини може викликати впорядковану кристалізацію іншої ізомофної речовини з пересиченого розчину або з розплаву. Здатність ізоморфних речовин до взаємного наростання кристалів використовується в техніці вирощування кристалів.

Поліморфізмом називається властивість деяких речовин існувати в декількох кристалічних фазах, що відрізняються за симетрією структури і за фізичними властивостями. Поліморфні модифікації елементів називаються також алотропними. При відповідних фізико-хімічних умовах поліморфні модифікації утворюють стійку фазу. Кожна з цих фаз, що стабільна в певному інтервалі температур і тиску, називається поліморфною модифікацією. Відносна стійкість різних фаз визначається значенням їх вільної енергії і зовнішніми умовами. В основному поліморфні модифікації відрізняються між собою за структурою, іноді – за типом хімічного зв'язку.

Зміна зовнішніх умов викликає полиморфне перетворення. Під час таких перетворень (що зазвичай є фазовими переходами I роду), відбувається виділення або поглинання тепла, а також стрибком змінюються внутрішня енергія й ентропія, та інші фізичні властивості, які залежать від розташування атомів у структурі: густина, питома теплоємність, теплопровідність, електропровідність і та ін. Існують також і поліморфні модифікації, що досить мало відрізняються за зовнішнім виглядом і за фізичними властивостями. Поліморфні переходи між нами є переходами II роду і характеризуються як переходи типу «порядок-безпорядок».

1.7. Структура і симетрія квазікристалів і наноматеріалів

Як указувалися вище, звичайно *кристалічні структури* визначають як системи з «далеким» порядком розташування часток. Знаючи побудову елементарної комірки кристала, у силу тривимірної періодичності, можна пророчити укладання атомів у будь-якої іншої комірці і взаємне розташування атомів у всій структурі в цілому – положення кожного атома щодо будь-якого іншого, розташованого як завгодно далеко.

Це означає, що ідеальний кристал має трансляційну симетрію. Структуру такого кристала можна описати за допомогою нескінченного переміщення одиничного елементарного осередку по трьох векторах трансляцій. Трансляційна симетрія забезпечує наявність у кристалі регулярних кристалографічних площин, що є причиною того, що розсіювання рентгенівського випромінювання дає характерну дифракційну картину з чітко виявленими вузькими максимумами. Така особливість дифракційної рентгенівської картини, властива для кристалів, стала їх відмітною характеристикою.

Полікристалічні тіла по своїй структурі подібні монокристалам, оскільки вони складаються з дрібних безладно орієнтованих кристалів. При розсіюванні рентгенівських променів на полікристалах формуються пучки з конічною симетрією і також чітко вираженими дифракційними максимумами, по яких можна визначити як симетрію, так і параметри кристалічної ґратки.

Істотна відмінність рентгенівських спектрів виникає в *аморфних твердих тілах,* що характеризуються розмитою картиною дифузійного розсіювання рентгенівських променів без вузьких чітко виявлених максимумів. Аморфний стан – це такий стан твердого тіла, при якому відсутня тривимірна періодичність. При такому визначенні аморфної структури терміни «неупорядкований», «некристалічний», «аморфний», «склоподібний» є синонімами. Розташування атомів у такому тілі, однак, не є зовсім випадковим, як це має місце в газах. Сили зв'язку, що діють між атомами в аморфному тілі, подібні силам у кристалі, і, хоча далекий порядок відсутній, ближній порядок, взагалі говорячи, зберігається. Ближній порядок у розташуванні атомів характеризується такими параметрами, як довжини і кути зв'язків, а також число найближчих сусідів. Слід зазначити, що в аморфному стані в силу порушень структури ці параметри мають деякий статистичний розкид, і їхні середні значення можуть трохи відрізнятися від значень в ідеальному кристалі.

Квазікристали демонструють особливий, новий тип симетрії, відмінний від усіх трьох перерахованих випадків. В них виявляються елементи симетрії, що раніше вважалися неможливими. Справа в тім, що трансляційна симетрія ідеального кристала накладає тверді обмеження на порядок поворотних осей симетрії, які присутні в кристалі. Як описувалося вище, ідеальний кристал, крім тривіальної осі 1-го порядку, може мати тільки осі симетрії 2-го, 3-го, 4-го і 6-го порядків. Тільки ці осі забезпечують рівнобіжний перенос елементарної комірки при її трансляції. Сформоване представлення про ідеальні кристали суперечить наявності в них осей симетрії 5-го, 7-го і більш високих порядків. Елементарні комірки з такими осями не можуть забезпечити повного заповнення навіть площини (і тим більше – об'єму).

Вперше в 1984 році був описаний металевий сплав з незвичайними властивостями – віссю симетрії 5-го порядку (Шехтман, Нобілевська премія за 2011 р.). Цей сплав був отриманий швидким охолодженням розплаву алюмінію і марганцю (зі швидкістю охолодження ~ 10^6 градусів Кельвіна в секунду). У цьому сплаві виявилися зерна у формі правильного додекаедра – тіла, що володіє поворотними осями симетрії 5-го порядку.

Як відомо, осями симетрії 5-го порядку володіють два типи з п'яти відомих «правильних опуклих багатогранників» – ікосаедр і додекаедр, рис. 1.46. Можливість існування тільки п'яти правильних опуклих багатогранників була вперше доведена Ейлером.

Ікосаедр представляє собою правильний багатогранник, що складається з 20 граней – рівносторонніх трикутників – і має 12 вершин і 30 ребер, рис. 1.46, *а*. *Додекаедр* – це правильний багатогранник, що складається з 12 граней (правильних п'ятикутників) і що має 30 ребер і 20 вершин, рис. 1.46, *б*.

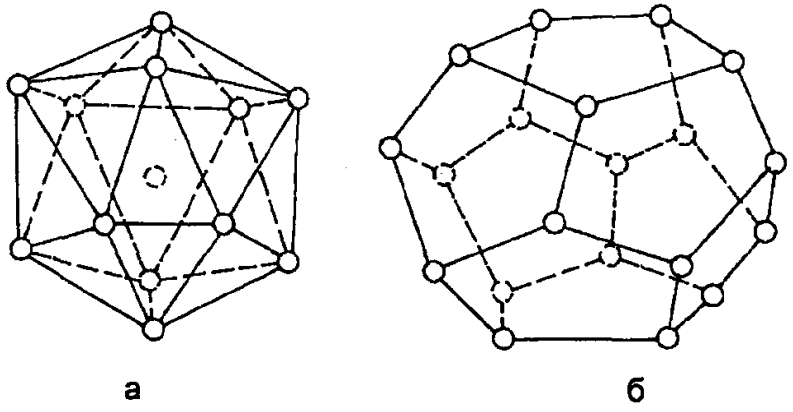


Рис. 1.46. Моделі квазікристалічних структур: *а* – тринадцятиатомний ікосаедр; *б* – двадцятиатомний пентагональний додекаедр

Слід зазначити, що ікосаедр і додекаедр описуються однаковими елементи симетрії, у тому числі й осями симетрії 5-го порядку (тому далі відповідна симетрія називається ікосаедричною). Додекаедр і ікосаедр вписуються один в інший, подібно кубові й октаедру. Оскільки в ідеальних кристалах вісь симетрії 5-го порядку заборонена, те ікосаедр і додекаедр при описі трансляційної симетрії в класичній кристалографії не використовувались.

Як уже згадувалося, дифракційна картина розсіювання рентгенівських променів на сплаві алюмінію і марганцю являла собою регулярні максимуми, що відповідають структурі, що має поворотну симетрією 5-го порядку. Подібна дифракційна картина може утворитися тільки в тому випадку, коли сама атомна структура має вісь симетрії 5-го порядку. Це означає, що ікосаедрична симетрія може бути властива не тільки зерну металу (об'єктові розміром порядку сотень мікрон), але і розташуванню атомів в елементарних комірках.

Наявність різких рефлексів у рентгенівських спектрах свідчить про упорядкування атомів у структурі, названої шехтманітом, а наявність осі симетрії 5-го порядку свідчить про те, що такий матеріал у звичайному розумінні не можна вважати кристалом. Додаткові дослідження шехтманіту методами електронної мікроскопії підтвердили однорідність отриманої речовини і збереження обертальної симетрії 5-го порядку в областях розміром кілька десятків нанометрів, що виключало пояснення незвичайної для кристалів симетрії п'ятого порядку двійникуванням структури.

Натепер виявлене і синтезовано багато аналогічних структур сплавів, названих квазікристалами. Наприклад, квазікристали можуть бути отримані при різкому охолодженні розплаву алюмінію, міді і заліза, що при затвердінні утворюють додекаедричні зерна. У більшості синтезованих квазікристалів за допомогою рентгено-дифракційних досліджень були виявлені характерні структури з ікосаедричною симетрією, властивою точковій групі симетрії $m\bar{3}\bar{5}$, що має поворотні осі 5-го порядку. Крім того, синтезовані й інші квазікристали – з поворотними осями симетрії 8-го, 10-го і 12-го порядку (всі ці осі симетрії також «заборонені» у трансляційній симетрії ідеальних кристалів).

Квазікристали, як правило, складаються з атомів металів і (іноді) кремнію; прикладами можуть служити сплави Al-Li-Cu, Al-Pd-Mn, Zn-Mg-Y, Al-Cu-Co-Si, Al-Ni-Co, Au-Na-Si і деякі інші.

Структура квазікристалів характеризується сполученням нетрадиційної локальної симетрії (наприклад, ікосаедричної) з далеким упорядкуванням, що забезпечує різкі піки дифракційної картини, що спостерігаються в експерименті. Після виявлення квазікристалів з віссю симетрії 5-го порядку

представляється природним залучати для їхнього модельного опису правильні багатогранники додекаедр і ікосаедр.

Наприклад, ікосаедричні кластери можна використовувати в моделі, що складається з однакових твердих сфер, якими зображують атоми. З чотирьох щільно з'єднаних сфер можна утворити тетраедричну структуру, обмеживши її площинами, що проходять через центри цих сфер, правильний тетраедр. Сполука 20-ти таких тетраедрів утворить ікосаедр із невеликими перекручуваннями. Подібну ж структуру можна одержати, оточивши тверду сферу 12 рівновіддаленими сферами. Однак між 12 периферійними сферами, що зображують атоми, неминуче з'являться зазори, оскільки в цьому випадку кожен атом буде знаходитися приблизно на 5% далі друг від друга в порівнянні з відстанню до центрального атома. Щільне заповнення простору такими ікосаедричними кластерами повинне швидко порушитися, тобто таке ікосаедричне упакування не може поширитися на весь кристал.

Структури, що мають ближній ікосаедричний порядок, набули назву *металевих стекол*. Вони утворюються при дуже швидкому охолодженні (~ 10^6 К/с) деяких розплавів металів. Такі структури мають тільки ближній порядок, і, будучи аморфними, формують рентгенівський спектр із широкими розмитими максимумами. У квазікристалах, однак, рентгенівські максимуми виражені чітко.

Для пояснення спектрів квазікристалів висувалася ідея про наявність на границях ікосаедричних кластерів визначених регулярних перекручувань, що могли б забезпечити далекий порядок у структурі і, отже, сформувати рентгенівську дифракційну картину з вузькими піками. Тому для опису деяких квазікристалів пропонувалися досить складні структурні одиниці, що містять кілька десятків атомів. Але при цьому виникала проблема фізичної природи виникнення і стабільності настільки складних кластерів. Більш того, рентгенівські і нейтроно-дифракційні методи показали, що в реальних структурах квазікристалів лише мала частина атомів має ікосаедричне оточення.

Таким чином, для забезпечення реально існуючого далекого порядку всі квазікристаличні структури повинні володіти деяким «не-трансляційним» упорядкуванням. Інакше кажучи, заповнення нескінченного простору атомами (молекулами) у цих структурах відбувається по визначеному алгоритмі, коли далекий порядок забезпечується без повної трансляційної симетрії. Відсутність трансляційного обмеження дозволяє такий квазікристаличній структурі мати осі 5-го порядку. Упорядковане розташування структурних одиниць може

забезпечити позитивну інтерференцію рентгенівських хвиль, розсіяних атомами в деяких напрямках, і утворення вузьких і сильних дифракційних рефлексів.

Основні ідеї побудови квазікристалів розглядалися на одновимірних і двовимірних структурах. Забезпечити далекий порядок в одновимірній (1*D*) структурі при відсутності трансляційної симетрії можна різними способами. Наприклад, далекий порядок у розміщенні атомів можна змоделювати в лінійному ланцюжку атомів з постійною міжатомною відстанню “a” при зсуві кожного атома на відстань $\Delta_j = \varepsilon \cdot a \cdot \sin(2\pi\sigma ja)$, де j – порядковий номер атома, а ε і σ - деякі числа. Якщо число σ є ірраціональним, то зсуви всіх атомів будуть різні, навіть якщо розглядати нескінченний ланцюжок з рахунковим числом атомів. Така 1D структура не володіє ні однією з трансляцій. Разом з тим, координати всіх атомів визначаються єдиним законом, тобто дана послідовність є абсолютно упорядкованою структурою. Відсутність трансляційної симетрії в даному випадку викликана не хаотичним зсувом атомів (що характерно для аморфних структур), а накладенням таких двох не сорозмірних періодичностей у їхньому розташуванні, при чому відношення їхніх періодів – ірраціональне число. Відсутність випадкових зсувів атомів приводить до того, що дане не-трансляційне упорядкування обумовлює дифракційну картину розсіювання рентгенівських хвиль, що характеризується чітко вираженими максимумами. Побудований у такий спосіб ланцюжок атомів являє приклад 1D-квазікристала. Цей приклад показує доцільність використання ірраціональних чисел при побудові моделей квазікристалів.

У якості математичної моделі двовимірних (2D) квазікристалів може бути використана так називана «мозаїка Пенроуза», показана на рис. 1.47. Ця структура принципово відрізняється від класичних «застиглих» форм ідеальних кристалів, Пенроуз розробив алгоритм заповнення нескінченної площини без порожнеч і перекриттів фігурами усього двох видів. Обидві фігури, необхідні для побудови мозаїки Пенроуза, являють собою ромби з однаковими сторонами. Внутрішні кути «широкого» ромба рівні 72° і 108°, а внутрішні кути «вузького» ромба рані 36° і 144°.

Мозаїкою з таких ромбів можна заповнити весь «нескінченний» простір на площині, але тільки при зазначеному вище спеціальному виборі кутів цих ромбів. Примітно, що відношення числа «вузьких» ромбів до числа «широких» ромбів у точності дорівнює величині «золотого перетину». «Золотим перетином» називається число: $(\sqrt{5} - 1)/2 = 0{,}618...$, рівне відношенню двох частин цілого (*Ф* и *S*), що підкоряється наступному правилу: відношення більшої частини *Ф* к цілому дорівнює відношенню меншої частини *S* до більшої

частини: $Ф/(Ф+S) = S/Ф$.

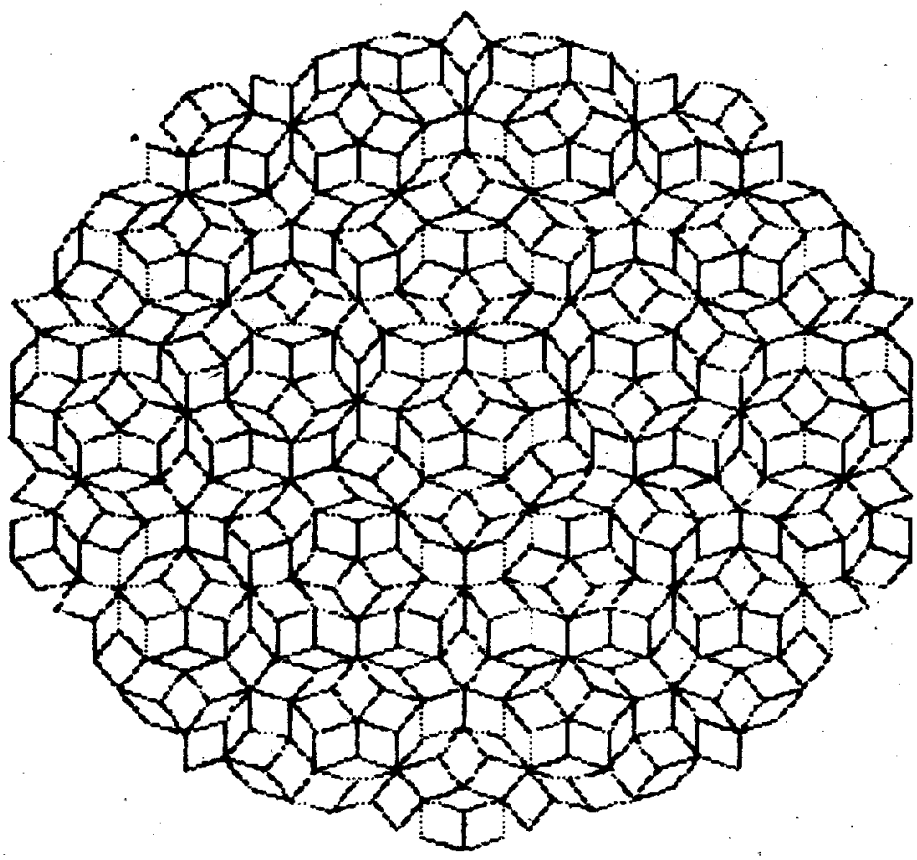


Рис. 1.47. Мозаїка Пенроуза – зразок двовимірної квазікристалічної структури

Тому що «золотий перетин» являє собою ірраціональне число, то й в розглянутій мозаїці неможливо виділити який-небудь «елементарну комірку», що містить ціле число ромбів кожного виду, при всілякій трансляції, якої можна було б заповнити площину. Отже, мозаїка Пенроуза не є 2D-кристалом у традиційному розумінні, але являє собою 2*D*-квазікристал.

Важливо звернути увагу на наступні факти:

– по-перше, істотно те, що побудова мозаїк реалізується по визначених алгоритмах, тобто мозаїки є не випадковими, а упорядкованими структурами;

– по-друге, коли був проведений розрахунок розсіювання рентгенівських променів для структури, утвореної атомами, розташованими у вершинах фігур «мозаїки Пенроуза», то було виявлено, що дифракційна картина має поворотну симетрію 10-го порядку. Справа в тім, що мозаїка Пенроуза містить правильні 10-косинці, що мають у точності однакові орієнтації;

– по-третє, ромби мозаїки (з рівнобіжними сторонами) утворять п'ять сімейств рівнобіжних один одному ліній, що перетинаються під кутами, кратними кутові 72°.

Таким чином, в «мозаїці Пенроуза» є присутнім далекий порядок, що

забезпечує дифракційну картину з обертальною симетрією 5-го порядку.

Після відкриття «шехтманіту» було вивчено тривимірне (3*D*) узагальнення «мозаїки Пенроуза», що володіє ікосаедричною симетрією. Експериментальні дослідження показали, що в реальних квазікристалах більшість атомів мають найближчих сусідів, що лежать у вершинах правильного додекаедра. Однак при побудові структури з твердих сфер з 20 вершин додекаедра реальними атомами можуть займатися не більш восьми вершин. Тому перша координаційна сфера кожного атома має сильну мінливість.

Подібні структури, що характеризуються як ближнім, так і далеким порядком (але не звичайним трансляційним), можуть бути побудовані з ромбоедрів тільки двох типів. Один з ромбоедрів може бути отриманий стиском куба уздовж його просторової діагоналі, другий – розтяганням куба уздовж його просторової діагоналі. У першого ромбоедра в двох протилежних вершинах сходяться три рівних тупих кути граней $\alpha_c = \arccos(-1/3) \approx 109^\circ 39''$. У другого ромбоедра в двох протилежних вершинах сходяться три рівних гострих кути $\alpha_d = \pi - \alpha_c \approx 70^\circ 32''$. Всі грані обох ромбоедрів однакові, а довжини просторових діагоналей утворюють «золотий перетин».

При щільному упакуванні таких ромбоедрів можна одержати кластери із симетрією ікосаедра. У «нескінченій» тривимірній мозаїці відношення числа ромбоедрів одного типу до числа ромбоедрів іншого типу так само, як і в «паркеті» Пенроуза, дорівнює величині «золотого перетину». Цю мозаїку також не можна одержати традиційно прийнятою трансляцією одного елементарного осередку. Проведені розрахунки дифракційної картини, отриманої при розсіюванні рентгенівських променів, виявилися близькими до тих, що були розраховані для «шехтманіту».

Слід зазначити, що алгоритм упакування 2*D*-ромбів або 3*D*-ромбоедрів у «мозаїках Пенроуза» складається з декількох кроків і тому має альтернативи. При росту реального квазікристала можливі збої алгоритму побудови структури, тому в квазікристалі можуть утворюватися області з її порушенням. Наявність подібних «аморфних» включень повинне приводити до розширення піків на рентгенівській дифракційній картині, що і спостерігається в експериментах. Крім того, свідченням наявності локальних областей безладдя є низька електропровідність синтезованих квазікристалів металевих сплавів, у той час як щільно упаковані структури, побудовані строго по алгоритму Пенроуза, повинні добре проводити електричний струм.

Для розплавів металів, у залежності від компонентів сплаву, мікросиметрія

створюється особливостями електронної структури іонів, що сусідять у розплаві**.** Мікроструктура в розплавах може бути досить різноманітною, у тому числі вона може мати й осі симетрії 5-го порядку (так само як і осі симетрії більш високих порядків), заборонених у симетрії трансляційно-побудованого «ідеального» кристала. Теплове поле – вплив на кристал – має симетрію кулі і містить будь-як елементи симетрії (включаючи й осі будь-якого порядку).

Квазікристали звичайно отримають при різкому охолодженні таких сплавів, де в мікроструктурі переважають не-трансляційні осі симетрії. Тому при нерівновагому охолодженні – методом «теплового шоку» – у першу чергу виникають і стабілізуються ті структури ближнього порядку (наприклад, що мають осі 5-го порядку), що характерні для локальної електронної структури даного розплаву і не заборонені симетрією кулі. Ці що залишилися (загальні з впливом) елементи симетрії (у розглянутому випадку осі 5-го порядку) залишаються в «застиглій» після теплового удару структурі, забезпечуючи в ній «далекий порядок». Справа в тім, що кластери, що утворюються, можуть мати достатню енергію внутрішнього зв'язку, щоб протистояти тепловому рухові і зберігати елементи симетрії, незвичайні для ідеального (трансляційного) далекого порядку.

У кристала, що випробував різку зміну температури, властиві йому «статичні» елементи симетрії (забезпечувані динамікою трансляційної ґратки) не зберігаються, і тому властивості такого сплаву стають не традиційними.

Симетрія наноматеріалів. Деякі з наноматеріалів демонструють ближній порядок розташування атомів. До них відносяться добре вивчені аморфні металеві сплави (металеві стекла). У таких речовинах технічні характеристики змінені досить значно, що дозволяє створити, наприклад, феромагнетики з такими магнітними властивостями, що у принципі не можуть бути отримані в матеріалах з далеким порядком розташування атомів.

До наноструктур близькі топологічні моделі, розроблені для аморфних речовин і засновані на сукупності випадкових щільних упакувань твердих і м'яких сфер. Стосовно до неорганічних стекол з ковалентними зв'язками різновидом випадкового упакування атомів є модель випадкової і безперервної сітки атомів. Усі моделі цієї групи характеризуються сукупністю рівних по розмірі сфер (або сфер двох розмірів), випадково упакованих і в релаксаційному режимі доведених до найбільшої щільності. Вони розрізняються правилами упакування, потенціалом взаємодії, методикою релаксації і т.п. У конфігураціях випадкових щільних упакувань виділяються

структурні елементи як кристалографічних, так і некристалічних упакувань, що можна показати на прикладі багатогранників Бернала, рис. 1.48.

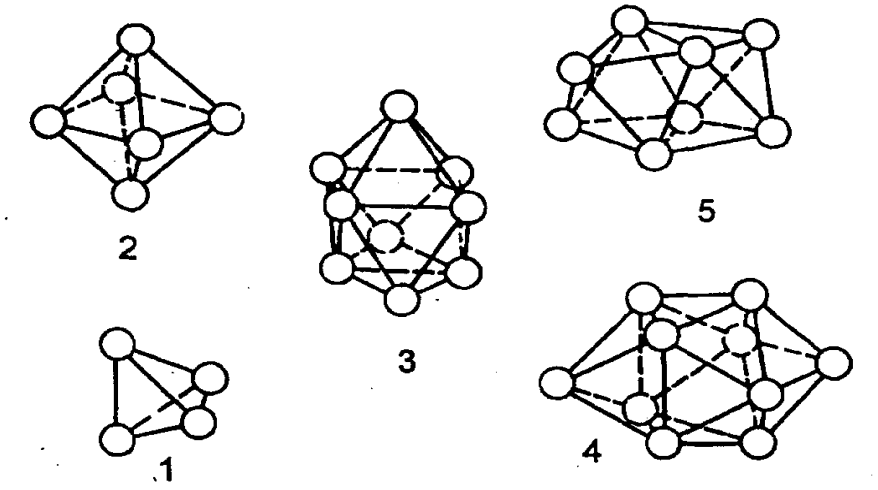


Рис. 1.48. Модель кластера аморфної структури (по Берналу): 1 – тетраедр; 2 – октаедр; 3 – тригональна призма з трьома напівоктаедрами; 4 – архімедова «антипризма» із двома напівоктаедрами; 5 – тетрагональний додекаедр.

Як відомо, координаційне число (КЧ = число сусідніх атомів у структурі) може приймати в ідеальних кристалографічних структурах значення 4, 6, 8, 12. В аморфних металевих сплавах координаційне число для сплавів перехідних металів з міддю залишається близьким до КЧ = 12 поза залежністю від сполуки (в ідеальній моделі КЧ = 12).

У дійсності, наприклад, для сплавів Ni-Ti і Cu-Ti середнє координаційне число досягає 12,8. У сплавах рідкоземельних металів з перехідними металами звичайне КЧ = 12 в аморфному сплаві як правило зменшується. Наприклад, у сплаві $DyFe_2$ КЧ = 7,1±1 і в сплаві $TbFe_2$ КЧ = 8,4 ±1,8, у той час як оточення атомів заліза залишається приблизно таким же, як у кристалі.

Таким чином, ближній порядок в аморфному і кристалічному станах сплавів метал – метал, як і в інших аморфних сплавах, є різний, і саме за рахунок впливу ближнього порядку на фізичні властивості в аморфних сплавах досягаються високі технічні параметри.

Наноматеріали являють собою малі частки речовини (кластери), що складаються з 10 – 1000 атомів, і їх властивості залежать від числа атомів у кластері та їх взаємного розташування. Від розміру нано-кластера залежить також його форма і симетрія.

На прикладі кубічного кристала оксиду магнію (MgO) на рис. 1.49 показана одна з зовнішних властивостей наночасток – розходження в огранюванні кристалів, мікрокристалів і наночасток. На цьому прикладі можна переконатися, що зміна розмірів приводить до зміни форми кристала. При

розмірах великих чим 100×100 нм^2 переважає кристалічний далекий порядок у розташуванні атомів, і кристал MgO має звичайну кубічну форму. Але вже мікрокристали MgO демонструють тенденцію до гексагональної форми, у той час як нанорозмірний «кристалик» здобуває форму додекаедра.

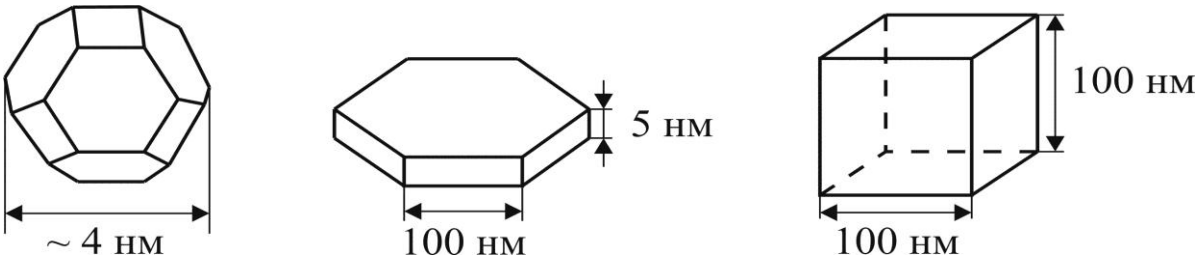


Рис. 1.49. Різні форми оксиду магнію MgO: 4 нм – наночастка, 5×100 нм^2 – мікрокристал, 100×100 нм^2 – кристал.

Важливим прикладом для дослідження того, як зв'язки та симетрія впливають на властивості матеріалів є різноманітні форми ***вуглецю***, який у періодичній системі елементів відноситься до підгрупи 4. Електронна оболонка атома вуглецю містить чотири валентних електрони з конфігурацією s^2p^2, що дозволяє атому вуглецю мати валентності: –4, +2, +4. Сучасна класифікація вуглецевих структур наведена на рис. 7.5.

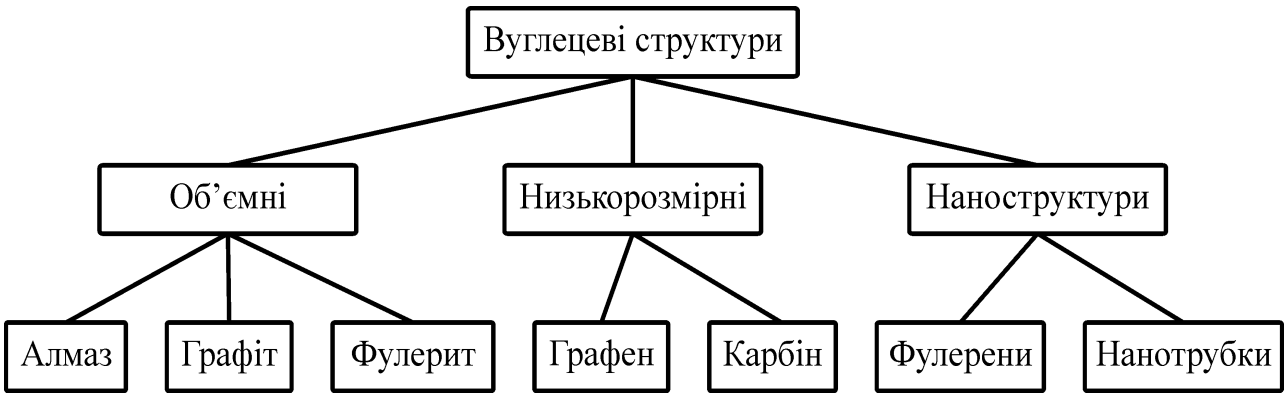


Рис. 1.50. Класифікація різних форм вуглецю

Класичними (об'ємними) структурами вуглецю є алмаз і графіт. Алмаз – це тривимірна форма вуглецю – утворений атомами вуглецю в стані sp^3-гібридизації. У кристалі алмаза кожен атом вуглецю оточений чотирма іншими, що знаходяться у вузлах тетраедра (рис. 1.51, *а*). Сусідні атоми поєднуються між собою сильними ковалентними зв'язками, що й визначає високу твердість алмаза. Відстань між атомами дорівнює 0,154 нм.

У графіті окремі атоми вуглецю, з'єднуючись між собою, утворюють гексагональну сітку, у якій кожен атом має трьох сусідів. У цій

квазідвовимірній (площинний) формі вуглецю усі атоми вуглецю знаходяться в стані sp^2-гібридизації, рис. 1.51, *б*. Безліч таких сіток розташовуються одна над одною шарами. Участь в утворенні ковалентного хімічного зв'язку із сусідами приймають по три електрона кожного атома, створюючи так називаний **σ**-зв'язок. Відстань між атомами, розташованими у вузлах гексагональної сітки графіту, дорівнює 0,142 нм – менш ніж в алмазі. Це визначає, що сусідні атоми всередині кожного шару графіту зв'язані між собою дуже міцними ковалентними зв'язками. Але шари поєднуються один з одним слабкими ван-дер-ваальсівськими силами, у яких бере участь четвертий електрон атома вуглецю.

Гексагональні сітки графіту знаходяться на відстані 0,335 нм одна від одної, що більш ніж у два рази перевищує відстань між атомами всередині сітки. Зв'язок між шарами називається π-зв'язком. Велика відстань між шарами визначає слабість сил, що поєднують шари. Така структура – міцні прошарки, слабко зв'язані між собою – обумовлює специфічні властивості графіту: зокрема його пластичність, яка пояснюється легким ковзанням шарів відносно один одного, а також низьку твердість та анізотропію властивостей.

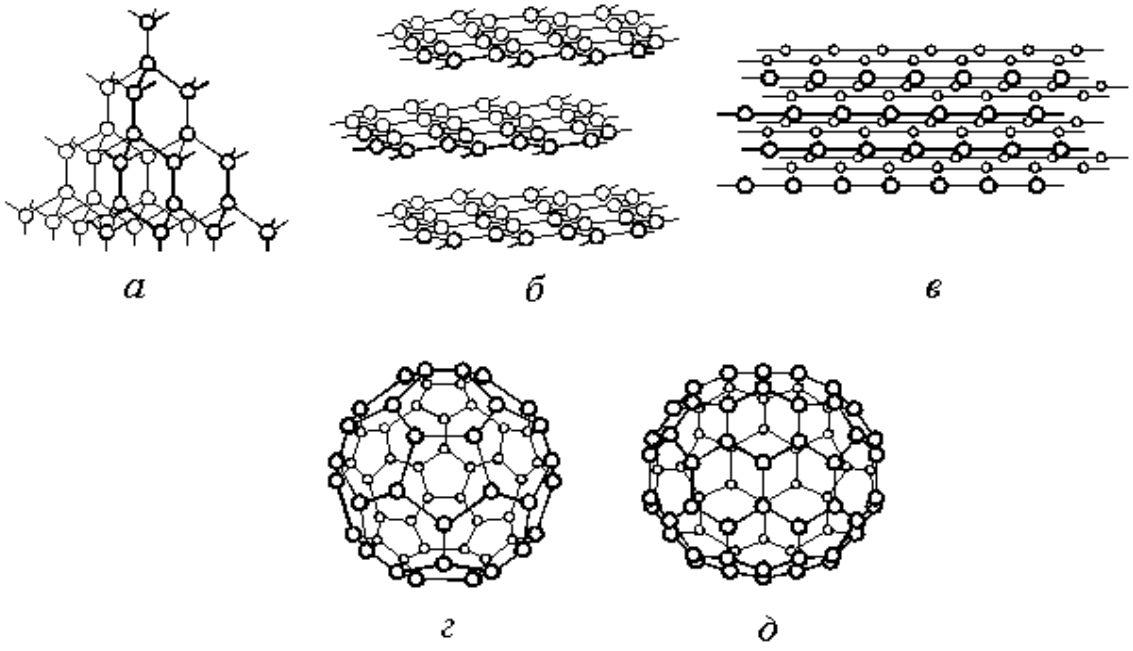


Рис. 1.51. Розташування атомів вуглецю в різних структурах: *а* – алмаз, *б* – графіт, *в* – карбін, *г* – фулерен C_{60}, *д* – фулерен C_{70}

Карбін – це лінійний полімер вуглецю, що може бути отриманий у штучних умовах у вигляді довгих ланцюжків атомів вуглецю, паралельних один до одного (рис. 1.51, *в*). Ланцюжкова (лінійна) структура карбіну утворюється sp-гібридизованим атомом вуглецю. У дуже довгій молекулі

карбіну атоми вуглецю з'єднані в ланцюжки по черзі: або потрійними й одинарними зв'язками, або постійно подвійними зв'язками, причому під впливом світла його електропровідність сильно збільшується.

Карбін отримують у виді волокон, порошку, а також плівок з різноманітною структурою: довгі неупорядковані ланцюги, аморфний і квазіаморфний матеріал з мікрокристалічними включеннями, по-шарово орієнтовані ланцюжки. Частинки кристалічного карбіна мають огранювання і пластинчасту форму кристалів, бувають також частинки у виді волокон довжиною до 10 мм.

Графен – це площинний полімер вуглецю: шар атомів вуглецю товщиною всього в один атом, з'єднаних за допомогою sp^2-зв'язків у гексагональну двовимірну кристалічну решітку (Нобелівська премія за 2010 р.).

Графен можна представити як одну площину графіту, відділену від об'ємного кристалу, рис. 1.52. Графен характеризується великою механічною жорсткістю і високою теплопровідністю. Висока рухомість носіїв заряду в графені за кімнатної температури робить його перспективним матеріалом для використання у всіляких приладах. Зокрема, графен можна розглядати як один з перспективних матеріалів наноелектроніки, який дозволяє в деяких випадках замінити кремній в інтегральних мікросхемах.

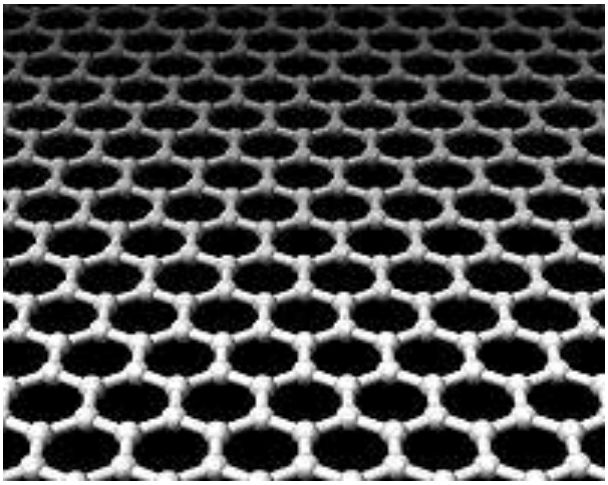
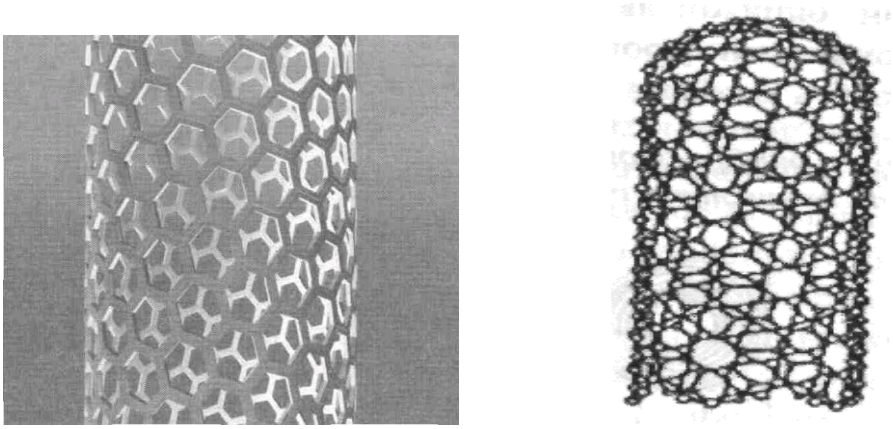


Рис. 1.52. Кристалічна структура графена – гексагональна 2*D* решітка

Фулерени – це молекулярні сполуки, що належать до однієї з нових форм вуглецю і являють собою замкнуті багатогранники, складені з атомів вуглецю, які розміщаються на поверхні випуклого багатогранника, рис. 6, г, д. Відкриття фулеренів було теж удостоєне Нобелевської премії. Найбільш стабільна форма фулеренів – молекула C_{60} – замкнутий багатогранник, побудований з п'яти- і шестикутних граней.



а *б*

Рис. 1.53. Одношарова вуглецева нанотрубка: а – схематичне представлення; *б* – фулереноподібний закритий кінець нанотрубки

Фулеритами називаються конденсовані системи, що складаються з молекул фулеренов. Крім того, актуальними сполуками є фулериди – це кристали фулеритів, леговані атомами лужних металів. Деякі фулериди демонструють високотемпературну надпровідність: наприклад, у фулериді-надпровіднику $RbCs_2C_{60}$ критична температура $T_{кр}$= 33 К.

Вуглецеві нанотрубки (рис. 1.53) – це протяжні циліндричні структури діаметром від одного до декількох десятків нанометрів і довжиною до декількох мікрометрів. Вони складаються з однієї або декількох згорнутих у трубку гексагональних графітових плоскостей (графенів) і закінчуються звичайно напівсферичною голівкою.

Розрізняють металічні і напівпровідникові вуглецеві нанотрубки. Металічні нанотрубки добре проводять електричний струм навіть поблизу абсолютного нуля температур, у той час як електропровідність напівпровідникових нанотрубок за температури абсолютного нуля дорівнює нулю і зростає у разі підвищення температури.

1.8. Симетрія композитів

Матеріали, що складаються з двох або більшої кількості різних компонентів, називають композиційними (композитами). Властивості таких матеріалів у значній мірі пов’язані з геометричним розташування компонентів, що й є підставою для розглядання симетрії композитів.

Композити, що зазвичай складаються з твердих та полімерних компонентів, широко використовуються з-за можливості ефективного керування параметрами композитів – як електричними, так і механічними. В електроніці широко використовують композити провідник-діелектрик з керованою електропровідністю, п'єзоелектричні, піроелектричні і п'єзомагнітні композиційні матеріали. Переваги композитів – це високі коефіцієнти зчеплення, механічна гнучкість, унікальні п'єзо-, піро-, магнітокерувальні коефіцієнти.

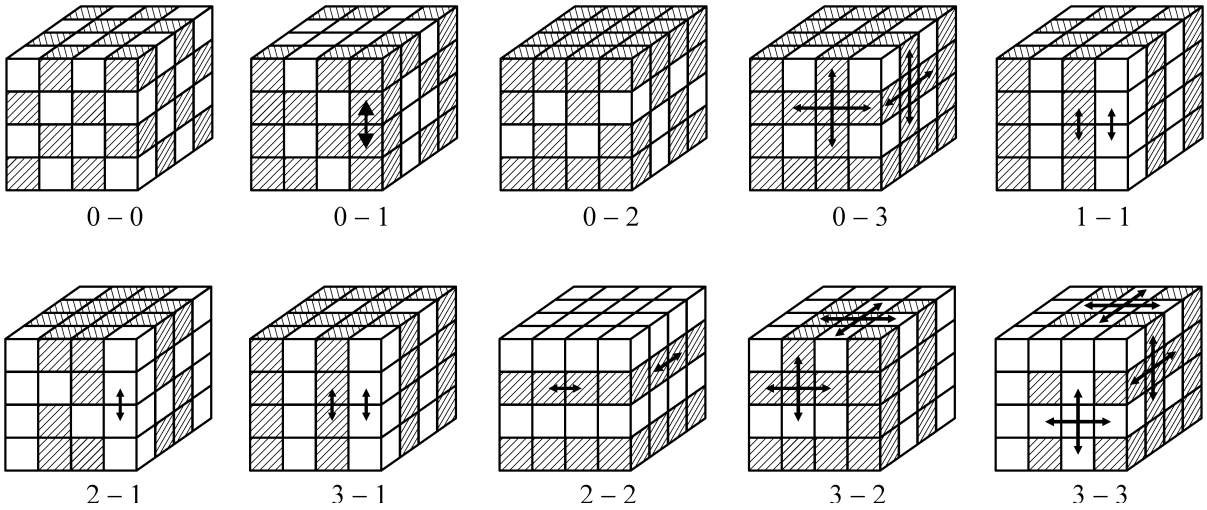


Рис. 1.54. Класифікація двофазних композитів за принципом зв’язності

Класифікація різних композиційних структур провадиться за їх зв’язністю (англ. *connectivity*), рис. 1.54. У разі двокомпонетного композиту, зв’язність кожного компоненту визначається таким чином: якщо компонент пов'язаний сам із собою в усіх X, Y і Z напрямках, то він позначається цифрою «3», а якщо компонент пов'язаний тільки у напрямку Z, то він позначається цифрою «1». Відсутність зв’язку між компонентами позначається як «0».

З такого запису двофазний композит ототожнюється з двома числами: m-n. Число m позначає зв'язність активного компонента: наприклад, у разі п’єзокомпозиту це – п’єзоелектрик, а у разі пірокомпозиту це – піроелектрик). Число n – це позначення неактивного компоненту (наприклад, це полімер).

Розглядаються декілька типів двофазних композитів: 0-0, 1-0, 2-0, ..., 3-2, 3-3, як то показано на рис. 1.54. Наприклад, композит класу 0-0 зображено у вигляді двох регулярно розташованих у просторі заштрихованих і незаштрихованих кубиків: кожний з них ніде не стикається з таким же кубиком.

В той час для композиту класу 1-0 характерним є зв'язок однакових заштрихованих кубиків: вони пов'язані один з одним вздовж Z напрямку, і так далі. Структура класу 2-2 вказує на те що п’єзоелектричні та полімерних листи укладаються поперемінно, а клас 3-3 нагадує схожий на джунглі тренажерний зал: як хаотичний як для п’єзоелектричної, так і для полімерної компонент, що вбудовані у 3D структуру полімеру.

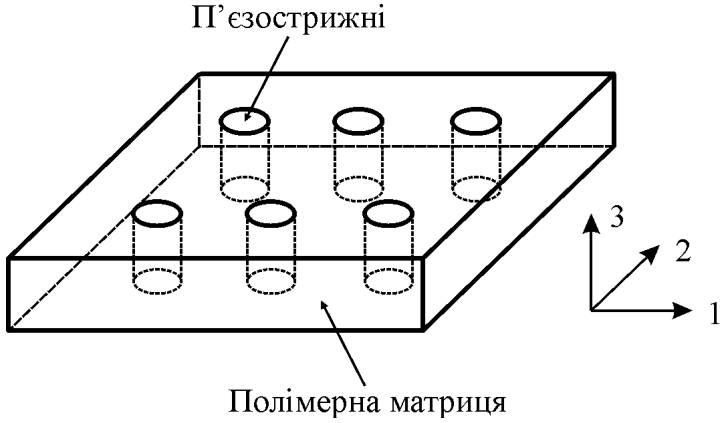


Рис. 1.55. Композит із зв’язністю 1-3, що складається з п’єзоелектричних стрижнів та полімеру

Важливий для практичного застосування композит класу 1-3 має структуру, в якій п’єзоелектричні стрижні (одномірно пов’язані) розташовані у 3-розмірно пов'язаній полімерній матриці, рис. 1.55. Часто використовуються також п’єзокомпозити із зв’язністю 3-1, рис. 8.3. Вони можуть всередині мати п’єзокераміку у формі бджолиних стільників і заповнені одновимірною пов'язаною полімерною фазою.

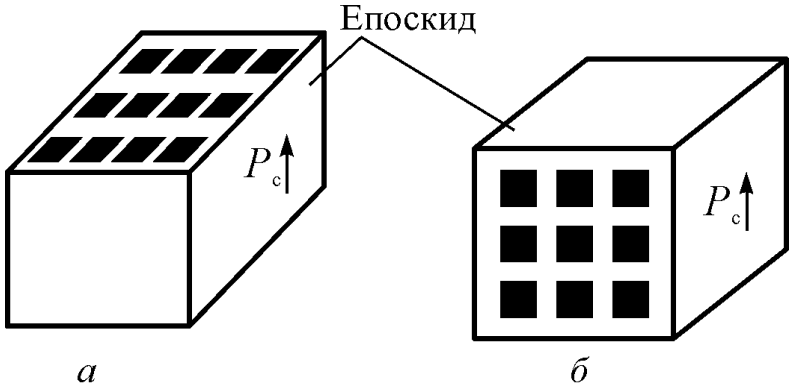


Рис .1.56. Композит із зв’язністю 3-1 із різною конфігурацією електродів паралельною (а) і послідовною (б) до спонтанної поляризації

Вплив на властивості композиту зв’язності та властивостей компонентів можна поділити на три основних ефекти: ефект суми, ефект комбінації і ефект добутку**.**

1. Ефект суми. Розглядається лише одна з багатьох фізичних властивостей композиту та компонентів. Якщо припустити, що компонента 1 має властивість, що характеризується параметром Y_1, а компонента 2 – параметром Y_2, то у композиті спостерігається деяке проміжне «вихідне значення» цього параметра – між Y_1 і Y_2. У разі двокомпонентної системи властивості компонентів перетворюються у композиті в сумарну функція Y^*, зображену на рис. 1.57.

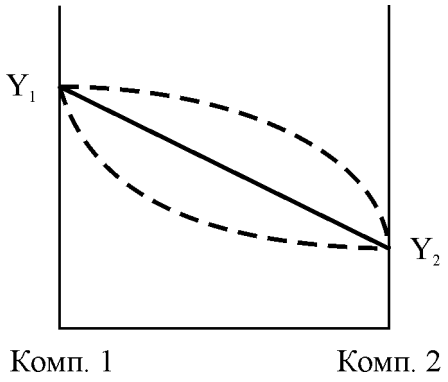


Рис. 1.57. Ефект суми у двокомпонентному композиті

При цьому ефекті залежність отриманого у композиті параметру від об'ємної частки компонентів може характеризуватись не тільки лінійною залежністю, але мати увігнуту або опуклу форму. Важливе лише те, що усереднене значення параметру Y^* в композиті не буде ні більшим за значення Y_1, ні меншим, ніж Y_2**.**

Наприклад, розглядається діелектрична проникність ε^*, отримана у композиті з часток рутилової кераміки, у якої $\varepsilon_1 = 100$, у суміші з полімером поліетиленом з $\varepsilon_2 = 2{,}5$. Діелектрична проникність композиту залежить від об’ємної частки кераміки, але не може перевищити значення ε_1**.**

2. Комбінаційний ефект. Компоненти композиту характеризується двома різними властивостями: Y і Z . У цьому разі, в деяких випадках, усереднене значення деякого вихідного параметру, отриманому в композиті, може перевищувати параметри обох компонентів композиту. Це підвищення вихідного параметру залежить від відношення Y/Z, яке залежить від обох параметрів Y і Z.

Як показано на рис. 1.58, можна припустити, що параметри Y і Z описуються відповідно опуклою та увігнутою залежністю.

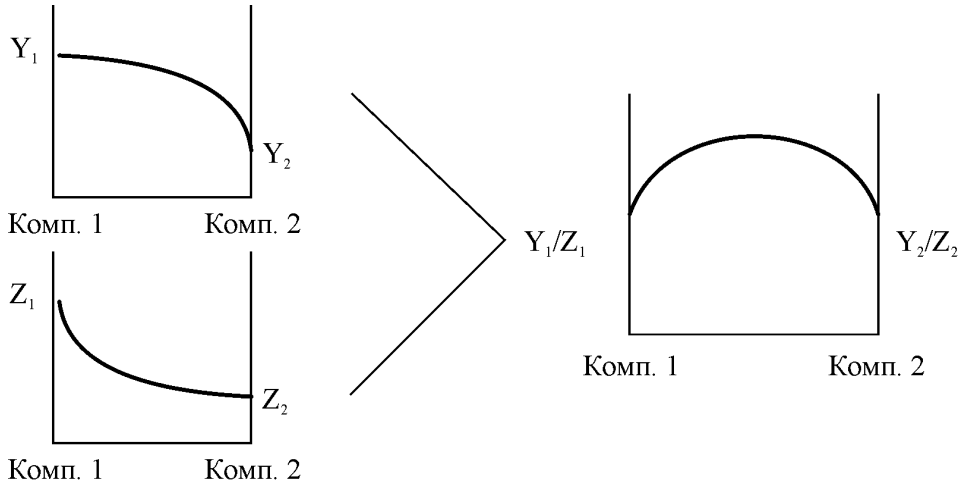


Рис. 1.58. Комбінаційний ефект у двофазних композитах

Комбінація значень Y/Z призводить до максимуму цього відношення за деяких проміжних співвідношеннях об’ємів компонентів. Наприклад, у деяких п’єзокомпозитах комбінуються властивість активної компоненти (п’єзомодуль) і діелектрична проникність полімеру. У результаті п’єзочутливість композиту, що залежить саме від відношення п’єзомодуль/проникність, значно зростає. Композит має суттєву перевагу перед властивостями компонентів. Більш детальна інформація про такі ефекти розглядається у третій частині книги.

3. Ефект добутку. У двокомпонентному композиті, де в одному з компонентів суттєва деяка властивість Y (якої немає у другому компоненті), зате у другому компоненті присутня зовсім інша властивість Z (якою перший компонент не володіє), можна розраховувати на появу абсолютно нових функцій, що створені композитною структурою – це і є ефект добутку.

Наприклад, на основі цієї концепції, був розроблений магнітоелектричний композитній керамічний матеріал, що складається з магнітної компоненти із значним магнітострикційним ефектом ($CoFe_2O_4$, що не є п’єзоелектриком) і п'єзоелектричної компоненти ($BaTiO_3$, що не проявляє помітних магнітних властивостей). Під час дії магнітного поля на цій композит, ферит кобальту породжує магнітострикцію, яка передається титанату барію як механічна напруженість, що й призводить до генерації електричного заряду і електричної напруги через п'єзоелектричний ефект у $BaTiO_3$. Таким чином, завдяки композиційному матеріалу створені недорогі керамічні датчики для моніторингу магнітного поля.

1.9. Узагальнення - *структура і симетрія твердих тіл*

1. До твердих тіл відносяться перш за все кристали, а також полікристали і кераміка, стекла, композити, аморфні речовини та деякі речовини, компактовані з нанокристалічних структур.

2. Кристали характеризуються майже ідеальною впорядкованістю внутрішньої будови. Тому кристали можна описувати тривимірною (3D) періодичною просторовою структурою. Характерним для кристалів є трансляційне впорядкування – елементарна комірка з кількох атомів ніби то «нескінченно» транслюється в усіх напрямках, створюючи регулярну кристалічну решітку.

3. Полікристали складаються з великої кількості невеликих кристаликів (кристалітів). Макроскопічна структура полікристалів здається невпорядкованою, але мікроскопічні складові цієї структури (кристаліти, блоки) являють собою малі кристалики з певно вираженою мікроскопічною структурою і такими ж властивостями, що й великий монокристал.

4. Склоподібний та аморфний стани твердих тіл характеризуються відсутністю далекої (трансляційної) симетрії. Ці тіла характеризуються не далеким порядком у розміщенні атомів (як кристали) але ближнім порядком.

5. Для двохвимірних (2D) систем строго впорядкована структура можлива тільки в площині. Якщо ж така планарна система нановимірна та багатократно повторюється в напівпровідниковому кристалі (створюючи надструктуру), то її електронні властивості можуть характеризувати так звану «квантову яму», яка теж має відношення до 2D наноструктур.

6. До одновимірних (1D) наноструктур належать лінійні (дротоподібні) системи, в яких трансляційне впорядкування спостерігається лише вздовж одного напряму.

7. Відомі також системи, в яких розміри вздовж усіх трьох напрямів є співмірними з відстанню між атомами. Такі нульвимірні (0D) системи можуть бути «квантовими точками», в яких впорядковані лише $10 - 10^3$ атомів.

8. Створення кристалічних та інших впорядкованих тіл з атомів супроводжується зменшенням енергії в порівнянні з невзаємодіючими атомами. При цьому мінімальний енергії відповідає певне розташування атомів один щодо одного, якому відповідає істотний перерозподіл електронної густини.

9. Згідно електронній теорії валентності, міжатомний зв'язок виникає за рахунок перерозподілу електронів валентних орбіталей, у результаті чого виникає стійка електронна конфігурація благородного газу (октет) за рахунок утворення іонів або виникає утворення спільних для атомів електронних пар.

10. Будь-які зв’язки атомів, молекул або іонів здійснюються за допомогою електричної взаємодії. На порівняно великій відстані між частинками домінують електричні сили притягання, а на малій відстані – різко зростає відштовхування між частинками. Баланс між далекодіючим притяганням та короткодіючим відштовхуванням зумовлює основні властивості тих чи інших твердих речовин. Зв'язок, який виникає між атомами внаслідок просторової перебудови їхніх валентних електронних оболонок і зумовлений взаємодією валентних електронів, називається хімічним зв’язком.

11. В основі класифікації твердих тіл на метали, діелектрики та напівпровідники лежить просторовий розподіл валентних електронів. У молекулярних кристалах електрони можна вважати повністю замкненими у межах своїх молекул. Коли утворюються кристали **металів** зі зближенням атомів орбіти валентних електронів перекриваються між собою. Внаслідок цього валентні електрони приблизно рівномірно розподіляються в просторі між атомами і описуються загальною хвильовою функцією. Вважається, що в металах утворюється електронний газ.

12. Іонні кристали являють собою хімічні сполуки, утворені металевим і неметалевим елементами. Сили іонного звязку найбільш далекодіючі: енергія притягання дуже повільно змінюється з відстанню. Подібно молекулярним кристалам, іонні кристали характеризуються розподілом електронного заряду, практично повністю локалізованим поблизу іонів.

13. Ковалентні кристали мають, у принципі, таку ж природу зв'язку, як і метали – валентні електрони стають спільними для атомів. Сили притягання у разі ковалентного зв’язку не такі далекодіючі, як у разі іонного зв'язку. Ковалентний зв'язок (що інакше зветься – атомним або гомеополярним зв'язком) утворюється перекриттям (усуспільненням) пари валентних електронних хмар. Забезпечують цей зв'язок електронні хмари (електрони), що називаються загальною електронною парою. При утворенні ковалентного хімічного зв'язку важливу роль у зменшенні повної енергії грає обмінна взаємодія.

14. Ван-дер-ваальсовий зв'язок існує завжди і (за відсутністю валентних зв’язків) стає основним типом хімічного зв'язку для молекулярних кристалів. Сили притягання у разі такого зв’язку – порівняно близькодіючі та слабкі порівняно із звичайними валентними силами, вони адитивні і не насичуються, як валентні зв'язки. Для неполярних молекул сили притягання виникають внаслідок взаємної деформації електронних оболонок. Оскільки через електронну поляризованість визначається також оптична дисперсія, то сили притягання такого типу називають дисперсійними. Для полярних молекул в енергію взаємодії вносить вклад орієнтаційна взаємодія. Існує ще взаємодія постійного диполя однієї молекули з індукованим диполем іншої молекули – це індукційна взаємодія.

15. Водневий зв'язок реалізується між атомами водню, які хімічно взаємодіють в одній молекулі та з електровід'ємними атомами P, O, N. Cl, S, що належать іншій молекулі. Причиною водневого зв'язку є перерозподіл електронної густини між атомами, спричинений іоном водороду H^+ – протоном.

16. Дефекти в кристалах утворюються в процесі їхнього росту, під впливом теплових, механічних і електричних полів, а також при опроміненні нейтронами, електронами, рентгенівськими променями, ультрафіолетовим випромінюванням (радіаційні дефекти). Розрізняють точкові дефекти (нульвимірні), лінійні (одновимірні), дефекти, що утворюють в кристалі поверхні (двовимірні), і об'ємні дефекти (тривимірні).

17. Частина атомів або іонів кристалу може бути відсутньою на місцях, що відповідають ідеальній схемі кристалічної ґратки. Такі дефектні місця називаються вакансіями. У кристалах можуть бути присутні також чужорідні (домішкові) атоми або іони, заміщаючи основні частки, що утворюють кристал, або впроваджуючись між ними. Точковими дефектами в кристалах можуть бути також власні атоми або іони, що змістилися з нормальних положень (міжвузельні атоми та іони), а також центри забарвлення – комбінації вакансій з електронами (F-центри), із домішковими атомами й електронами провідності (F-центри) або з дірками (V-центри). Центри забарвлення можуть бути викликані також опроміненням кристалів.

18. У процесі росту кристалу, під час його пластичної деформації й у багатьох інших випадках можуть виникати дислокації. Дислокації можуть бути місцями скупчення домішок. Розподіл і поведінка дислокацій під час

зовнішніх впливів визначає важливі механічні властивості кристалу, зокрема такі як міцність, пластичність і ін. Рухливість дислокацій визначає пластичність кристалів, скупчення дислокацій виникають у місцях найбільших внутрішніх напружень, які можуть викликати руйнування кристалів. Проблему пластичного (тобто необоротного) плину кристалів металу вдалося вирішити, зв'язавши ї з рухом дислокацій. Дислокації перешкоджають процесам намагнічування й електричної поляризації завдяки взаємодії з границями доменів.

19. В кристалах дефекти викликають пружні деформації структури, що обумовлюють, у свою чергу, появу внутрішньої механічної напруги. Наприклад, точкові дефекти, взаємодіючи з дислокаціями, підвищують або знижують міцність кристалів. Дефекти у кристалах впливають на спектри поглинання, спектри люмінесценції, розсіювання світла в кристалі і т. д., змінюють електропровідність, теплопровідність, сегнетоелектричні та феромагнітні властивості і та ін.

20. Вакансії в кристалах називають дефектами Шотткі. Процес утворення таких вакансій можна уявити собі, наприклад, як переміщення атома з об'єму кристала на поверхню, де він розміщується у потенціальному вузлі ґратки, займаючи його. Для більшості кристалів енергія утворення вакансій становить близько 1 еВ. До дефектів, що виникають **за** механізмом Френкеля відносять міжвузлові атоми або іони в кристалі.

21. Полярони – це зв’язані з кристалічною решіткою носії електричного заряду (частіше за все – зв’язані електрони). Полярони не є «статичними» дефектами кристалу, тому що вони значно більш мобільні, ніж вакансії та міжвузельні іони. Екситони також можна трактувати як мобільні точкові дефекти кристалів. У разі екситону іон в ідеальному кристалі не порушує свою локалізацію, але значно відрізняється від своїх сусідів порушенням електронного стану. Переміщення екситона по кристалу не зв'язано зі зміною положення іонів, і тому він (як і полярон) має набагато більшу рухливість, ніж вакансії, міжвузлові атоми і домішки заміщення.

22. Крайова дислокація є краєм однієї «зайвої» атомної площини, що якби розклиніює кристал. Вона відповідає рядові незбіжних атомів уздовж краю додаткової неповної площини атомів у межах кристалу. Гвинтова дислокація являє собою результат зрушення частини однієї ділянки в кристалі щодо іншої. Вона відповідає осі спіральної структури в кристалі з перекручуванням, що приєднується до нормальних рівнобіжних площин.

23. Тверді розчини. У кристалах або полікристалах можлива присутність даного виду не одного, а, наприклад, двох компонентів (для металів це сплави). Тверді розчини впровадження утворюються в результаті того, що атоми елементу, що розчиняється, розміщуються у порожніх місцях решітки розчинника. Тверді розчини заміщення утворюються шляхом часткового заміщення атомів розчинника атомами розчинника. Такий процес може відбуватися без виникнення в атомі значних напруг тільки в тих випадках, коли за розмірами атоми не розрізняються значно між собою.

24. Політипами називають структури, побудовані з однакових структурних елементів, але з різною послідовністю їх розташування. Параметри решітки у політипів у площині шару незмінні, але у напрямку, перпендикулярному до шарів, параметри решітки різні, хоч вони завжди кратні відстані між найближчими шарами.

25. Ізоморфізм і полімофізм. Властивість хімічно близьких атомів, іонів чи інших структурних елементів заміщати один одного у кристалічній гратці і утворювати кристали неперервно-змінного складу називається ізоморфізмом. Поліморфізмом називається властивість деяких речовин існувати в декількох кристалічних фазах, що відрізняються за симетрією структури і за фізичними властивостями. Поліморфні модифікації елементів називаються алотропними. Зміна зовнішніх умов викликає полиморфне перетворення. Під час таких перетворень (що зазвичай є фазовими переходами 1 роду), відбувається виділення або поглинання тепла, а також стрибком міняються внутрішня енергія й ентропія, та інші фізичні властивості. Існують також і поліморфні модифікації, що досить мало відрізняються за зовнішнім виглядом і за фізичними властивостями. Поліморфні переходи між нами є переходами II роду і характеризуються як переходи типу «порядок-безпорядок».

26. Симетрія структури кристалів або текстур зумовлює симетрію їх фізичних властивостей. Тому властивості твердих тіл можуть бути описані тільки з урахуванням особливостей їх симетрії. Зв'язок між геометрією зовнішньої форми і внутрішньою побудовою кристалів та їхніми фізичними властивостями встановлюється фізичною кристалографією. У кристалофізиці формулюються принципи, що встановлюють зв'язок симетрії кристалів й явищ, симетрії причини й відгуку, основними з яких являються принцип Неймана та принцип Кюрі.

27. Зв'язок фізичних властивостей кристалів з їх симетрією був сформульований Нейманом: симетрія фізичних властивостей кристала не нижче симетрії його структури. Це означає, що структура кристала містить у собі всі елементи симетрії його властивостей (але може мати й інші елементи симетрії). Тому по точкової симетрії кристала можна передбачити, які фізичні ефекти відомої симетрії можуть мати в ньому місце.

28. Відповідно до принципу Кюрі, кристал, що знаходиться під впливом зовнішнього впливу, має ті елементами симетрії, які є загальними для кристала в відсутність впливу і для впливу на відсутність кристала. Тобто, в системі «кристал – вплив» залишаються лише їх спільні елементи симетрії.

29. Елементом симетрії кінцевих фігур називають уявний геометричний об’єкт, за допомогою якого здійснюється операція симетрії. До елементів симетрії належать площини симетрії, осі симетрії і центр симетрії (центр інверсії). Операцією симетрії називають операцію суміщення точки (або частини фігури) з іншою точкою (або частиною фігури). Обидві частини фігури, що суміщаються, симетричні. Операції точкової симетрії залишають на місці, принаймні, одну точку кінцевої фігури. Це точка перетинання всіх елементів симетрії.

30. Як симетричні перебудови, або операції симетрії для тривимірних фігур вибирають повороти і дзеркальні повороти, або повороти й інверсні повороти, а також відбиття в площині симетрії. Розрізняють елементи симетрії першого і другого роду. До перших належать площина симетрії, поворотні осі симетрії і центр інверсії (симетрії), до других – складні елементи симетрії: інверсійні й дзеркально-поворотні осі.

31. Площиною симетрії називають площину дзеркального відбиття, що здійснює суміщення симетрично однакових точок (для означення елементів симетрії конкретного класу кристала площину симетрії можна позначати через Р). Дзеркальну площину в міжнародній системі позначають літерою m, вона ділить навпіл усі перпендикулярні до неї відрізки, що з’єднують симетричні (симетрично рівні) точки (частини фігури).

32. Поворотною віссю симетрії n-го порядку називається вісь L_n, з поворотом навколо якої на деякий кут $\alpha = 360^o/n$, названий елементарним кутом, відбувається суміщення симетричних (сумісно рівних) точок.

Поворотні осі позначають символами 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, …, ∞, де числа вказують на порядок осі.

33. Центр симетрії (центр інверсії) – це особлива точка всередині фігури або елементарної комірки; вона характеризується тим, що будь-яка пряма, проведена через центр симетрії, яку позначають символом $\bar{1}$ (C), попадає в однакові (відповідні) точки фігури по обидва боки від центра на однакових відстанях.

34. Класом симетрії називають сукупність елементів симетрії кристала (або якого-небудь об'єкта), яка характеризує його можливі симетричні перетворення. Для кожного кристала можна обрати елементарну комірку і на її основі за допомогою трансляцій побудувати всю кристалічну ґратку. Трансляціями називають переміщення, кратні розмірам елементарної комірки кристала. Повний набір елементів симетрії будь-якої матеріальної фігури називається групою (видом) симетрії цієї фігури.

35. Кристали і текстури із центром симетрії не можуть бути п'єзоелектриками. У відсутності зовнішніх впливів тільки нецентросиметричні структури здатні до п'єзоефекту.

36. Квазікристали демонструють особливий, новий тип симетрії, відмінний від усіх трьох перерахованих випадків. В них виявляються елементи симетрії, що раніше вважалися неможливими. Сформоване представлення про ідеальні кристали суперечить наявності в них осей симетрії 5-го, 7-го і більш високих порядків. Елементарні комірки з такими осями не можуть забезпечити повного заповнення навіть площини (і тим більше – об'єму). Але у квазікристалах спостерігаються осі симетрії 5-го, 8-го і більш високих порядків.

37. Наноматеріали почасти являють собою малі частки речовини (кластери), що складаються з 10 – 1000 атомів, і їх властивості залежать від числа атомів у кластері та їх взаємного розташування. Від розміру нанокластера залежить також його форма і симетрія.

38. Для електронної техніки, медичного обладнання та вимірювальної техніки дуже важливі композиційні матеріали, що складаються як із активного елементу (наприклад, п'єзоелектрика), так із інших компонентів (зазвичай – полімерних). За принципом зв'язності п'єзокомпоненти поділяються на декілька класів.

39. Нові фізичні і технічні властивості композитів, що забезпечують їм у деяких застосуваннях перевагу перед кристалами, керамікою та полімерними матеріалами, класифікуються у три типа ефектів – ефект суми, комбінаційний ефект та ефект добутку.

2. Механічні та теплові властивості твердих тіл

До механічних властивостей, що відбивають *внутрішні зв'язки* між молекулами й атомами речовини, відносяться, в основному, пружність, міцність, твердість і в'язкість. Теплові властивості, що обумовлені *внутрішньою енергією руху* молекул, атомів і електронів, характеризуються теплоємністю, тепловим розширенням, теплопровідністю.

Механічні властивості твердих тіл характеризують їх реакцію на прикладене навантаження. Відомості про механічні властивості твердих тіл важливі для розуміння природи сил їх хімічного зв`язку, для вивчення теплових характеристик твердих тіл і т.д. Знання механічних властивостей необхідно також для застосування твердих тіл як конструкційних матеріалів. Наприклад, *міцність* характеризує таку величину механічного напруження, яка викликає руйнування твердого тіла. Однак до їх руйнування тверді тіла демонструють *пружність* – властивість повністю відновлювати свою форму після зняття прикладеного до них зовнішнього навантаження. Якщо ж зовнішня діюча сила достатньо велика, то перед руйнуванням звичайно спостерігається *пластичність*, коли зміна форми твердого тіла відбувається не миттєво, але з певною швидкістю (руйнування відбувається на кінцевій стадії пластичного деформування). Для конструкційних матеріалів розглядаються ще інші механічні характеристики: твердість, механічна втомлюваність, радіаційна стійкість та ін.

Механічні властивості, особливо *пружні*, визначають практичне використання кристалів в електроніці (п`єзоелектроніці, акустоелектроніці, акустооптиці, тощо). Вивчаючи пружні властивості, можна не враховувати атомної (дискретної) структури кристала, обмежившись розглядом кристала як суцільного однорідного середовища (*континуальне наближення*). Цей підхід цілком виправданий до частоти меншої за 10^{12} Гц, яка набагато вища від частот експлуатації звичайних пристроїв електроніки (до 10^{11} Гц).

Однак деформування твердого тіла змінює взаємне розміщення атомів, внаслідок чого в ньому виникають сили, які намагаються повернути тіло у вихідне положення. Сили, що виникають у деформованому тілі, називають внутрішніми. Величину цих сил, розраховану на одиницю площі, називають *напруженнями.* Якщо внутрішні сили та відносні деформації, які виникають

під дією зовнішніх сил, швидко спадають до нуля у разі зняття зовнішніх сил, то це є випадок так званого *ідеально пружного тіла*. В ідеально пружних тілах реалізується закон Гука: відносні деформації є пропорційними до механічних напружень, а їхня поведінка в процесі деформації не залежить від швидкості деформації. Для запису закону Гука в твердих тілах необхідно ввести поняття тензорів напружень та деформації.

2.1. Тензор механічних напружень

Далі розглядаються моделі пружної поведінки твердого тіла у припущенні, що напруження у ньому є однорідними і всі частини тіла перебувають у стані статичної рівноваги. У теорії пружності, яка вивчає явища, що відбуваються з виникненням механічних напружень у деформованих тілах, міжатомні сили розглядаються близькодійними. Тому сили, що діють на певну частину тіла з боку інших частин, передаються безпосередньо через поверхню тіла. Такі сили пропорційні площині поверхні тіла, а їх значення, віднесене до одиниці поверхні площини, називають напруженням. Напруження є *однорідним*, якщо сили, які діють на поверхню елемента певної форми та орієнтації, не залежать від положення вибраного елемента в тілі. Якщо вказана умова не викопується, то напруження називають *неоднорідним*.

Оскільки тверді тіла анізотропні, то напруження залежить від відповідного напряму у кристалах. Якщо сили, що діють на поверхню певної форми і орієнтації, не залежать від положення цього елемента в твердому тілі, то таке напруження однорідне.

Вводиться уявлення про *тензор механічних напружень* для структур різної розмірності, відповідні пояснення подані на рис. 2.1.

Спочатку доцільно розглянути ***одновимірну структуру***, потім двовимірну і, нарешті, тривимірну. Однорідний протяжний пружний стрижень (одновимірний кристал), на який діє механічне напруження, показано на рис. 2.1, *а*. Механічне напруження – не вектор і тому позначається *парою* стрілок, однакових за величиною і протилежних за напрямом. Тому механічне *напруження*, на відміну від вектора-сили, не спонукає до механічного руху, і стрижень залишається нерухомим. Напруження прагне або розтягнути стрижень ($X > 0$), або стиснути його ($X < 0$). Однак одиниця виміру одновимірного напруження пов’язана з одиницею сили: $X = \text{Н/м}^2$ (ньютон).

Одновимірна модель – це не тільки ідеалізація, використовувана тут для спрощення розгляду. Сучасні активні діелектричні матеріали часто застосовують у вигляді «*квазіодновимірних»* протяжних маленьких кристаликів-кристалітів. Застосовувані в техніці п'єзоелектричні *композити* часто містять у собі орієнтовані п'єзоелектричні стрижні підвищеної жорсткості (кристалічні або керамічні). Отже, одновимірний розгляд напруження (рис. 2.1, *а*) має не тільки теоретичне, але і практичне значення. Як видно з рис. 1.1.2, задавати механічні напруження у цьому разі не складно.

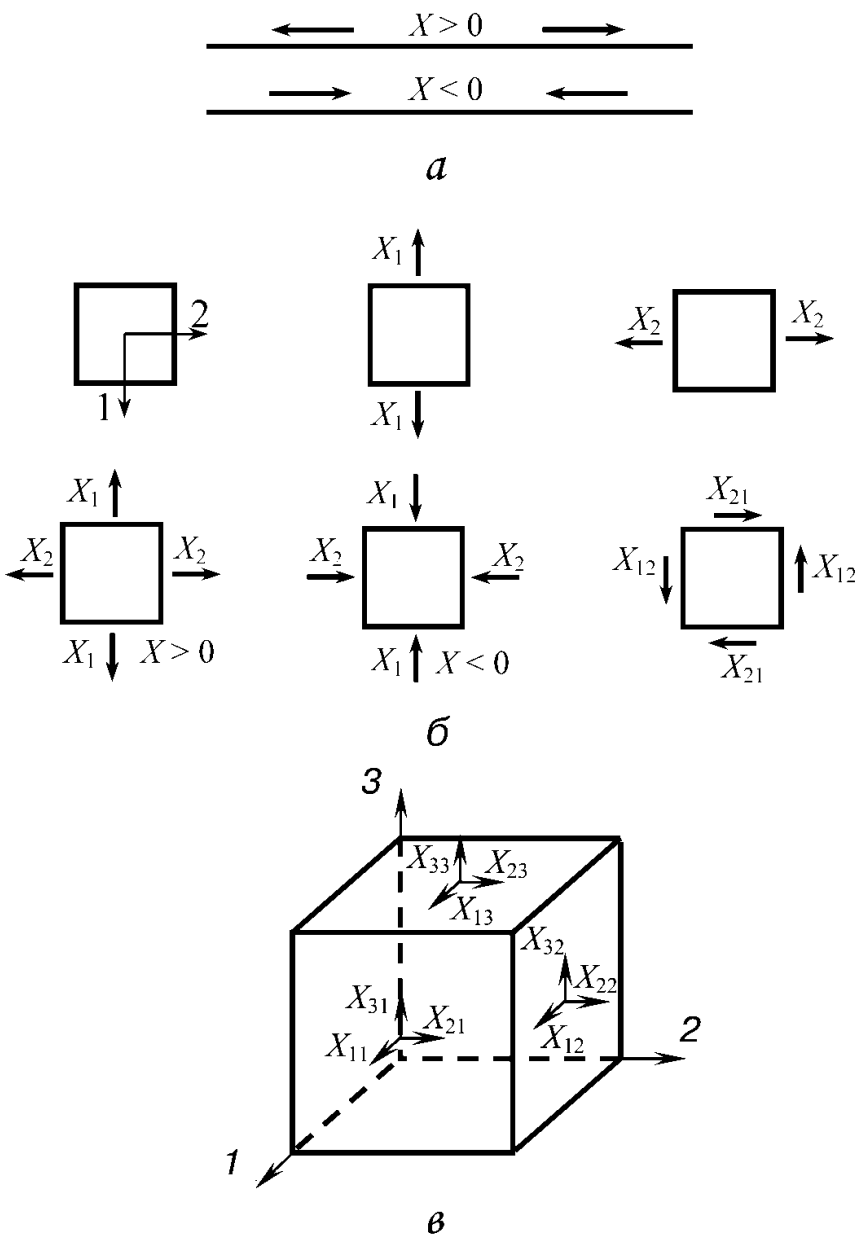


Рис. 2.1. Однорідні механічні напруження в твердому тілі:
а – одновимірна модель; *б* – двовимірна модель; *в* – тривимірна модель

У ***двовимірному*** кристалі характер напружень дещо ширший. Напруження *стискання-розтягання* на рис. 2.1, *б* показано як незалежні – уздовж двох взаємно перпендикулярних осей (в загальному випадку напруження стискання-розтягання можна розкладати на компоненти по цих осях). Крім того, можуть виникати й особливі *зсувні* напруження – парні сили X_{12} і X_{21}. З умов *рівноваги* (якщо припустити, що переміщення й обертання «квазідвовимірного» кристала не відбувається) випливає рівність: $X_{12} = X_{21}$.

У плоскій (*планарній*) моделі одиниця механічних напружень залишається такою ж: $[X]$ = Н/м^2. Розгляд двовимірного кристала або текстури, як і одновимірного об'єкту, важливий не тільки для теорії, але й для практики, оскільки відповідає уявленням про реальні п'єзоелектричні елементи – *плівки*. П'єзоелектричні плівки застосовують для збудження гіперзвукових надвисокочастотних хвиль у кристалах, а також у численних технічних пристроях на *поверхневих акустичних хвилях*. П'єзоелектричні плівки отримують здебільшого методами термічного осадження на підкладки (звичайно на силіцій, захищений оксидом силіцію) за досить високих температур. У результаті плівки, охолодившись до робочих температур, стають *механічно напруженими*, оскільки температурні коефіцієнти підкладки й п'єзоелектрика розрізняються. Проте ці плівки широко застосовують в *акустоелектроніці*.

На практиці найчастіше використовують об'ємні (***тривимірні***) п'єзоелектричні кристали й текстури. Механічне напруження й у цьому разі визначається силою, прикладеною до одиночної площі, і має розмірність $[X]$ = Н/м^2 = Па (паскаль). Теоретичний розгляд припускає, що напруження однорідні (однакові в будь-якій точці кристала). Компоненти цих напружень (сили, що діють на протилежні грані куба) зрівноважують одна одну.

У твердому тілі виділяється одиничний куб з ребрами, паралельними до осей координат (рис. 2.1, *в*). У припущенні, що напруження у ньому є однорідними і всі частини тіла перебувають у стані статичної рівноваги, зовнішні напруження (що діють з боку зовнішніх частин куба через кожну грань куба) передаватимуться в його внутрішню частину. Ці напруження можна розкласти на три компоненти.

Нормальні компоненти механічних напружень позначають *однаковими індексами*: X_{11}, X_{22}, X_{33}. Вони діють уздовж нормалі до поверхні грані куба. Очевидно, що й на протилежні грані діють такі самі напруження (на рис. 2.1, *в* їх не показано). Наприклад, якщо напруження типу X_{33} прагне розтягнути

куб уздовж осі *З*, то й на протилежну грань куба діє таке напруження $|X_{33}|$, яке спрямовано протилежно і зрівноважує X_{33}, як то показане на рис. 2.1, *в*.

Крім напружень, спрямованих по нормалі до грані, можливі також *зсувні напруження*, спрямовані по дотичній до граней розглянутого куба. Це X_{13} і X_{23} на верхній грані куба (рис. 1.2.1, *в*), компоненти X_{31} і X_{21} на передній грані та X_{12} і X_{32} на правій грані куба. Ці напруження також зрівноважені, щоб не виникали обертальні моменти (за умовами розгляду моделі). Ці компоненти механічних напружень утворюють ***тензор другого рангу*** X_{mn} (як і тензор діелектричної проникності).

Однак цей тензор за своєю фізичною суттю відрізняється від тензорів ε_{mn}, μ_{mn} і σ_{mn}, структура яких *узгоджується із внутрішньою симетрією кристала*. Тензори діелектричної і магнітної проникності, як і тензор електропровідності – це *матеріальні тензори*, у той час, як тензор механічних напружень – *польовий тензор*, що фактично характеризує структуру сил, прикладених до кристала ззовні.

Оскільки зсувні напруження не створюють механічних моментів, то $X_{mn} = X_{mn}$, тобто тензор напружень, можна виразити симетричною матрицею

$$X_{mn} = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & X_{13} \\ X_{21} & X_{22} & X_{23} \\ X_{31} & X_{32} & X_{33} \end{bmatrix}.$$

Як і тензор ε_{mn}, цей тензор характеризується поверхнею другого порядку

$$X_{11}\,x^2 + X_{22}\,y^2 + X_{33}\,z^2 = 1,$$

де X_{11}, X_{22} і X_{33} – *компоненти* матриці, зведеної до діагонального вигляду. Однак залежно від знаків X_{mn} ця поверхня може бути не тільки еліпсоїдом, але й уявним еліпсоїдом або гіперболоїдом, у той час, як характеристична поверхня матеріальних тензорів ε_{mn}, μ_{mn} та σ_{mn} – завжди еліпсоїди.

Якщо всі компоненти тензора X_{ij} зведено до головних осей, слід розглянути важливі і прості приклади (рис. 2.2):

Лінійно-напружений стан (одноосьове напруження), матрицю якого зображено на рис. 2.2, *а*. Прикладом може служити також рис. 2.1, *а*, на якому показано розтягування однорідного стрижня.

Площинно-напружений стан (двохосьове напруження). Приклад і відповідну матрицю показано на рис. 2.2, *б*.

Об'ємно-напружений стан (тривісне напруження). Матрицю X_{mn} і приклад показано на рис. 2.2, *в*.

Гідростатичний тиск, за якого $X_{11} = X_{22} = X_{33} = -p$, де p – питомий тиск. Приклад цього випадку й відповідна матриця аналогічні рис. 2.2, *в*, але напрями X_{mn} у разі гідростатичного впливу протилежні показаним на цьому рисунку й усі компоненти напруження однакові.

Напруження *чистого зсуву* показано на рис. 2.2, *г*; вісь зсуву перпендикулярна до площини цього рисунка.

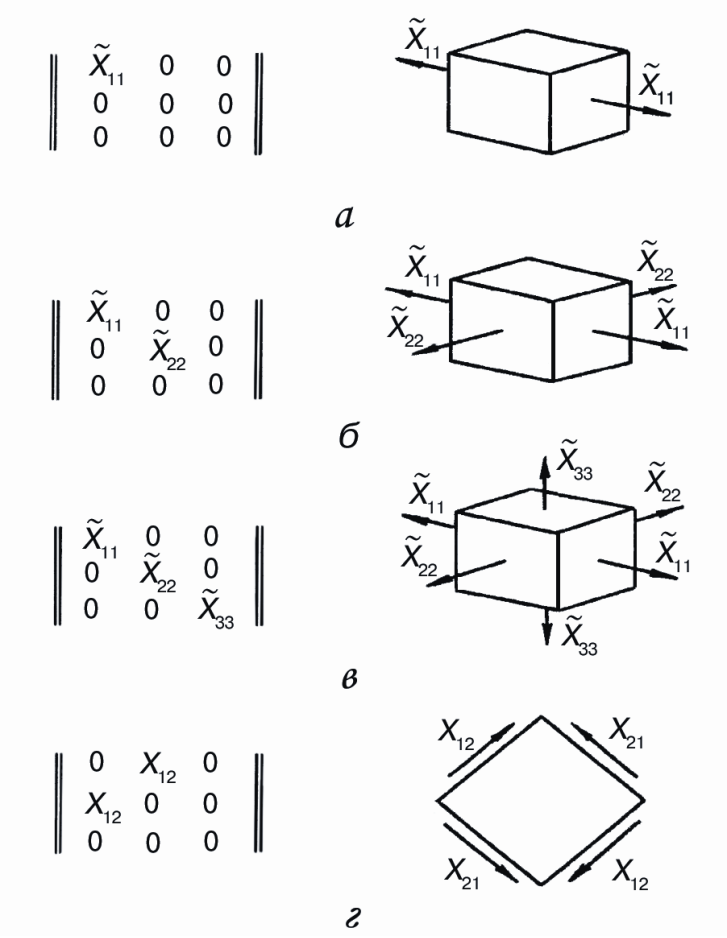


Рис. 2.2. Матричний запис тензора напруженості з геометричними поясненнями компонентів

2.2. Тензор механічних деформацій

Деформація твердого тіла – це зміна розташування його атомів, що призводить до зміни розмірів і форми твердого тіла. Деформації можуть виникати в результаті дії *механічних сил*, а також як наслідок дії *полів* – електричних (електрострикція), магнітних (магнітострикція) або термічних (термострикція).

Деформація називається *пружною,* якщо вона повністю зникає після зняття навантаження, що її спричиняє. Якщо ж деформація не зникає при знятті навантаження, то вона називається *пластичною.* Видами деформації твердих тіл є розтяг (стиск), зсув, зріз, згин і кручення. Головними видами деформації, до яких *можуть бути зведені всі інші*, є лінійний розтяг (або стиск) та простий зсув. Простим зсувом називають таку деформацію, коли всі шари твердого тіла, які є паралельними до вибраної площини, не викривлюючись та не змінюючи своїх розмірів, зміщуються паралельно один до одного.

Під дією механічних напружень відбувається *механічна деформація.* Розгляд деформацій також доцільно почати з ***одновимірної*** *моделі* (рис. 2.3). На пружному стрижні *OB* вибирають початок координат *O*, відрізок *OA* довжиною a й малий відрізок *AB* довжиною Δa. Коли на стрижень діє механічне напруження, він однорідно розтягується (рис. 2.3). Відрізок *OA* набуває нової довжини $a + u$, а малий відрізок Δa – збільшення Δu. *Відносну деформацію* в будь-якій точці стрижня визначають як граничну:

$$x = \lim (\Delta u/\Delta a) = du/da;$$
$$\Delta a \to 0.$$

Таким чином, деформація *безрозмірна*. У деяких кристалах під дією збільшуваних напружень перед механічним руйнуванням кристала деформація може досягати значень $x \sim 10^{-2}$–10^{-1}. В п’єзоелектриках під дією електричного поля, що зростає аж до поля електричного пробою, деформація може досягати $x \sim 10^{-3}$–10^{-4}.

В одновимірній моделі *лінійна деформація* може бути як деформацією *розтягування* $x > 0$, так і деформацією *стискання* $x < 0$.

Далі на рис. 2.3 розглянуто ***двовимірну*** *модель*, застосовну, наприклад, для дослідження *плівкових* мікроелектронних приладів. Так само, як і в лінійній моделі, передбачається, що деформація плівки однорідна по всій її площині. Це

означає, що після деформації прямі лінії залишаються прямими (не згинаються), а паралельні лінії – паралельними: вони однаково подовжуються (або коротшають). З розглянутої плоскої моделі видно, що, крім *лінійної* деформації (наприклад, x_1 і x_2), можлива й *кутова* деформація: x_{12} і x_{21}. Можна показати, що *компоненти деформацій утворюють тензор другого рангу* x_{mn}, де $m, n = 1, 2$. Матриця тензора

$$x_{mn} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} \\ x_{21} & x_{22} \end{bmatrix}$$

симетрична відносно головної діагоналі: $x_{12} = x_{21}$. Симетричні компоненти матриці визначають *зсувну* деформацію, у той час, як компоненти x_{11} і x_{22} являють собою деформацію *стискання-розтягування*.

Загальний випадок – ***тривимірна*** *деформація*, що найбільш значуща для вивчення п’єзоефекту. Її теж показано на рис. 2.3. Тензор x_{mn}, так само як і тензор механічних напружень, симетричний відносно головної діагоналі. Діагональні компоненти цього тензора x_{mn} ($m = n$) означають деформацію *розтягування-стискання*, у той час, як недіагональні члени тензора x_{mn} ($m \neq n$) характеризують різні *зсувні* деформації.

Аналогічно тензорові напружень симетричний тензор x_{mn} можна подати поверхнею другого порядку:

$$x_{11}x^2 + x_{22}y^2 + x_{33}z^2 = 1,$$

яка в разі позитивних коефіцієнтів x_{mn} є еліпсоїдом. Зведену до головної діагоналі матрицю x_{mn} і відповідний їй елементарний куб деформацій з ребрами, паралельними трьом головним осям кристала, також показано на рис. 2.3. Головні осі відповідають трьом взаємно перпендикулярним напрямам в елементарній ділянці кристала.

Вище були розглянуті лише *пружні деформації*, за яких існує лінійна залежність між відносною деформацією x і механічним напруженням X. Така лінійність зберігається тільки до певних значень $x_{\text{пр}}$, що має назву границі пропорційності. Під час дальшого збільшення напружень лінійність порушується у зв'язку з появою *непружних деформацій* і виникненням нових станів речовини.

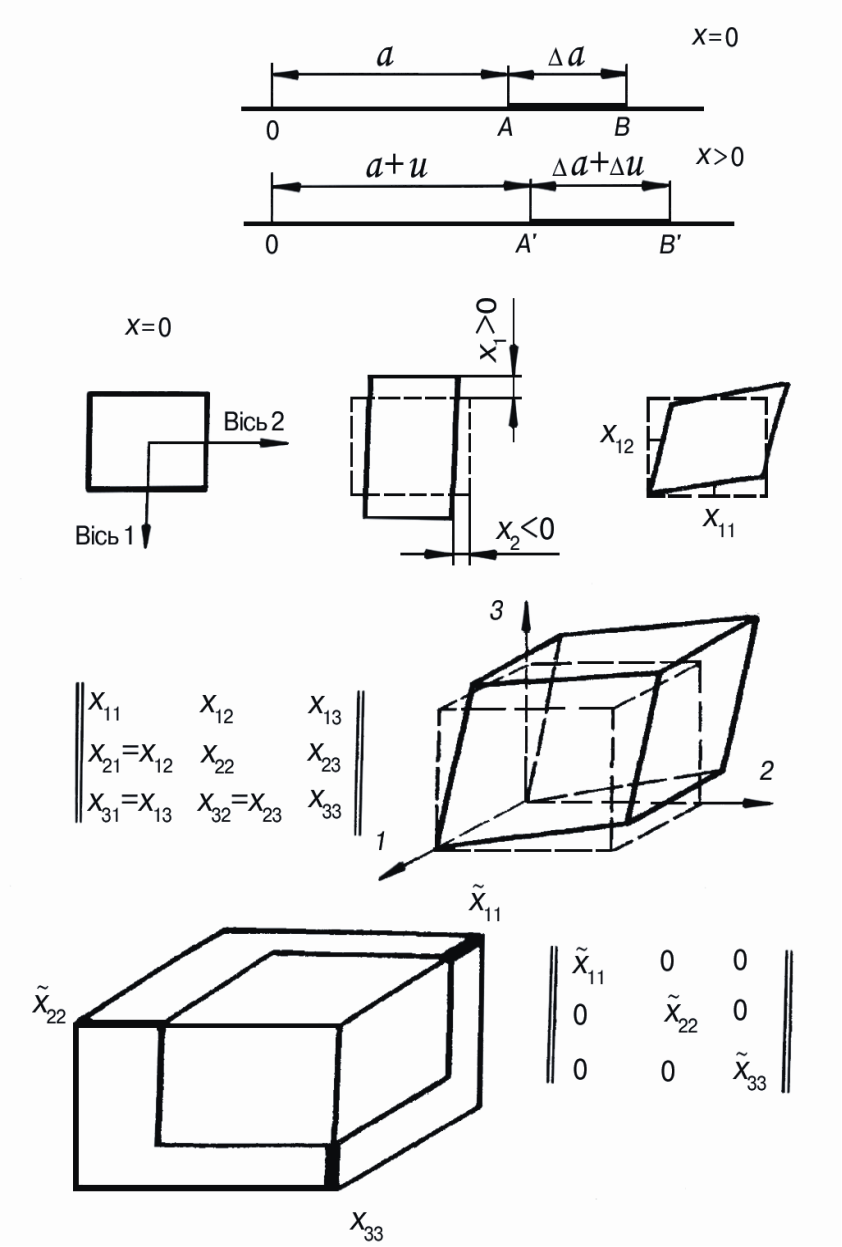


Рис. 2.3. Однорідні механічні деформації у твердому тілі: одновимірна, двовимірна і тривимірна моделі

Якщо при деформаціях виникають необоротні явища у кристалах, то це означає, що деформація ***пластична***. Деформація називається пластичною, якщо після зняття навантаження тіло не відновлює повністю свою форму – зберігається залишкова деформація. Пластична деформація не підлягає закону Гука. Пояснити пластичну деформацій можна, пов'язавши її з ковзанням або зсувом окремих частин кристалічної гратки по певних площинах. При цьому геометрична координація атомів, як правило, залишається незмінною, оскільки зсув відбувається на ціле число міжатомних відстаней. Експериментально доведено, що для монокристалів, побудованих з атомів лише одного елемента, ковзання найлегше відбувається

вздовж напрямів найбільшої лінійної густини по площинах з найбільшою міжплощинною відстанню.

Граничні випадки ідеально пружного та ідеально в'язкого тіла є дуже спрощеними. В реальних твердих тілах напруження не можуть існувати нескінченно довго, ані спадати миттєво (при знятті зовнішніх сил), оскільки, деформуючись, структура тіл безперервно та складним чином змінюється з певною швидкістю, яка визначається природою речовини. Тому всі реальні тверді тіла при довільній деформації характеризуються тією чи іншою мірою пластичними властивостями. На практиці тіла вважають пружними, якщо зовнішні напруження не перевищують деякого граничного значення $x_{\text{пр}}$, тобто коли деформації є невеликими ($x < 1\%$). Тільки за цієї умови з достатньою точністю реалізується лінійна залежність між деформацією та напруженнями.

2.3. Пружна жорсткість і пружна піддатливість

Прикладені ззовні механічні напруження X пружно й обернено змінюють форму кристала – відбувається його деформація x. За невеликої деформації виконується лінійна залежність:

$$x = sX,$$

де s – *пружна піддатливість*. Це співвідношення називають законом Гука: деформація x зростає (або зменшується) прямо пропорційно прикладеному механічному напруженню X. Зміни деформації й механічного напруження взаємно обумовлені, тому закон Гука можна записати у вигляді:

$$X = cx,$$

де c – *пружна жорсткість*, названа також *модулем Юнга*.

Оскільки деформація безрозмірна, а одиниця виміру механічного напруження – Н/м^2, то така сама одиниця зберігається і для пружної жорсткості: [c] = Н/м^2 = Па (паскаль). Пружну піддатливість визначають відповідно як s = Па$^{-1}$. Для c і X іноді використовують й інші (позасистемні) одиниці: 1 кілобар = 10^8 Па, 1 дин/см^2 = 0,1 Па. Через малість одиниці «паскаль» часто використовують одиницю *гігапаскаль* (ГПА), що дорівнює 10^9 Па.

Оскільки x_{mn} та X_{mn} – тензори другого рангу, то в анізотропних кристалах або текстурах можна очікувати, що кожна з дев'яти компонентів деформацій x_{kp} може бути індукованою дев'ятьма компонентами тензора напруження X_{kp}:

$$x_{mn} = s_{mnkp}X_{kp}. \qquad (2.1)$$

У тензорному поданні x_{mn} мають на увазі дев'ять рівнянь, права частина яких має по дев'ять членів. Перше з цих рівнянь:

$$x_{11} = s_{1111}X_{11} + s_{1112}X_{12} + s_{1113}X_{13} + s_{1121}X_{21} + s_{1122}X_{22} + s_{1123}X_{23} + s_{1131}X_{31} + s_{1132}X_{32} + s_{1133}X_{33}.$$

Очевидно, що тензор пружної піддатливості, як і тензор пружної жорсткості, є *тензором четвертого рангу* і має 3^4 = 81 компоненту. Насправді ж *незалежних* компонент цього тензора набагато менше, тому і тензор напружень, і тензор деформацій *симетричні* і містять навіть в самому загальному випадку не по дев'ять, а по шість компонент. Відповідно і тензор

s_{mnkp}, і тензор c_{mnkp} симетричні за двома першими і двома останніми індексами:

$$s_{mnkp} = s_{kpmn} = s_{mnpk} = s_{nmpk}.$$

Отже, ці тензори містять не більше ніж по 36 незалежних компонент. У свою чергу, і тензор, що складається із $6 \times 6 = 36$ компонент, теж *симетричний* відносно головної діагоналі відповідної матриці. Тому кожен кристал, зокрема й той, який має найнижчу категорію симетрії, містить не більше, ніж 21 незалежну компоненту тензорів пружних піддатливості й жорсткості.

Для скорочення запису рівняння (1.2.1) виражають не у вигляді тензора s_{mnkp}, де $m, n, k, p = 1, 2, 3$, а в матричній формі s_{ij}, де $i, j = 1,2...,6$. Спосіб переходу від одного запису до іншого, а також загальну матрицю пружних жорсткостей наведено в табл. 2.1.

У табл. 2.1:

$s_{mnkp} = s_{ij}$ ($i = j = 1, 2, 3$);
$2s_{mnkp} = s_{ij}$ (i або $j = 4, 5, 6$);
$4s_{mnkp} = s_{ij}$ ($i = j = 4, 5, 6$).

Таблиця 2.1.

Заміна тензорних індексів на матричні

Тензорні індекси *m, n* або *k, p*	11	22	33	23 32	31 13	12 21
Матричні індекси *i* або *j*	1	2	3	4	5	6

Знаючи всі компоненти одного з тензорів, наприклад тензора пружної жорсткості, можна розрахувати компоненти оберненого тензора (у цьому разі тензора пружної піддатливості):

$$s_{ij} = (-1)^{i+j} \Delta c_{ij} / |c_{ij}|, \qquad (2.2)$$

де $|c_{ij}|$ – визначник матриці; Δc_{ij} – мінор цієї матриці без i-рядка та j-стовпця (табл. 2.2).

Пружні властивості кристалів істотно залежать від їх симетрії, причому з підвищенням симетрії кристалів значно скорочується число незалежних компонентів тензорів коефіцієнтів пружності.

Крім компонентів тензорів пружної піддатливості й жорсткості, у розрахунках, пов’язаних з дослідженням і практичним застосуванням

п’єзоефекту, значущими є деякі **інші пружні параметри кристалів**. Але ці параметри можна розраховувати за допомогою відомих c_{ij} або s_{ij}.

Густина пружної енергії W деформованого (або напруженого) кристала може бути визначеною з виразу для елементарної механічної роботи, вчиненої силами X за деформації x: $dW = Xdx$. Після інтегрування цього виразу можна отримати

$$W = -\frac{1}{2}xX.$$

Залежно від того або іншого завдання та з використанням закону Гука у двох формах: $x = sX$ або $X = cx$, можна одержати рівняння для густини пружної енергії:

$$W_{\text{пр}} = \frac{1}{2}cx^2 = \frac{1}{2}sX^2. \qquad (2.3)$$

Об’ємна стискальність $\langle s \rangle$ – це значущий параметр для оцінювання властивостей твердих тіл, наприклад, п’єзоелектриків для їх застосування у якості випромінювачів або приймачів пружних хвиль. Стискальність характеризує залежність відносної зміни об’єму ΔV кристала під дією всебічного (гідростатичного) тиску p: $\Delta V = -ps$. Параметр $\langle s \rangle$ утворюється як інваріант тензора пружної піддатливості:

$$\langle s \rangle = s_{11} + s_{22} + s_{33} + 2(s_{12} + s_{13} + s_{31}) .$$

Для кубічних кристалів та ізотропних твердих тіл стискальність

$$\langle s \rangle = 3(s_{11} + 2s_{12}).$$

Таблиця 2.2

Таблиця матричних компонент пружної жорсткості

Напруженість	Деформації					
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6
X_1	c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{14}	c_{15}	c_{16}
X_2	c_{21}	c_{22}	c_{23}	c_{24}	c_{25}	c_{26}
X_3	c_{31}	c_{32}	c_{33}	c_{34}	c_{35}	c_{36}
X_4	c_{41}	c_{42}	c_{43}	c_{44}	c_{45}	c_{46}
X_5	c_{51}	c_{52}	c_{53}	c_{54}	c_{55}	c_{56}
X_6	c_{61}	c_{62}	c_{63}	c_{64}	c_{65}	c_{66}

Об’ємний модуль K уводять як параметр, обернений стискальності. Його можна визначити й через тензор пружної жорсткості. Для кубічних кристалів $K = (c_{11} + 2c_{12})/3$. Об'ємний модуль пружності характеризує

здатність матеріалу чинити опір зміні його обсягу. Цей важливий параметр називають також *модулем об'ємного стиску*. Модуль *K* характеризує здатність об'єкта змінювати свій об'єм (що *не супроводжується зміною форми*) під впливом всебічного нормально спрямованого напруження, однакового в усіх напрямках (таке виникає, наприклад, в умовах гідростатичного тиску). Модуль *K* дорівнює відношенню величини об'ємного напруження до величини відносного об'ємного стиснення. Слід зазначити, що модуль об'ємної пружності нев'язкої рідини відмінний від нуля, а для нестисливої рідини – нескінченний).

Для характеристики пружних властивостей матеріалу часто використовується ***коефіцієнт Пуассона*** **ν.** При додатку до твердого тіла зусилля розтягу воно починає поздовжньо *розтягуватись*. Під час цього (у величезній більшості випадків) поперечний переріз матеріалу *зменшується*. Коефіцієнт Пуассона показує, як саме змінюється поперечний переріз деформованого тіла при його розтяганні (або стисненні). Величина його дорівнює відношенню відносного поперечного перерізу стиснення *e*' (у разі одностороннього розтягнення) до відносного подовження *e*, тобто $\nu = |e'|/e$. У разі абсолютно крихкого матеріалу коефіцієнт Пуассона дорівнює 0, а для абсолютно пружного матеріалу 0,5. Наприклад, для більшості сталей цей коефіцієнт лежить близько 0,3, але для гуми він приблизно дорівнює 0,5. (Вимірюється *ν* у відносних одиницях: мм/мм, м/м).

Примітка. Існують матеріали (переважно полімерні), у яких коефіцієнт Пуассона негативний; такі матеріали називають *ауксетіками*. Це означає, що при прикладанні зусилля розтягу поперечний переріз тіла збільшується.

Пружні властивості кристалів можуть бути розглянуті не тільки в макроскопічному наближенні, але і в рамках мікроскопічної теорії, яка явно враховує атомну будову кристалічної ґратки та взаємодію між атомами. У наближенні, в якому вважається, що сили взаємодії між атомами є центральними (тобто діють уздовж ліній, які з'єднують центри атомів), а всі атоми ґратки є центрами симетрії, можна одержати додаткові співвідношення між коефіцієнтами жорсткості c_{ij}:

$$c_{23} = c_{44};\ c_{13} = c_{55};\ c_{12} = c_{66};\ c_{14} = c_{56};\ c_{25} = c_{46};\ c_{36} = c_{45}.$$

Ці співвідношення, що *зменшують на шість* число незалежних компонент пружної жорсткості, називають *співвідношеннями Коші.*

Для високосиметричних кристалів і ізотропних твердих тіл використовуються й інші характеристики пружності:

Модуль зсуву або *модуль жорсткості* (що позначається як G або μ) характеризує *напружений стан чистого зсуву*, тобто, здатність матеріалу чинити *опір зміні форми* в умовах *збереження його об'єму*. Модуль зсуву визначається як відношення напруги зсуву до деформації зсуву, що визначається як зміна прямого кута між площинами, за якими діють дотичні напруження, прикладені до двох взаємно ортогональних площинок. Модуль зсуву є однією зі складових явища в'язкості.

Модуль Юнга (E) характеризує опір матеріалу розтягуванню (або стиску) під час пружної деформації, або властивість об'єкта деформуватися вздовж осі при дії сили *вздовж цієї ж осі*; визначається як відношення напруги до подовження. Для кубічних кристалів E дорівнює кожній з трьох перших діагональних компонент пружною жорсткості (які однакові, як то видно з таблиці на рис. 1.2.4: $E = c_{11} = c_{22} = c_{33}$. Часто модуль Юнга, який характеризує *здатність чинити опір* деформації розтягування (або стиснення), називають просто ***модулем пружності***. У нев'язких середовищах не існує зсувного напруження, тому й зсувний модуль завжди дорівнює нулю. Це спричиняє також і рівність нулю модуля Юнга.

У разі однорідного ізотропного тіла, наприклад дрібнозернистого полікристала з безладною орієнтуванням зерен (тобто не має текстури), модулі пружності і коефіцієнт Пуассона однакові в усіх напрямках. При цьому умови величини E, G, K і ν зв'язані співвідношеннями:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}, \quad K = \frac{E}{3(1-2\nu)}.$$

Отже, лише дві з цих величин є незалежними величинами, так що пружні властивості *у разі ізотропного тіла* можна визначити *лише двома пружними постійними*. До таких параметрів відносяться ***постійні Ламе***: λ і μ. Вони залежать тільки від властивостей матеріалу і зручні для досліджень у теорії пружності, коли напруги виражені через деформації. Постійні Ламе пов'язані з різними модулями пружності формулами:

$$\mu = G, \quad \lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} = K - \frac{2G}{3}.$$

Тут E – модуль Юнга (модуль поздовжньої пружності), K – модуль об'ємного стиснення, ν – коефіцієнт Пуассона і G – модуль зсуву. Постійні Ламе обчислюються за отриманими експериментальним шляхом значеннями модулів пружності за допомогою наведених вище залежностей.

Таким чином, гомогенні та ізотропні тверді матеріали, що характеризуються *лінійними* пружними властивостями, повністю описуються двома модулями пружності, які представляють собою пару будь-яких модулів. Якщо відома пара модулів пружності, всі інші модулі можуть бути отримані розрахунковим шляхом.

Лише для ізотропного пружного тіла число незалежних пружних постійних зводиться до двох. Однак багато кристалів, наприклад, п'єзоелектрики, анізотропні. У граничному випадку число пружних модулів анізотропного тіла, позбавленого будь-якої симетрії відносно пружних властивостей, дорівнює 21. При наявності симетрії в твердому тілі число модулів пружності скорочується. Наприклад, пружні властивості кристалів моноклінної системи визначають 13 модулів пружності, для ромбічної системи – 9 і т.д.

2.4. Пружні хвилі у кристалах

У зв’язку з вивченням динамічних властивостей електричної поляризації раніше було розглянуто поняття про хвилю як просторово-часовий періодичний процес. Коливання у часі описувалися на основі моделі осцилятора, параметром якої є маса m, пов’язана з пружною силою F_x, що залежить від зміщення $F_x = – cx$:

$$m\,(d^2x/dt^2) = F_x.$$

Поширення хвилі збуджень уздовж лінійного ланцюжка пружно зв’язаних атомів (тобто *просторова* характеристика хвилі) зумовлено пружним зв’язком атомів. У підсумку плоску хвилю, що поширюється уздовж одновимірного кристала, можна записати сумарним виразом:

$$x = x_0\exp[i(\omega t – Kx)],$$

де колова частота $\omega = 2\pi/T$ (T – період коливань) і хвильове число $K = 2\pi/\lambda$ (λ – довжина хвилі). Частота осцилятора $\omega_0 = \sqrt{c/m}$.

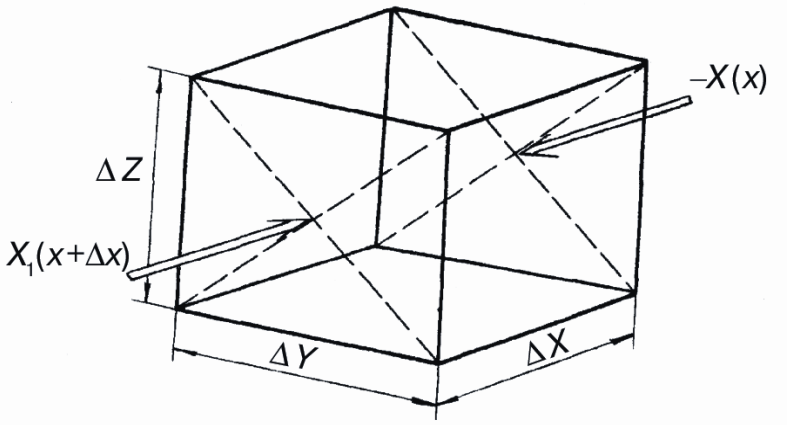
Слід зауважити, що з таблиці на рис. 2.4, *б* випливає, що для кристалів кубічної сингонії є тільки три основних компоненти пружної жорсткості: c_{11}, c_{12} та c_{44}. Наприклад, для типового металу – міді $c_{11} = 17\cdot10^{-10}$ Н/м^2, $c_{12} = 12\cdot10^{-10}$ Н/м^2 і $c_{44} = 7{,}5\cdot10^{-10}$ Н/м^2, а для типового напівпровідника кремнію $c_{11} = 17\cdot10^{-10}$ Н/м^2, $c_{12} = 6{,}5\cdot10^{-10}$ Н/м^2 і $c_{44} = 8\cdot10^{-10}$ Н/м^2. Для кубічних кристалів коефіцієнт c_{44} має прямий фізичний зміст: він є мірою опору кристалу до його деформації, яка зумовлюється напруженням, прикладеним в площині (100) у напрямку [010]. Коефіцієнти c_{11} та c_{12} не мають такого прямого фізичного змісту, тому на практиці використовують їхні лінійні комбінації, які мають певний фізичний зміст: $(c_{11} + 2c_{12})/3 = K$ та $(c_{11} – c_{12})/2 = G$. Параметр K являє собою вже згаданий вище об’ємний модуль (обернений стискальності $\langle s\rangle$); це об'ємна пружність, що є мірою опору деформації, спричиненої гідростатичним тиском. Параметр G є мірою опору до деформації, зумовленої сколюючим напруженням, прикладеним у площині (110) у напрямі [110].

Пружні хвилі можна описати *у наближенні пружного континуума.* Розглянемо коливання елементарного об’єму, взятого всередині кристала у вигляді кубика $\Delta x\Delta y\Delta z$ (рис. 2.4, *а*). Маса цього кубика дорівнює добуткові

його об’єму на щільність: $m = \rho\Delta V = \rho\Delta x\Delta y\Delta z$. Прискорення d^2x/dt^2, що відповідає зазначеній раніше моделі осцилятора, визначається другою похідною за часом від компоненти деформації x_1: $dx^2{}_1/dt^2$ (для спрощення розглядають коливання тільки уздовж одного напряму – по осі x).

Пружну силу F_x (компоненту сили вздовж осі x) можна розраховувати за допомогою моделі, за якою порівнюють напруження на двох гранях кубика: $X_1(x)$ і $X_1(x + \Delta x)$. Їх різницю можна розкласти в ряд, у якому залишити лише перший член ряду (лінійне наближення):

$$X_1(x + \Delta x) - X_1(x) = (\partial X/\partial x)\Delta x.$$



а

	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6
X_1	c_{11}	c_{12}	c_{12}	0	0	0
X_2	c_{12}	c_{11}	c_{12}	0	0	0
X_3	c_{12}	c_{12}	c_{11}	0	0	0
X_4	0	0	0	c_{44}	0	0
X_5	0	0	0	0	c_{44}	0
X_6	0	0	0	0	0	c_{44}

б

Рис. 2.4. Пояснення до розгляду динаміки пружних хвиль (*а*) і матриця пружної жорсткості (*б*) для кристала кубічної симетрії

Результуюча сила дорівнює різниці напружень, помноженій на площу, нормальну до діючого напруження:

$$F_x = [(\partial X/\partial x)\,\Delta x]\Delta y\Delta z.$$

Інші сили ($\partial X_2/\partial y$ і $\partial X_3/\partial z$) також діють у розглянутому елементарному кубику в напрямі зміщення x_1 і зумовлені змінами всередині елементарного

об’єму напружень X_2 і X_3 (на рис. 2.4, *а* цих компонент сил не показано). Аналогічні рівняння можна отримати для хвиль деформацій: x_2 та x_3.

Підставляючи отримані результати в рівняння осцилятора, одержують

$$\rho(d^2x/dt^2) = \partial X_1/\partial x + \partial X_2/\partial y + \partial X_3/\partial z.$$

Розв’язання зведеного рівняння залежать від конкретної симетрії того чи того кристала або текстури, оскільки їх визначають набором компонент матриці c_{mn} (табл. 2.2). Для порівняно простого випадку центросиметричного кубічного кристала (не п’єзоелектрика) поширення плоскої хвилі деформацій уздовж осі x (тобто уздовж осі [100]), коли напрям пружних зміщень збігається з хвильовим вектором K,

$$x = x_0\exp[i(\omega t - Kx)],$$

приводить до такого дисперсійного співвідношення:

$$\omega^2\rho = c_{11}K^2,\ \omega = \sqrt{c_{11}/\rho}K.$$

На відміну від аналогічного *дискретного* «атомного ланцюжка», де закон дисперсії $\omega(K)$: $\omega = 2\sqrt{c/m}\sin(Ka/2)$, у наближенні *пружного континуума*, коли дискретність структури не враховується, просторової дисперсії не відбувається: *швидкість пружних хвиль не залежить від частоти*. Швидкість поздовжніх хвиль уздовж напряму [100] у кубічних кристалах залежить тільки від щільності кристала та одного з компонентів пружної жорсткості:

$$\upsilon_{LA[100]} = \omega/K = \sqrt{c_{11}/\rho}.$$

Таким же простим виявляється для кубічних кристалів вираз для швидкості *поперечних* пружних хвиль, коли компонента деформації x_2 або x_3 перпендикулярна до напряму поширення хвилі:

$$\upsilon_{TA[100]} = \omega/K = \sqrt{c_{44}/\rho}.$$

Швидкість поперечних хвиль у кубічних кристалах однакова за будь-якої орієнтації пружного зміщення. Якщо хвильовий вектор спрямований уздовж осей [100] і [111], то розв’язання хвильового рівняння ускладнюється. Для кристалів низької симетрії, зокрема п’єзоелектриків, швидкість різних пружних хвиль визначають комбінаціями компонентів тензора c_{ij}.

Таким чином, в однорідному пружному середовищі можуть існувати два типи ***об'ємних хвиль***: поздовжні хвилі, в яких зміщення частинок відбувається у напрямку поширення хвилі, і поперечні хвилі, в яких частинки зазнають зміщення у площинах, перпендикулярних до напрямку поширення

хвилі. Поздовжні і поперечні хвилі – це об'ємні власні коливання пружного середовища. Об'ємні хвилі використовуються в приладах пьезоелектроніці як у режимі біжучих хвиль, так і в резонансних пристроях.

Крім об'ємних хвиль в пружному середовищі можуть існувати (і широко використовуються в акустоелектроніці) ***поверхневі акустичні хвилі*** (ПАХ). Ці хвилі поширюються уздовж вільної поверхні твердого тіла або уздовж межі твердого тіла з іншими середовищами і загасають при видаленні від меж, рис. 2.5.

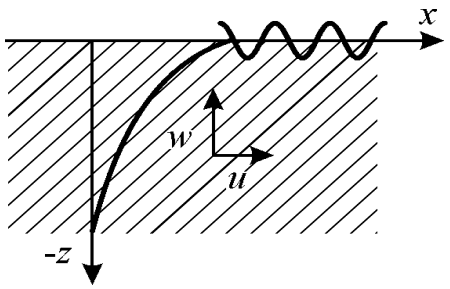


Рис. 2.5. Схематичне зображення поверхневої хвилі Релея на вільній межі твердого тіла

Поверхневі хвилі бувають двох типів: з *вертикальною поляризацією,* коли вектор коливального зміщення частинок середовища розташований у площині, перпендикулярній до межі, і з *горизонтальною поляризацією*, коли вектор зміщення частинок середовища є паралельним межі, але перпендикулярним до напрямку розповсюдження хвилі.

До найбільш часто зустрічається окремих випадків поверхневих хвиль можна віднести наступні:

1. ***Хвилі Релея*** (або релеївські хвилі), що поширюються уздовж межі пружного півпростору з вакуумом (або з достатньо розрідженим газовим середовищем). Фазова швидкість хвиль Релея $\upsilon_R \approx 0{,}9\upsilon_T$, де υ_T – фазова швидкість плоскої поперечної хвилі. Фазова швидкість таких хвиль спрямована паралельно поверхні, а коливні поблизу неї частинки середовища мають як поперечну, перпендикулярну поверхні, так і поздовжню складові вектора зміщення. Ці частинки описують при своїх коливаннях еліптичні траєкторії в площині, перпендикулярної поверхні і проходить через напрямок фазової швидкості. Зазначена площина називається сагітальною.

Амплітуди поздовжніх і поперечних коливань зменшуються в міру віддалення від поверхні углиб середовища за експоненціальним законами з різними коефіцієнтами загасання, рис. 2.5. Це призводить до того, що в міру поширення хвилі еліпс деформується, і поляризація далеко від поверхні може стати лінійною. Проникнення хвилі Релея в глибину звукопровідника складає величину порядку довжини поверхневої хвилі. Якщо хвиля Релея збуджена у

п'єзоелектрику, то, як усередині нього, так і над його поверхнею у вакуумі буде існувати *повільна хвиля електричного поля*, викликана прямим п'єзоефектом.

2. ***Загасаючі хвилі релеївського типу***, що існують на межі твердого тіла з рідиною. Природно, що в ненапруженій *рідині* пружні поверхневі хвилі існувати не можуть. Однак слід зауважити, що на частотах ультразвукового діапазону в реальній рідини все ж таки можуть виникати поверхневі хвилі, для яких визначальним є не пружні сили, а *поверхневий натяг* (так звані *капілярні хвилі*). Якщо ж з рідиною межує тверде тіло, і швидкість звуку в рідині менше швидкості звуку $\upsilon_{зв}$ у твердім тілі (це справедливо майже для всіх реальних середовищ), то на межі твердого тіла та рідини можливе поширення затухаючої хвилі релеївського типу.

Загасаюча хвиля під час свого поширення безперервно випромінює енергію в рідину, утворюючи в ній неоднорідну хвилю, що відходить від межі. Фазова швидкість загасаючої хвилі Релея майже дорівнює $\upsilon_{зв}$, а коефіцієнт її згасання на довжині хвилі – порядку 0,1, так що на шляху у 10 довжин хвиль хвиля загасає приблизно в *e* разів. У твердому тілі розподіл по глибині зміщень і напружень в такій хвилі подібний розподілу у релеївській хвилі.

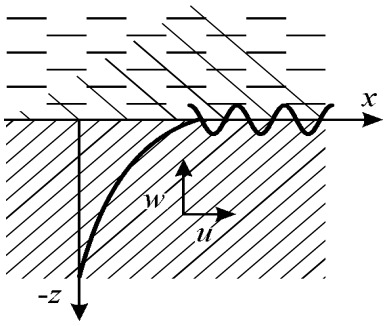


Рис. 2.6. Схематичне зображення загасаючої поверхневої хвилі Релея на межі твердого тіла і рідини

3. ***Незагасаючі хвилі*** з вертикальною поляризацією, що розповсюджуються по межі рідини і твердого тіла. Швидкість звуку в рідині менше за швидкість звуку в твердому тілі, і тому незагасаюча хвиля в твердому тілі існує поряд з загасаючою. Вона поширюється вздовж межі середовищ з фазовою швидкістю, меншою за швидкість $\upsilon_{рід}$ хвилі у рідині і швидкостей поздовжніх υ_L і поперечних υ_T хвиль у твердому тілі.

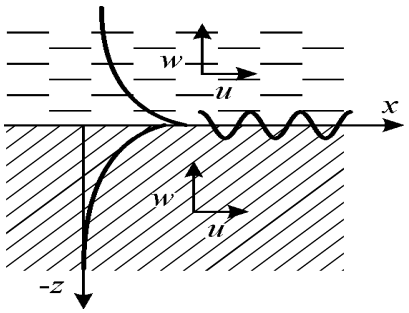


Рис. 2.7. Схематичне зображення незагасаючої поверхневої хвилі Релея на межі твердого тіла і рідини

Незагасаюча хвиля, будучи хвилею з вертикальною поляризацією, має зовсім іншу структуру та швидкість, ніж релеївська хвиля. Вона складається із слабо-неоднорідної хвилі у рідині, амплітуда якої повільно убуває при видаленні від межі, і двох сильно неоднорідних хвиль у твердому тілі (поздовжньої і поперечної). Завдяки цьому енергія хвилі і рух частинок локалізовані в основному в рідині, а не в твердому тілі. На практиці подібний тип хвилі використовується рідко.

4. ***Хвилі Стоунлі***, що поширюються вздовж плоскої межі двох твердих середовищ, модулі пружності та щільності яких не сильно різняться, рис….

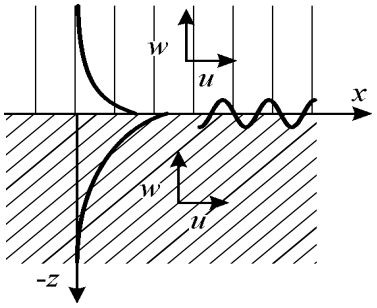


Рис. 2.8. Схематичне зображення поверхневої хвилі Стоунлі на межі двох твердих тіл

Хвиля Стоунлі складається ніби з двох релеєвських хвиль (по одній у кожному середовищі). Фазова швидкість хвиль Стоунлі менше швидкостей поздовжніх υ_L і поперечних υ_T в обох граничних середовищах. Вертикальна і горизонтальна компоненти зміщень в кожному середовищі убувають при видаленні від межі так, що енергія хвилі виявляється зосередженою у двох граничних шарах товщиною порядку довжини хвилі.

5. ***Хвилі Лява*** – поверхневі хвилі з горизонтальною поляризацією, які можуть розповсюджуватися в шаруватої структурі: «пружний шар на пружному півпросторі», рис. 2.9. Це хвилі чисто поперечні. Їх фазова швидкість укладена в межах між фазовими швидкостями поперечних хвиль у шарі і півпросторі.

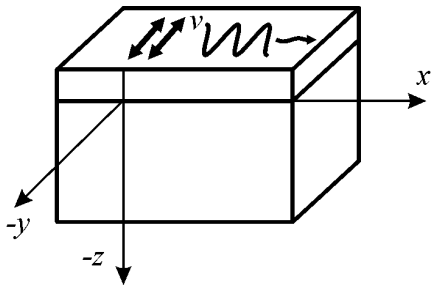


Рис. 2.9. Схематичне зображення поверхневої хвилі Лява на межі «твердий півпростір – твердий шар»

Хвилі Лява поширюються з дисперсією; за малою товщиною шару їх фазова швидкість прямує до швидкості υ_T у півпросторі. Шарів може бути декілька. У загальному випадку рух хвилі може бути таким, що енергія хвилі буде перерозподілятися між твердим півпростором і шарами, а фазова швидкість буде залежати від частоти і товщі шарів.

На межах ***анізотропних кристалів*** можуть існувати всі ті ж типи поверхневих акустичних хвиль, що і в ізотропних твердих тілах, тільки рух частинок у хвилях ускладнюється. Так, на деяких площинах кристалів, що мають п'єзоелектричні властивості, хвилі Лява, як хвилі Релея, можуть *існувати на вільній поверхні* (без додаткового шару на поверхні), Ці хвилі називаються «*електрозвуковими*». Поряд зі звичайними хвилями Релея, в деяких орієнтаціях кристалів вздовж вільної межі може поширюватися загасаюча хвиля, яка випромінює енергію вглиб кристала (псевдорелеївська хвиля). Нарешті, у п’єзо напівпровідниковому кристалі можлива ***взаємодія поверхневої хвилі з електронами провідності***, що призводить до посилення цих хвиль.

В анізотропних пружних середовищах структура і властивості релеєвських хвиль залежать від типу анізотропії та напрямку поширення хвиль. Ці хвилі можуть поширюватися не тільки по площині, але і по криволінійній вільній поверхні твердого тіла. При цьому змінюються їх швидкість, розподіл зміщень і напружень із глибиною, а також спектр допустимих частот, який з безперервного може стати дискретним, як, наприклад, для випадку релеївської хвилі на поверхні сфери.

Ультра- і гіперзвукові поверхневі хвилі широко використовуються в техніці для всебічного неруйнівного контролю поверхні і поверхневого шару зразку, що досліджується (дефектоскопія) Якщо поверхня твердого зразка вільна, то застосовуються звичайні релеївські хвилі. У тих випадках, коли вивчає мий зразок знаходиться у контакті з рідиною, з іншим твердим тілом

або твердим шаром, релєївські хвилі замінюються іншим відповідним типом поверхневих акустичних хвиль. Гіперзвукові релеївські хвилі (на частотах 10^8-10^{10} Гц) широко використовуються в акустоелектроніці при створенні перетворювачів електричних сигналів, ультра- і гіперзвукових ліній затримки, підсилювачів електромагнітних коливань і при створенні систем для обробки інформації. Застосовуються вони також в сенсорних дисплеях з поверхневими акустичними хвилями.

2.5. Основні теплоенергетичні характеристики твердого тіла

Енергетичні співвідношення залежать від внутрішньої структури матеріалів. Чим більш тривкий зв'язок між атомами, тим більшу енергію необхідно затратити для поділу цих атомів. Або, іншими словами, найбільш стабільні ті зв'язки, при утворенні яких виділяється найбільша енергія. Наслідком цього є і той факт, що електрони більш схильні займати орбіти з меншими енергіями, за винятком того випадку, коли вони одержують додаткову енергію збудження від зовнішніх джерел. Однак з часом навіть збуджені електрони прагнуть повернутися на незайняті більш стійкі орбіти з низькою енергією.

Потенціальною енергією називається частина енергії механічної системи або тіла, що залежить від положення часток системи або тіла *у зовнішньому силовому полі*. В твердих тілах джерелом потенціальної енергії є *кулонівські сили*, що виникають в електричних полях і викликають притяганні різнойменних зарядів і відштовхування однойменних.

Кінетична енергія, або енергія руху, має важливе значення як для матеріалів, так і для механізмів. Наприклад, кінетичною енергією атомів або молекул обумовлений тиск газу. У твердих тілах атоми також не залишаються нерухомими, а безупинно роблять коливання в результаті теплового збудження. Такий рух впливає на основні властивості матеріалу, що буде розглянуто в наступних розділах.

Термодинамічні співвідношення. Термодинамічна функція, називана ентальпією H (або іноді ***тепломісткістю***), характеризує стан системи або матеріалу. Ентальпія–тепломісткість зростає в міру збільшення температури від T_1 до T_2:

$$H_1 = H_2 + \int_{T_{1V}}^{T_2} C_p \partial T$$

де H_1 – тепломісткість при початковій температурі T_1, H_2 – тепломісткість при кінцевій температурі T_1; C_p – теплоємність при постійному тиску P.

Ентальпія як термодинамічна функція може бути визначена двома способами. Перший заснований на використанні значення внутрішньої енергії матеріалу U і роботи PV, чиненої матеріалом стосовно навколишнього середовища:

$$H = U + PV,$$

(P – тиск і V – об'єм матеріалу). Другий спосіб заснований на використанні представлень про вільну енергію Гельмгольца (F) або вільну енергію Гіббса (G) матеріалу і TS – енергії, пов'язаної з внутрішньою невпорядкованістю:

$$H = F + TS + PV = G + TS$$

(T – абсолютна температура; S – ентропія матеріалу). Ентропія є мірою внутрішнього безпорядку (хаотичності) системи. Зазвичай в таблицях термодинамічних величин приводяться саме значення *ентропії* поряд зі значеннями *ентальпії* і *вільної енергії*.

Функцію $F = U - TS$ називають ***вільною енергією Гельмгольца***. Вона буде мінімальна для рівноважного стану системи, зміни в якій відбуваються при постійних об'ємі і температурі. Але при розгляді процесів у твердих тілах зручніше контролювати не об'єм системи, а зовнішній тиск, і тому доцільніше використовувати іншу термодинамічну функцію — ***вільну енергію Гіббса***, $G = F + PV$. У цьому випадку мінімум G характеризує *рівновагу системи, зміни в якій відбуваються при постійних об'ємі і температурі*. Для твердих тіл при атмосферному тиску величина $P_{ат}$, як правило, набагато менше ніж H и TS. Тому умови рівноваги системи можна оцінювати і по мінімуму F.

В узагальненому вигляді температурна залежність тепломісткості H та вільної енергії G показана на рис. 2.10. Ентальпія зростає при підвищенні температури, але ще швидше з підвищенням температури збільшується внесок ентропії TS, у зв'язку з чим *вільна енергія Гіббса зменшується з підвищенням температури.*

Оскільки поняття про вільну енергію буде широко використовуватись при наступному обговоренні твердих тіл і їхньої стабільності, то доцільно зробити кілька висновків з цього рисунка:

- за температури абсолютного нуля ($T = 0$ К) ентальпія дорівнює вільній енергії: $H = G$;
- вільна енергія, що звичайно розглядається під час зміни структури матеріалів, зменшується в міру підвищення температури;

– швидкість зменшення вільної енергії з ростом температури зв'язана з ентропією:

$$dG/dT = – S.$$

Крім того, оскільки ентропія *завжди позитивна і завжди зростає з підвищенням температури*, то нахил кривої залежності вільної енергії від температури безупинно збільшується. Значення вільної енергії дають важливу інформацію незалежно від наявності фазових змін, тому що чим нижче вільна енергія, тим стійкіше фаза.

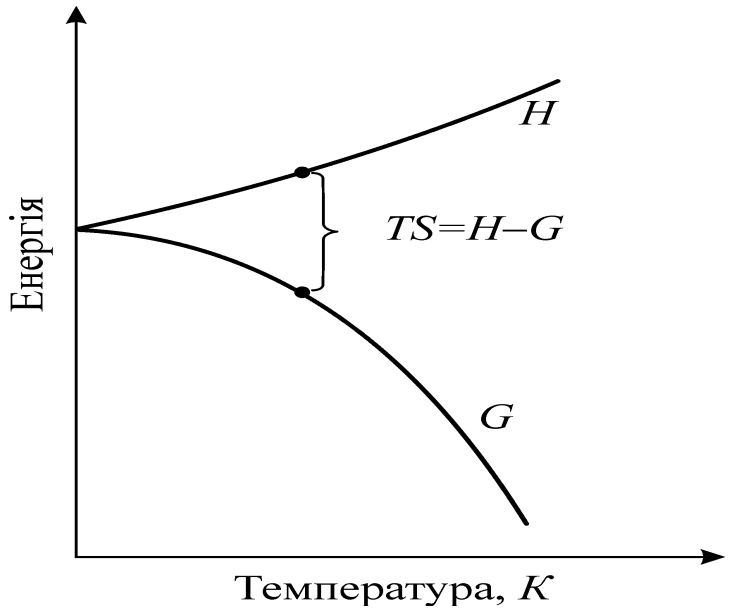


Рис. 2.10. Ентальпія *H* і вільна енергія Гіббса *G*

При подальшому викладі особлива увага буде приділено трьом тепловим властивостям: *теплопровідності, тепловому розширенню* і *теплоємності*. Ці властивості мають найбільше практичне значення і приводяться в довідниках. У наступних розділах буде розглянута природа цих властивостей і їхній зв'язок із внутрішньою структурою матеріалів.

Теплота, *H,* вимірюється в системі Гауса у калоріях [кал], а в системі СІ у джоулях [Дж] – енергія теплового руху утворюючих тіло частинок.

Температура, позначається *T*, вимірюється в градусах *Кельвіна* [К] – термодинамічна величина, що характеризує стан тіла при термодинамічній рівновазі. Абсолютна температура пропорційна середній кінетичній енергії частинок тіла.

Коефіцієнт теплового лінійного розширення, позначається α, вимірюється в [градус$^{-1}$] = [К$^{-1}$] – це відносна зміна розмірів твердого тіла при зміні температури на 1 К.

Теплоємність, позначається *C,* вимірюється в [Дж/град], або [кал/(моль×град)] – відношення кількості теплоти, наданої тілу, до відповідного підвищення температури

Коефіцієнт теплопровідності, позначається λ, вимірюється в [Вт/(м·град)] або [кал/(см·сек·град)] – характеристика теплопровідних властивостей матеріалу, що чисельно дорівнює кількості тепла, що пройшло через одиницю площі в одиницю часу при одиничному градієнті температури.

Далі розглядаються узагальнені експериментальні дані про теплові властивості твердих тіл.

2.6. Теплове розширення твердих тіл

Зміна об’єму кристалів зі зміною температури обумовлено несиметричністю результуючого потенціалу взаємодії частинок в кристалічних ґратках. Кількісно ступінь зміни об’єму характеризується *об'ємним коефіцієнтом теплового розширення* α_V. По визначенню, коефіцієнтом об'ємного теплового розширення називається відносна зміна об’єму V при нагріванні тіла на одиг градус при постійному тиску P і записується у виді:

$$\alpha_V = 1/V(\partial V/\partial T)_P.$$

У кристалах теплове розширення часто буває анізотропним. По одним кристалографічним напрямкам кристал може розширюватися з ростом температури, у той час як по інших напрямках він може стискуватися. Тому, крім об'ємного коефіцієнта, широко використовується *коефіцієнт лінійного розширення* α_l:

$$\alpha_l = 1/l(\partial l/\partial T)_P$$

де l – лінійний розмір досліджуваного зразка твердого тіла. Далі буде показано, що коефіцієнт термічного розширення – це *тензор другого рангу*, три головних значення якого в сумі приблизно дорівнюють коефіцієнтові об'ємного розширення: $\alpha_V \approx \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$.

Для матеріалів і приладів електроніки і мікроелектроніки знання й врахування коефіцієнта теплового розширення вкрай важливий. Справа в тім, що надійність сучасних мікроелектронних структур (які часто інтегрують в один масив різні напівпровідники, діелектрики і метали) обумовлена узгодженням компонентів по величині термічного розширення. Інакше ці структури виявляються механічно напруженими – що впливає на їхні властивості – і навіть може привести до їх руйнування.

На рис. 2.11 показана температурна залежність коефіцієнта теплового розширення для найважливіших напівпровідників – германію і кремнію. Цей параметр значно збільшується в області температур 50 – 400 К, а для кремнію при кріогенних температурах залежність $\alpha(T)$ навіть заходить у негативну область.

У твердих тілах коефіцієнт термічного розширення фактично характеризує особливості внутрішніх зв'язків атомів, іонів або молекул, у тому числі і величину енергії цих зв'язків. Ця енергія значною мірою

визначається таким фундаментальним параметром кристала, як його температура плавлення.

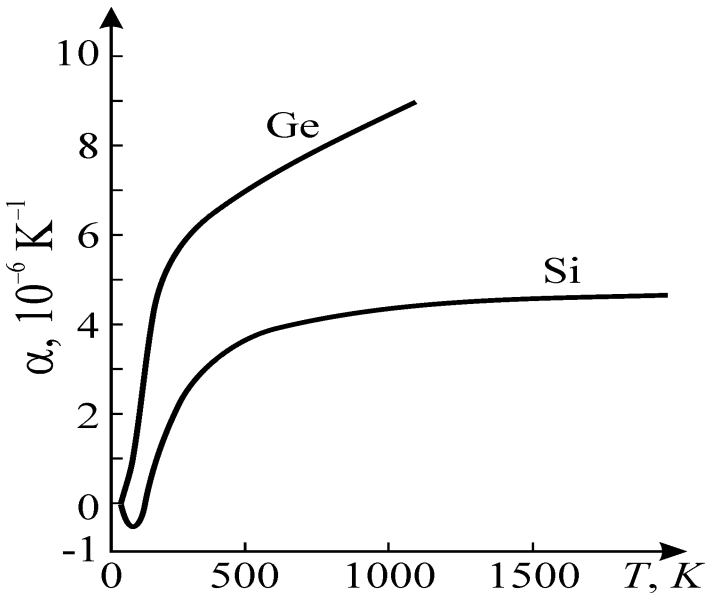


Рис. 2.11. Коефіцієнти теплового розширення германію і кремнію.

На рис. 2.12 представлені лінійні коефіцієнти теплового розширення різних елементів у залежності від температури плавлення. Коефіцієнт розширення кристалу α тим менший, чим вище його температура плавлення $T_{пл}$. Добре виконується відповідна емпірична формула:

$$\alpha T_{пл} = Const.$$

Параметри α та $T_{пл}$, що входять у цю формулу, яка зв'язує ці важливі теплові властивості кристалів, можуть бути виражені через температуру Дебая даного кристалу речовини (цей параметр детально обговорюється далі в зв'язку з динамічними властивостями кристалічної ґратки).

Модель теплового розширення. Зміна об’єму або форми твердого тіла зі зміною його температури зумовлена різним характером сил притягання і відштовхування у структурах твердих тіл. Взаємодія атомів твердого тіла складається із сил притягання і сил відштовхування. При зміні відстані між взаємодіючими частинками ці сили змінюються по-різному.

Сили відштовхування між атомами (іонами, молекулами) – дуже *короткодіючі*, їх потенціальна енергія U зменшується з відстанню r між частинками приблизно як r^{-10} (тому що електронні оболонки сусідніх атомів або іонів дуже слабо проникають одна в одну). Навпаки, *сили притягання* – вельми *далекодіючі*, їхня енергія зростає з відстанню приблизно як $r^{-1} – r^{-6}$ –

у залежності від природи сил притягання (тобто від типу зв'язку – іонний, ковалентний або молекулярний). Тому сумарна залежність енергії від відстані $U(r)$ характеризується *несиметричним мінімумом*.

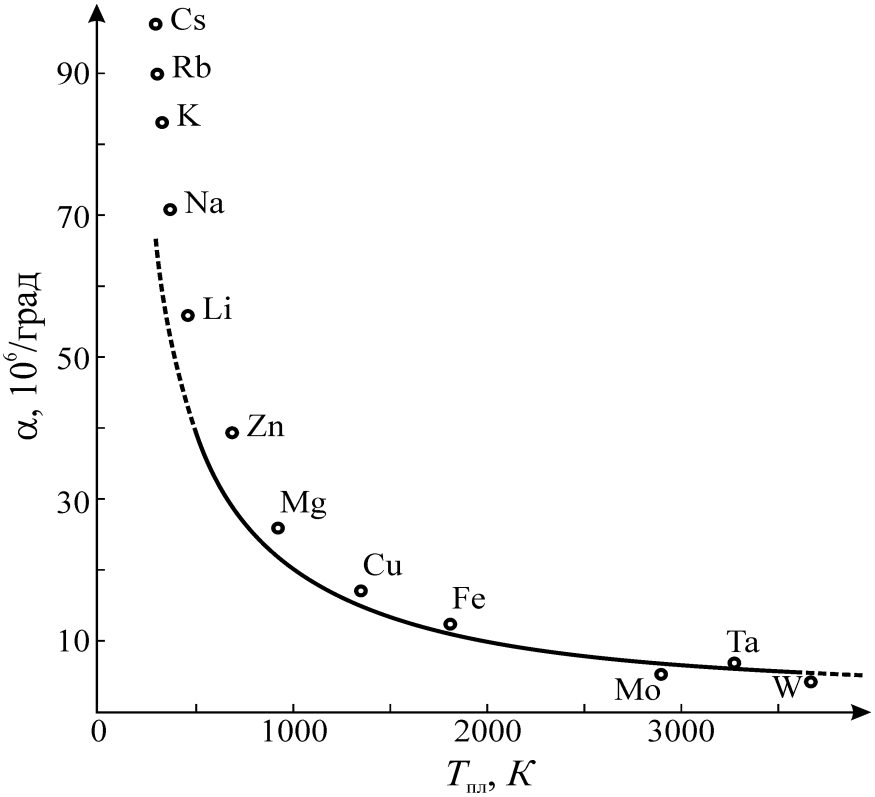


Рис. 2.12. Коефіцієнт теплового розширення різних елементів у залежності від їхньої температури плавлення

Для рішення різних задач у фізиці твердого тіла часто використовується найпростіша двохатомна модель (рис. 2.13). У деяких випадках така проста модель дає досить гарне наближення – і не тільки якісне, але й кількісне. Саме така модель використовується далі для пояснення теплового розширення кристалів.

Розглянемо взаємодію двох окремо взятих атомів, що знаходяться в стані рівноваги: сила притягання дорівнює силі відштовхування. Нехай один атом закріплений і знаходиться в центрі координат. Якщо вивести другий атом з положення рівноваги, то він почне коливатися щодо деякого середнього положення.

Коли температура невисока, теплові коливання частинок твердого тіла мають невелику амплітуду x, і тому їх можна моделювати простим лінійним (пружним) зв'язком:

$$f = -cx,$$

де f – пружна сила, що повертає частику у положення рівноваги ($x = 0$) із збудженого стану з відхиленням x, а c – коефіцієнт пружного зв'язку. Наведене рівняння відповідає закону Гука.

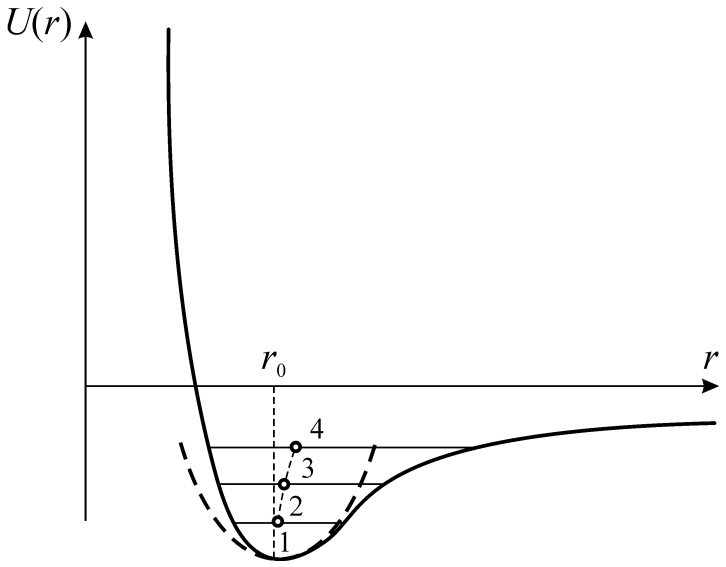


Рис. 2.13. Залежність потенціальної енергії від віддалі між атомами. Пунктирна крива ілюструє параболічну залежність $U(r)$; точки *1, 2, 3,4* показують теплове розширення з урахуванням ангармонізму кривої $U(R)$.

Таким чином, дно потенціальної ями на залежності $U(r)$ (яка насправді є *несиметричною*) для спрощення моделюється *симетричною* (параболічною) кривою. Це означає, що теплові коливання вважаються гармонічними ($x = x_0 \cos\omega t$), а потенціальна енергія описується параболічною потенціальною ямою:

$$U(x) = \int cx \cdot dx = 1/2\ cx^2.$$

У такому випадку залежність енергії від відстані описується на рис. 2.13 штриховою лінією, і середнє положення атома, що зміщується, не залежить від амплітуди його коливань*:* $r = r_0$ (у кристалі $r_0 = a$ – це постійна кристалічної гратки). Якщо вважати, що коливання атома виникають у результаті нагрівання, то можна прийти до висновку про те, що середні розміри такої двохатомної моделі тіла від температури не залежать.

Отже для симетричної кривої потенціальної енергії ніякої зміни розмірів тіла при зміні температури не відбувається. Нижню ділянку потенціальної кривої поблизу мінімуму завжди можна апроксимувати з достатньою точністю параболою. Це пояснює, чому коефіцієнт теплового розширення для різних тіл поблизу абсолютного нуля температури прагне до нуля (експериментальні дані наведені на рис. 2.11).

У дійсності, однак, енергія взаємодії двох атомів повинна бути зображена різко асиметричною кривою (суцільна лінія на рис. 2.13), що являє собою результат додавання двох різних кривих – кривої, що відповідає притяганню, і кривої, що відповідає відштовхуванню атомів. З ростом амплітуди коливань сила відштовхування між атомами при їхньому зближенні зростає швидше, ніж сила притягання під час їх видалення. Отже, реальна сила f, що діє на атом, у цьому випадку не є лінійною функцією зміщення x (закон Гука не виконується).

Розглянемо коливання одного атома щодо іншого за заданою повною енергією у класичному наближенні. Нехай різні значення енергії зображені горизонтальними лініями 2, 3, 4 на рис. 2.13. У положенні рівноваги ($r = r_0$) потенціальна енергія атома дорівнює нулеві, а кінетична енергія максимальна. Віддаляючись від положення рівноваги, атом здобуває потенціальну енергію, максимальна величина якої досягається при найбільшому зсуві атома з положення рівноваги і відповідає точкам перетинання кривої потенціальної енергії з горизонтальними прямими. В міру зростання енергії атома (1, 2, 3, 4 на рис. 2.13) зростає й амплітуда його коливань. При цьому зсув атома вправо буде більше, ніж зсув уліво. У результаті середнє положення між атомами відхиляється від значення a вправо, і тим більше, чим більше повна енергія коливного атома. Отже, зростання енергії (тобто температури) приводить до того, що середня відстань між атомами *збільшується*. Стосовно до кристала це означає, що зі зростанням енергії (температури) він неодмінно буде розширюватися.

Для малих коливань атомів кристала поблизу положення рівноваги його потенціальну енергію можна розкласти у ряд по степеням зсуву атомів щодо положення рівноваги. Для аналізу теплового розширення достатньо обмежуватись двома першими членами цього розкладу:

$$U = 1/2\ cx^2 - 1/3\ bx^3\ .$$

Коефіцієнт c звичайно називають коефіцієнтом квазіпружного зв'язку, а коефіцієнт b – коефіцієнтом ангармонічності.

Відповідно, сила, що діє на коливний атом з боку закріпленого атома, дорівнює

$$f\ = -\partial U/\partial x = -cx + bx^2.$$

Тут до члена, пропорційного зсувові, додається член, що приблизно враховує асиметрію сили взаємодії між атомами. Додатковий член у першому наближенні пропорційний коефіцієнтові ангармонічності b. Додаткова сила

має той же знак, що і коефіцієнт b. Абсолютна величина ангармонічного додатку тим більше, чим більше зсув x. Амплітуда коливань атомів вже несинусоїдальна (не гармонічна), і тому розглянуте наближення називають *ангармонічним.* Саме ця проста модель пояснює теплове розширення твердих тіл.

Середня потенціальна енергія теплових коливань, ($\sim 1/2cx_{ср}^2$) за даної температури T дорівнює $1/2k_BT$, де k_B – коефіцієнт Больцмана. Тому середній зсув рухливого атома в цій моделі: $x = (b/c)x_{ср}^2 = (b/c)(k_BT/c) = (b/c^2)/(k_BT)$.

Таким чином, у розглянутій двохатомній моделі коефіцієнт лінійного теплового розширення α визначається як відношення середнього зсуву $x_{ср}$ до рівноважної відстані r_0 з урахуванням ангармонізму:

$$\alpha = (k_B/r_0)(b/c^2)$$

Звідси випливає, що при відсутності ангармонізму (коли $b = 0$) коефіцієнт розширення $\alpha = 0$. Така несиметричність (або ангармонізм) результуючої сили в кристалічної гратці розглядається далі як *взаємодія фононів* у коливальному спектрі.

Анізотропія теплового розширення. У кристалах кубічної симетрії, до яких відноситься більшість металів і багато напівпровідників (у їх числі є германій і кремній), теплове розширення *ізотропне,* тобто лінійний коефіцієнт теплового розширення α_l не залежить від напрямку у кристалі і дорівнює $\alpha_l = 1/3\alpha_V$. Але більшість кристалів діелектриків, особливо такі цікаві для електроніки кристали, як піроелектрики і п’єзоелектрики, є суттєво анізотропними кристалами.

Анізотропія кристала приводить до анізотропії його фізичних властивостей, у тому числі і до анізотропії теплового розширення. У цьому випадку коефіцієнт теплового розширення визначається не як скалярна величина, а як *тензор другого рангу*.

Дійсно, під час рівномірного нагрівання кристал піддається однорідній деформації, що може бути описана тензором деформацій x_{kl}. Якщо в результаті нагрівання температура кристала змінюється на δT, то усі компоненти тензора деформації будуть пропорційні величині δT:

$$x_{kl} = \alpha_{kl}\,\delta T$$

де α_{kl} – лінійні коефіцієнти теплового розширення. Тому α_{kl} є симетричний тензор другого рангу, оскільки x_{kl} симетричний тензор другого рангу, а δT – скаляр.

Приведене вище співвідношення спроститься, якщо тензор деформацій x_{kl} привести до головних осей кристала: x_1, x_2 і x_3, що принципово завжди можуть бути знайдені. У результаті одержимо

$$x_1 = \alpha_1 \delta T, \quad x_2 = \alpha_2 \delta T, \quad x_3 = \alpha_3 \delta T,$$

де α_1, α_2, α_3 – *головні* коефіцієнти розширення, що відповідають *діагональним* компонентам тензора x_{kl}.

Якщо всі головні коефіцієнти розширення позитивні, то сферична поверхня, віртуально виділена у кристалі, при нагріванні перетвориться в еліпсоїд з осями, пропорційними величинам: $(1 + \alpha_1 \delta T)$, $(1 + \alpha_2 \delta T)$, $(1 + \alpha_3 \delta T)$, рис. 2.14, *а*. Об'ємний коефіцієнт теплового розширення кристала буде при цьому дорівнювати сумі всіх трьох лінійних коефіцієнтів $\alpha_V = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$.

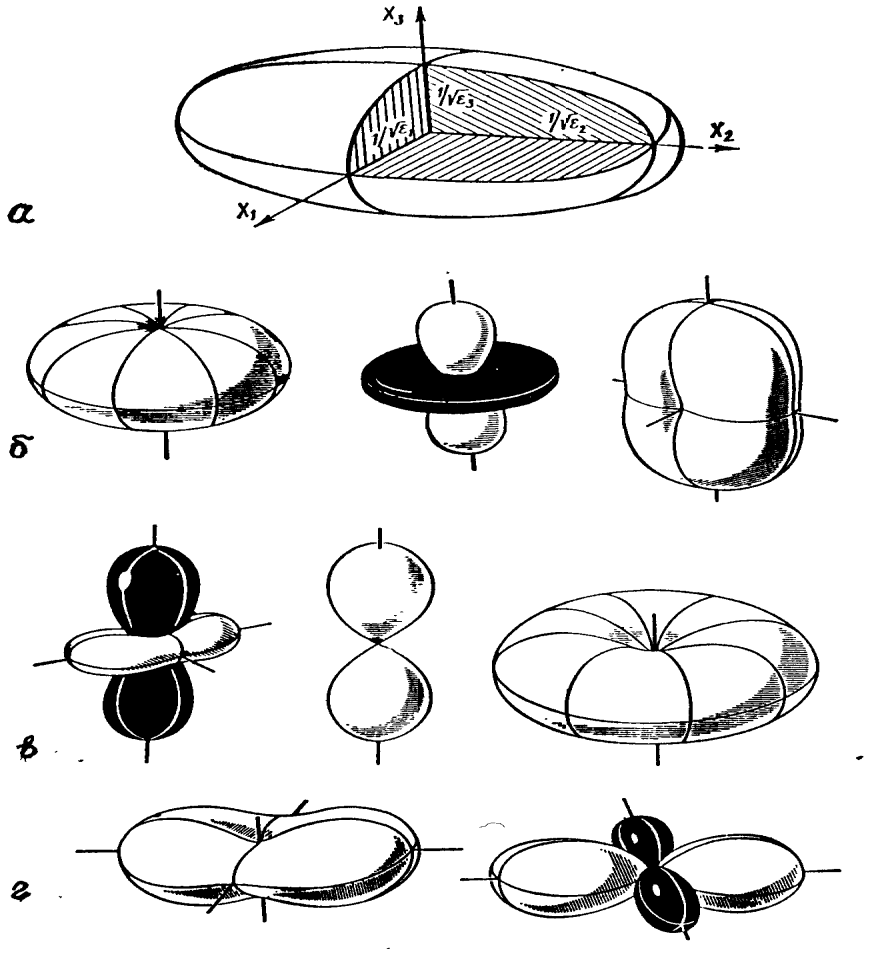


Рис. 2.14. Характеристичні поверхні, що демонструють анізотропію фізичних величин, описуваних матеріальними тензорами другого рангу: *а* – еліпсоїд діелектричної проникності ε для двохосьового кристала низької симетрії; *б, в, г* – фігури, що описують коефіцієнт термічного розширення в кристалах різної симетрії (чорним кольором виділене негативне значення α), згідно А.В. Шубнікова

В анізотропному кристалі для деяких напрямків можна було б представити обернений хід асиметрії потенціальної кривої взаємодії. У цьому випадку для таких напрямків при нагріванні спостерігалося би скорочення лінійних розмірів і негативне значення коефіцієнта розширення для таких напрямків, показане на рис. 2.14.

Таким чином, для визначення повного тензора теплового розширення необхідно знати лінійні коефіцієнти теплового розширення уздовж головних напрямків у кристалі.

Для кристалів кубічної сингонії α виміряється в будь-якому напрямку, тому що тензор другого рангу в цьому випадку вироджується в скаляр: $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$. Саме до кубічних кристалів належать напівпровідники Ge та Si, для яких температурна залежність α показана на рис. 2.11.

Для кристалів гексагональної і тригональної сингоній коефіцієнт розширення визначається в двох напрямках: рівнобіжному і перпендикулярному осі шостого (або третього) порядку. При цьому $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{\perp}$, а $\alpha_{33} = \alpha_{||}$. Для кристалів ромбічної сингонії треба знати коефіцієнт розширення в трьох взаємно перпендикулярних напрямках, рівнобіжних осям другого порядку: $\alpha_{11} = \alpha_1$, $\alpha_{22} = \alpha_2$ і $\alpha_{33} = \alpha_3$. Визначення тензора розширення в кристалах нижчих сингоній (моноклінної і триклинної) ускладнюється тим, що положення головних осей не визначається однозначно кристалографічною системою координат.

Головні коефіцієнти теплового розширення, як правило, мають різну температурну залежність і можуть бути як позитивними, так і негативними. Їхній знак залежить від анізотропії сил, що діють між атомами в кристалі. Негативний коефіцієнт теплового розширення з'являється в результаті далекодіючих сил зв'язку в кристалі. Далі буде показано, що такі сили виникають під час поляризації атомів і приводять до зниження частот акустичних мод фононного спектра поблизу границі зони Бріллюена. Відповідні цим частотам пружні постійні мають малі позитивні значення для подовжніх коливань і негативні значення для поперечних коливань. Ця ситуація можлива для шаруватих і ланцюгових структур, характерних тим, що взаємодія між атомами, що лежать усередині шару або ланцюжка, сильніше взаємодії між шарами або ланцюжками. У зв'язку з цим коефіцієнт розширення уздовж ланцюжка (або шару) завжди менше коефіцієнта розширення в напрямку, перпендикулярному до нього.

У загальному випадку – при різних знаках компонентів тензора термічного розширення – його характеристична поверхня вже не еліпсоїд у декартовій системі координат і взагалі не є поверхнею другого порядку. (Знання характеристичних поверхонь важливо для практичних застосувань анізотропних кристалів). Наприклад, у кристалах кальциту коефіцієнт розширення по головній осі має позитивний, а по перпендикулярним до неї напрямкам – негативний знак. Це означає, що по деяких косих напрямках коефіцієнт розширення повинний бути в точності дорівнює нулеві, виходить, повинні дорівнювати нулеві і деякі радіуси-вектори еліпсоїда. Таких еліпсоїдів не існує.

А.В. Шубніковим були розглянуті всі можливі форми *поверхонь коефіцієнтів розширення* кристалів, коли лінійні коефіцієнти розширення α_1, α_2 і α_3 відрізняються один від одного як по величині, так і за знаком, рис. 2.14. Позитивні значення α при цьому показані білими частинами фігур, а негативні значення α – чорними поверхнями.

Як указувалося вище, тільки для кристалів кубічної системи всі три головних коефіцієнти розширення рівні один одному і всі три позитивні. Відповідна поверхня, вочевидь, є сферою з позитивними радіусами – тобто «білою» сферою (цей найпростіший випадок на рис. 2.14 не показаний).

У випадку $\alpha_3 \neq \alpha_1 = \alpha_2$ при $\alpha_3 > 0$ поверхня коефіцієнтів розширення стає овалоподібною позитивною (білої) поверхнею обертання, витягнутою (при $\alpha_3 > \alpha_{1)}$ або сплюсненою (при $\alpha_3 < \alpha_1$) уздовж осі X_3 (рис. 2.14, *б*) . Такими поверхнями описується найпростіший випадок теплового розширення оптично одноосьових кристалів, що часто зустрічається на практиці.

Вище було відзначено, що в кристалах кальциту параметр α_3 має позитивний знак, а $\alpha_1 = \alpha_2$ мають негативні знаки. Поверхня, що відповідає такому випадкові, теж показана на рис. 2.14*, б.* Як видно, вона складається з двох яйцеподібних позитивних (білих) областей і однієї тороподібної негативної (чорної) поверхні.

Показані на рис. 2.14 інші випадки характеристичних поверхонь тензора теплового розширення вичерпують усі можливі сполучення головних компонентів тензора α_{kl}.

2.7. Теплоємність кристалів

Теплоємність тіла – фізична величина, що визначається як відношення малої кількості теплоти dQ, отриманого тілом, до відповідного збільшення його температури dT :

$$C = dQ/dT$$

Одиниця виміру теплоємності речовини в системі СІ [Дж/К]. Поняття теплоємності визначається для речовин у різних агрегатних станах (твердих тіл, рідини, газів), а також для ансамблів частинок і квазічастинок (наприклад, говорять про теплоємність *електронного газу* в металах і напівпровідниках або теплоємність *кристалічної гратки*). Значення теплоємності залежить від природи матеріалу. Найвища теплоємність у води: 4,2 кДж/(кг·К). У переважної більшості матеріалів питома теплоємність близько 1 кДж/(кг·К).

Питомою теплоємністю називається теплоємність, віднесена до одиничної кількості речовини, що може бути виміряна у кілограмах, кубічних метрах і молях. Залежно від того, до якої кількісної одиниці відноситься теплоємність, розрізняють масову, об'ємну і молярну теплоємність.

Масова теплоємність $C_м$ – це кількість теплоти, яку необхідно підвести до одиниці маси речовини, щоб нагріти його на одиницю температури і у вона СІ вимірюється в [Дж·кг$^{-1}$·К$^{-1}$]. *Об'ємна* теплоємність C_V – це кількість теплоти, яку необхідно підвести до одиниці об'єму речовини, щоб нагріти його на одиницю температури; у СІ вимірюється в джоулях на кубічний метр на кельвін [Дж·м$^{-1}$·К$^{-1}$]. *Молярна теплоємність* $C_μ$ – це кількість теплоти, яку необхідно підвести до 1 молю речовини, щоб нагріти його на одиницю температури; у СІ вона вимірюється в джоулях поділених на моль на кельвін [Дж/ (моль· К], а в системі Гауса [кал/(г-моль·К)].

Внесок у теплоємність твердого тіла може бути як гратковим, так і електронним. По причинам, які детально пояснюються далі у розділі 3, *електронна теплоємність* навіть у металах в нормальних умовах дуже мала, і тому далі розглядаються тільки механізми граткової теплоємності. Саме у контексті *граткової теплоємності* кристалів далі у розділі 3 впроваджується поняття про *фонони* – кванти коливань кристалічної гратки.

Зв'язані один з одним пружні коливання атомів у кристалах можуть бути як такими хвилями, що поширюються у кристалі, так і стоячими хвилями. Простим прикладом таких коливань (фононів) можуть служити *звукові хвилі,* збуджені у кристали, наприклад, за допомогою п'єзоефекту. Як і всякі хвилі, коливання гратки характеризує довжина хвилі λ і частота ω. При цьому в кристалі можуть поширюватися хвилі *не з будь-якими значеннями* λ і ω, а тільки хвилі з визначеним співвідношенням між частотою і довжиною хвилі: $\omega = \omega(k)$, де $k = 2\pi/\lambda$ – хвильове число (модуль хвильового вектора).

Залежність $\omega(k)$ – основна характеристика коливань атомів у кристалі. Знання цієї залежності закону дозволяє розраховувати теплові й електричні властивості кристала (теплоємність, коефіцієнт термічного розширення, теплопровідність, діелектричну проникність і т.д.). Однак треба зазначити, що уявлення про фонони є тільки одна з можливих моделей пояснення теплових властивостей твердих тіл.

При детальному розгляді теплопровідності, як і у разі термічного розширення кристалів треба враховувати ангармонізм – нелінійність коливань кристалічної гратки. Однак для спрощеного пояснення явища теплоємності кристалів достатньо обмежуватись лінійними (гармонічними) моделями фононів.

Історично розвивалося кілька теорій граткової теплоємності твердого тіла:

Закон сталості теплоємності (закон Дюлонга-Пті) – виведений із класичних представлень і з певною точністю справедливий лише для нормальних і підвищених температур.

Квантова теорія теплоємності Ейнштейна – перша вдала спроба застосування квантових законів до опису низькотемпературної теплоємності.

Квантова теорія теплоємності Дебая, що заснована на моделі коливань континуума і більше погоджується з експериментами в околі низьких температур, ніж теорія Ейнштейна.

Динамічна теорія кристалічної гратки Борна – найбільш досконала спроба описати динаміку кристалічної гратки, що включає і теорію теплоємності. Спрощена теорія Борна буде розглянута у розділі 3.

Закон сталості теплоємності – це емпіричний закон, відповідно до якого *молярна теплоємність* різних твердих тіл при кімнатній температурі однакова:

$$C_{\text{тв.т.}} = 3R,$$

де R – універсальна газова стала. Важливою є та обставина, що молярна теплоємність твердого тіла при нормальних і підвищених температурах *у два рази перевищує теплоємність газу*: $C_{\text{газ}} = 3/2\ R$, рис. 2.15 (слід нагадати, що в одному молі досліджуваної речовини газ має таку ж кількість атомів, що й тверде тіло – це число Авогадро $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$).

Відповідно до класичної статистики (тобто статистичній фізиці, заснованої на класичній механіці), на кожну ступінь свободи частинки приходиться в мольній теплоємності газу величина $R/2$; це правило називається законом *рівнорозподілу*. Частинка одноатомного газу володіє тільки трьома ступенями свободи, відповідно чому молярна теплоємність газу повинна складати $3/2\ R$ (тобто близько 12,5 дж/Кмоль·К), або 3 *кал/*(*моль·град*)], що добре погодиться з експериментом.

Причина полягає в тім, що *вільні* атоми газу мають *тільки кінетичну енергію*: кожен атом газу має по 3 ступені свободи, і на кожну ступень свободи приходиться по $k_BT/2$ енергії, тобто усього $3/2\ k_BT$ на один атом; оскільки в одному молі N_A атомів, то й молярна теплоємність газу дорівнює $3/2\ R$, рис. 2.15 (k_B – стала Больцмана – визначає зв'язок між температурою і енергією, $k_B = 1{,}4 \times 10^{23}$ Дж/К $= 8{,}6 \times 10^{-5}$ еВ/К).

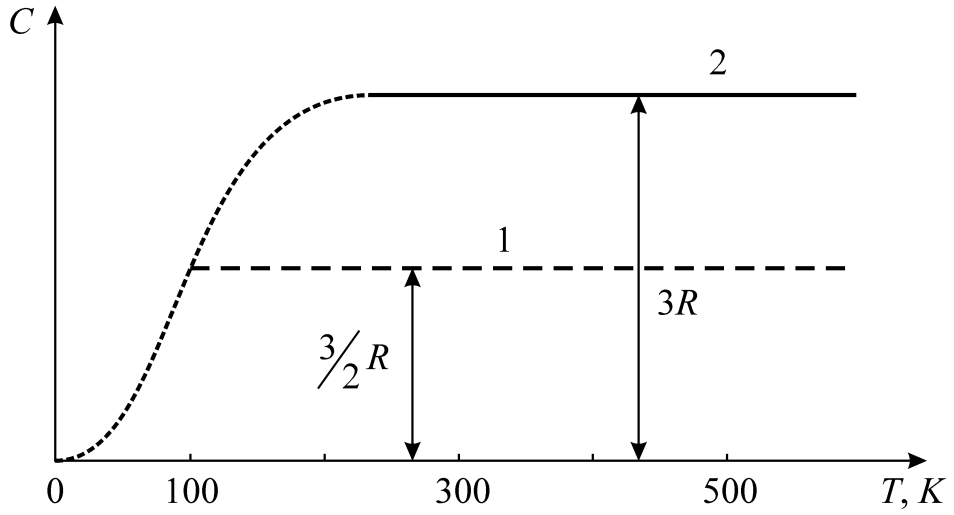


Рис. 2.15. Залежність молярної теплоємності від температури: *1* – для ідеального газу, *2* – граткова теплоємність твердих тіл за нормальної та високої температури (крапками показана низькотемпературна теплоємність)

Пов'язаний у ґратці кристалу атом при своїх коливаннях має не тільки кінетичну, але і рівну їй (у середньому) *потенційну енергію*, тобто на атом у гратці приходиться в два рази більша енергія: $3\ k_BT$. Саме з цього випливає закон сталості теплоємності: $C_{\text{тв.т}} = 3\ R$.

Закон Дюлонга-Пті у *динамічній* постановці задачі виводиться у припущенні, що кристалічні ґратки тіла складаються з атомів, кожний з яких робить *гармонічні коливання* у трьох напрямках, обумовлених структурою ґратки, причому коливання по різних напрямках абсолютно *незалежні* одне від одного. При цьому виходить, що кожен атом представляє собою *три осцилятори* с енергією E, обумовленою наступною формулою:

$$E = k_B T.$$

Ця формула випливає з теореми про рівнорозподіл енергії по ступенях свободи. Кожен осцилятор має одну *ступень свободи*, і тому його середня кінетична енергія дорівнює $k_B T/2$. Оскільки коливання відбуваються гармонічно, то й середня *потенціальна енергія* дорівнює середньої кінетичної, а повна енергія – відповідно їхній сумі. Число осциляторів в одному молі речовини складає $3N_A$, а їхня сумарна енергія чисельно дорівнює теплоємності тіла – звідси і випливає закон сталості теплопровідності.

Таким чином, найпростіше представлення про тепловий рух у кристалічній ґратці зводиться до моделі незалежного осцилятора.

Модель осцилятора і пружні хвилі. Динамічна поведінка пружних зміщень атомів (або іонів) описується *моделлю гармонічного* осцилятора (рис. 2.16). У цій моделі частинка масою m пружно зв'язана з *нерухомою основою.* У разі вимушеного зміщення частинки з рівноважної позиції на відстань $+x$ або $-x$, виникає *сила* (зумовлена пружністю зв'язку), що прагне повернути частинку. Ця сила пропорційна зміщенню x й спрямована в протилежний бік: $f = -cx$. Параметр c – це коефіцієнт пружності зв'язку, в даному разі зв'язку атома у кристалічній гратці. За пружного зміщення, сила f врівноважує силу інерції рухомої частинки $m(d^2x/dt^2)$:

$$m(d^2x/dt^2) = -cx.$$

Енергія відповідного осцилятора дорівнює: $U = \int cxdx = cx^2/2$. Цей вираз описує параболічну потенціальну яму. Розв'язком наведеного рівняння є *пружні гармонічні коливання* осцилятора: $x = x_0 \cos\omega_0 t$ (або $x = x_0 \sin\omega_0 t$). Загальний розв'язок доцільно подати у вигляді $x = x_0 \exp(i\omega_0 t)$, де x_0 – амплітуда і

$$\omega_0 = \sqrt{c/m}$$

– власна частота коливань осцилятора. Якщо частинка має електричний заряд q, то крім хвилі пружних (механічних) коливань виникають хвилі електромагнітного поля.

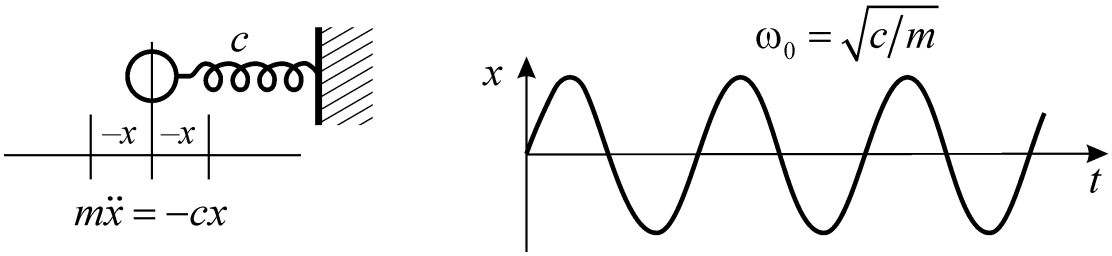


Рис. 2.16. Модель осцилятора і умовне зображення хвилі

Таким чином, згідно найпростішої моделі граткової теплоємності, атом-осцилятор генерує хвилі, що поширюються у кристалі. Слід нагадати, що просторовою характеристикою елементарної хвилі є її довжина λ, вимірювана в метрах, [м]. Часовою характеристикою хвилі є період коливань T, вимірюваний у секундах, [с]. На рис. 2.17, *а* просторове і часове представлення про найпростішу *одномірну хвилю* штучно розділені.

У фізиці твердого тіла для характеристики хвильових процесів використовуються *обернені* по розмірності величини: кругова частота хвилі $\omega = 2\pi/T$ [радіан·с$^{-1}$] і хвильовий вектор $k = 2\pi/\lambda$ [м$^{-1}$]. З пружною хвилею також пов'язані поняття двох швидкостей. По-перше, це швидкість переміщення фази хвилі – *фазова швидкість* $\upsilon_{фаз} = \omega/k$, що характеризує структуру хвилі, але не визначає безпосередньо швидкість переносу енергії хвилі.

Друга швидкість – це швидкість переносу енергії. Вона називається *груповою швидкістю***,** тому що саме із цією швидкістю поширюється хвильовий пакет (група хвиль): $\upsilon_{гр} = d\omega/dk$. Рівність швидкостей $\upsilon_{фаз} = \upsilon_{гр}$ означає *відсутність дисперсії* в тому середовищі, де поширюється хвиля, тобто, частота ω *прямо пропорційна* хвильовому вектору.

Саме така ситуація – відсутність дисперсії – має місце при поширенні електромагнітних хвиль (*фотонів*) *у вакуумі*: $\upsilon_{фаз} = \upsilon_{гр} = c = 3\cdot10^8$ м/с (c – швидкість світла). Відповідна характеристика для одномірної хвилі у вакуумі показана на рис. 2.17, *а*.

Пружні хвилі у кристалічній гратці (фонони) у чимось подібні фотонам. У разі фононів ясно, що саме коливається – коливальний рух роблять частинки твердого тіла. Коли ж мова йде про електромагнітні коливання, то звичні класичні уявлення не придатні, оскільки згідно них ніщо, що не має маси, не може коливатися. Електромагнітна хвиля (у

найпростішому виді – це плоска хвиля визначеної частоти) являє собою ще одну форму існування матерії – *електромагнітне поле*. При цьому елементарною формою, з якої конструюються всілякі електромагнітні поля, є саме нескінченно протяжна в просторі і в часі хвиля.

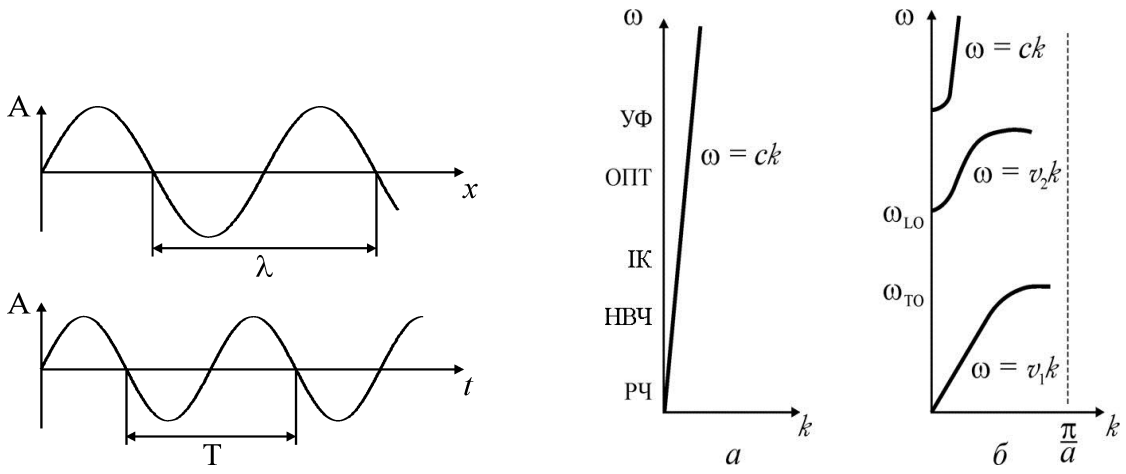


Рис. 2.17. Коливання у кристалах: ліворуч – просторове і часове представлення про одномірну хвилю де А – амплітуда хвилі; праворуч: *а* – залежність частоти ω від хвильового вектору *k* для одномірної електромагнітної хвилі у вакуумі, *б* – у діелектричному кристалі в широкому спектрі частот (РЧ – радіочастоти, НВЧ – надвисокі частоти, ІК – частоти в діапазоні інфрачервоних хвиль, ОПТ – оптичний діапазон і УФ – ультрафіолетовий діапазон)

Якщо при характеризуванні хвиль перейти від частоти до *енергії*: $E = \hbar\omega$ та до хвильового вектора до *імпульсу:* $p = \hbar k$, то показані на рис. 2.17 залежності $\omega(k)$ відповідають залежностям енергії «хвиль-частинок» від їх імпульсів $E(p)$. Ця залежність називається *дисперсією* і є найважливішою характеристикою хвильового процесу. При розгляді різних моделей опису пружних хвиль у кристалах необхідним результатом є саме закон дисперсії.

На відміну від вакууму (рис. 2.17, *а*), дисперсія неодмінно спостерігається при розповсюдженні електромагнітних хвиль у будь-яких частково прозорих для них твердих тілах. По-перше, електромагнітні хвилі у твердих тілах, сповільнюються: $\upsilon_{гр}$ і $\upsilon_{фаз} < c$, а по-друге, ці швидкості стають залежними від хвильового вектора по різним функціональним законам. У підсумку, залежність $\omega(k)$ стає не прямо пропорціональною, тобто, має місце дисперсія хвиль, рис. 2.17, *б*. В *інфрачервоному діапазоні,* за низьких частот (порівняно з оптичними) електромагнітна хвиля взаємодіє з коливаннями ґратки іонного кристала (фононами), сповільнюючись до швидкості $\upsilon_1 < c$. Це відбувається внаслідок взаємодії електромагнітних хвиль з поперечними коливаннями кристалічної ґратки, гранична частота яких при хвильовому числі $k \to 0$ на рис. 2.17, *б* позначена параметром ω_{TO}. Хвилі, що лежать у

частотному інтервалі між ω_{TO} і ω_{LO} (частотою подовжніх оптичних коливань ґрати), поширюватися в кристалі не можуть і від нього відбиваються. Аналогічний процес спостерігається і на ультрафіолетових хвилях (обидва процеси дисперсії будуть розглянуті далі у розділі 3).

Сповільнення електромагнітних хвиль у частково прозорих твердих тілах пояснюється тим, що ці хвилі збуджують коливання зв'язаних електричних зарядів (електронів, іонів), після чого такі коливання «несуть на собі» електромагнітну хвилю. Але тепер хвиля супроводжується просторовим коливальним зміщенням матеріальних частинок із певною *інертною масою* (якої не було у вакуумі) і саме це зменшує швидкість електромагнітної хвилі у об'ємі твердого тіла. Необхідно також звернути увагу на те, що *період коливань* електромагнітної хвилі у речовині залишається таким же, а її швидкість зменшується. Наслідком цього є *зменшення довжини* електромагнітної хвилі при її розповсюдженні у об'ємі твердого тіла.

Повертаючись до закону сталості молярної теплоємності у кристалах, яка не залежить від сорту атомів (або іонів) твердого тіла і не залежить від температури, слід зауважити, що навіть ця – порівняно проста – модель однакових і незалежних один від одного осциляторів здатна пояснити цю особливість.

Однак температурні дослідження теплоємності в області низьких температур свідчать про різке зниження $C_{\text{тв.т.}}(T)$, рис. 2.15. Більш того, при наближенні до абсолютного нуля ($T \to 0$) граткова теплоємність зовсім зникає: $C_{\text{тв.т.}} \to 0$. Все це свідчить про суттєві недоліки простої моделі *класичного* осцилятора.

Залежність теплоємності твердих тіл від температури при низьких температурах пояснюється в *квантових* моделях Ейнштейна и Дебая.

Квантова теорія теплоємності Ейнштейна. Головним припущенням теорії є те, що атом-осцилятор у кристалічній гратці є *квантовим*, а не класичним. Крім того, як і у попередній моделі (рис. 2.16), осцилятори вважаються *незалежними*.

Енергія квантового осцилятора з частотою ν поглинається (або випромінюється) тільки порціями – квантами $h\nu = \hbar\omega$. Схематично це показано на рис. 2.18 (діаграма ліворуч). У разі порівняно високої температури T_3, коли тепловий рух більш інтенсивний і середня теплова енергія гратки ($k_B T_3$) набагато перевищує квант енергії осцилятора ($k_B T_3 >>$

$\hbar\omega$), та обставина, що осцилятор квантовий, не має суттєвого значення, і тому виконується класичний закон Дюлонга-Пті.

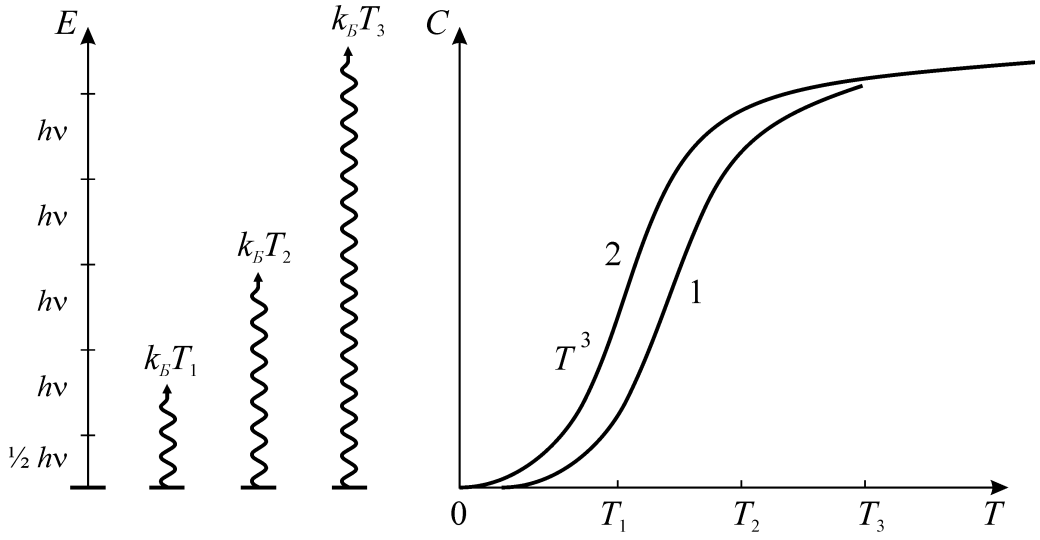


Рис. 2.18. Порівняння квантової моделі теплоємності незалежних осциляторів (крива 1) і моделі зв'язаних осциляторів (крива 2).

Однак у разі низької температури середня енергія теплового руху вже приблизно така ж, як і енергія квантового осцилятору: $k_B T_1 \sim \hbar\omega$. Звичайно, розподіл енергії між коливаннями гратки хаотичний, але все більша кількість квантових осциляторів не сприймають (і не випромінюють) енергію, тобто теплоємність повинна зменшуватись зі зниженням температури.

Саме цей результат і був одержаний Ейнштейном. Його теорія спиралася на припущення, що атоми в кристалічній ґратці поводяться як гармонічні осцилятори, які не взаємодіють один з одним (тому частота коливань всіх осциляторів однакова). Число осциляторів у 1 молі речовини дорівнює $3N_A$ і енергія їх є квантованою: $\varepsilon = n\hbar\omega, n \in N$.

Число осциляторів з різною енергією визначається розподілом Больцмана:

$$N = N_0 \exp\left\{-\frac{\hbar\omega}{kT} n\right\}$$

Внутрішня енергія 1 моля речовини:

$$\bar{U}_\mu = 3\bar{\varepsilon} N_a .$$

Енергія $\bar{\varepsilon}$ знаходиться зі співвідношення для середнього значення:

$$\bar{\varepsilon} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_n N}{N_0}$$

і складає:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\hbar\omega}{\exp\left\{\frac{\hbar\omega}{kT}\right\} - 1},$$

звідси:

$$\bar{U}_\mu = 3N_a\hbar\omega\frac{1}{\exp\left\{\frac{\hbar\omega}{kT}\right\} - 1}.$$

Визначаючи теплоємність як похідну внутрішньої енергії по температурі, можна отримати формулу для теплоємності:

$$C = \frac{dU}{dT} = 3R\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \frac{\exp\left\{\frac{\hbar\omega}{kT}\right\}}{\left(\exp\left\{\frac{\hbar\omega}{kT}\right\} - 1\right)^2}.$$

Відповідно до моделі, запропонованої Ейнштейном, близько абсолютного нуля температури теплоємність прагне до нуля, а при великих температурах, навпроти, виконується закон Дюлонга-Пті.

Температурна залежність $C(T)$ в моделі Ейнштейна описується експонентою (рис. 2.18, крива 1). Однак експерименти показали, що насправді ця залежність у кристалах описується кубічною параболою: $C \sim T^3$. Це означає, що у кристалічній гратці треба враховувати зв'язок між сусідніми атомами. Такі розрахунки були зроблені Дебаєм.

Модель Дебая оцінює внесок коливань гратки у теплоємність. У моделі Дебая, яка правильно пророкує при низьких температурах таку теплоємність, що пропорційна T^3, враховується, що атоми-осцилятори у кристалічній гратці пружно *зв'язані один з одним*, і тому їхні коливання залежні.

Для пояснення впливу зв'язку атомів на частоти їх коливань на рис. 2.19, *а* зображені дві моделі – вільного і зв'язаного маятників. Для вільного маятника власна частота коливань ω залежить тільки від його довжини – цей маятник імітує розглянуті вище моделі незалежного осцилятору.

Ця ситуація порівнюється з двома пружно зв'язаними один з одним маятниками, коливальний процес яких вже більш складний: кожний з них має однакову власну частоту ω, але з'являється також додаткова комбінаційна частота Ω. Якби маятників було три, то для такої системи виникли б три характерні частоти. Очевидно, що для n маятників (що імітують кристалічну гратку з n атомами) характерних частот коливань буде вже $n + 1$.

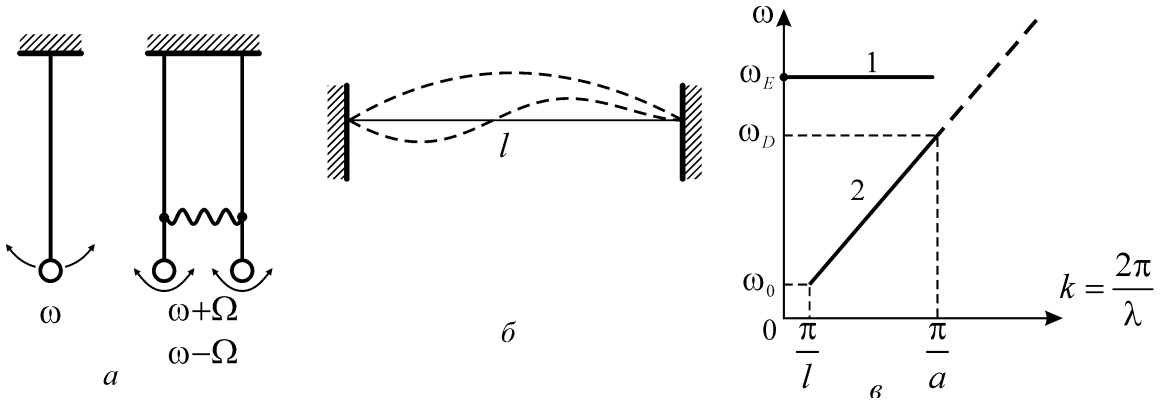


Рис. 2.19. Пояснення до моделі Дебая: *а* – поодинокий та два зв'язаних маятника, *б* – коливання струни – основний тон та перший обертон, *в* – залежність частоти коливання струни від її довжини, показані як ω_E частота незв'язаного осцилятора (*1*), так і залежність ω(k) для зв'язаних осциляторів (*2*) з максимальною частотою ω_D

Для подальшого пояснення моделі Дебая доцільно розглянути також коливання закріпленої на кінцях струни довжиною *l*, рис. 2.19, *б*. Основний «тон» звуку з частотою ω_0 відповідає довжині пружної хвилі $\lambda = 2l$. Обертони $2\omega_0$, $3\omega_0$, … і так далі мають довжину хвилі відповідно l, $2l/3$, …. і так далі. Залежність кругової частоти ω від оберненої довжини хвилі – модуля хвильового вектору $k = 2\pi/\lambda$ – показана на рис. 2.19, *в*.

Розглядається складний рух центрів мас пов'язаних між собою *N* елементів решітки. Це складний рух (коливання решітки) вважається еквівалентним руху $3N$ незалежних одновимірних гармонійних осциляторів. Координати цих гармонійних осциляторів називаються *нормальними координатами*, а їх коливання називаються *нормальними коливаннями*.

Внутрішня енергія і теплоємність твердого тіла складаються з адитивних внесків окремих нормальних коливань. Для виведення формули, яка описує залежність теплоємності від температури, необхідно знати частотний спектр нормальних коливань. Цей спектр може бути розрахований теоретично: у разі простої гратки рішення містить три частотні (акустичних) гілки залежності ω(*k*), які відповідають трьом можливим незалежним орієнтаціям вектора поляризації хвиль решітки, тобто трьох типів пружних хвиль, порушених у гратці (двох поперечних і однієї поздовжньої).

Як уже відмічалося, залежність ω(*k*) – це закон дисперсії. У разі моделі Ейнштейна частота ω_E від *k* не залежить – лінія *1* на рис. 2.19, *в*. Навпаки, згідно моделі Дебая ця залежність характеризується похилою лінією *2*. Залежність $\omega_D(k)$ така ж лінійна, як і для струни, але є важливе обмеження: ця лінія ***обривається при абсцисі π/a***, тобто на довжині хвилі $\lambda = 2a$, тому що в кристалі немає фізичного носія для більш коротких хвиль.

Розрахунок температурної залежності теплоємності у моделі Дебая (показаний графічно на рис. 2.19, крива *2*) дає результат, добре погоджений з експериментом. У разі теплової рівноваги енергія E набору осциляторів з різними частотами ω_K дорівнює сумі їхніх енергій:

$$E = \sum_{\mathbf{K}} \langle n_{\mathbf{K}} \rangle \hbar\omega_{\mathbf{K}} = \int d\omega D(\omega) n(\omega) \hbar\omega$$

де $D(\omega)$ – число мод нормальних коливань на одиницю довжини інтервалу частот, $n(\omega)$ – кількість осциляторів у твердому тілі, що коливаються з частотою $\omega = 2\pi\nu$. На рис. 2.20 порівнюється розподіл частот за моделлю Ейнштейна (дельта-функція при ν_E) і згідно моделі Дебая (пунктирна лінія). Видно, що модель Дебая ближча до реального розподілу частот.

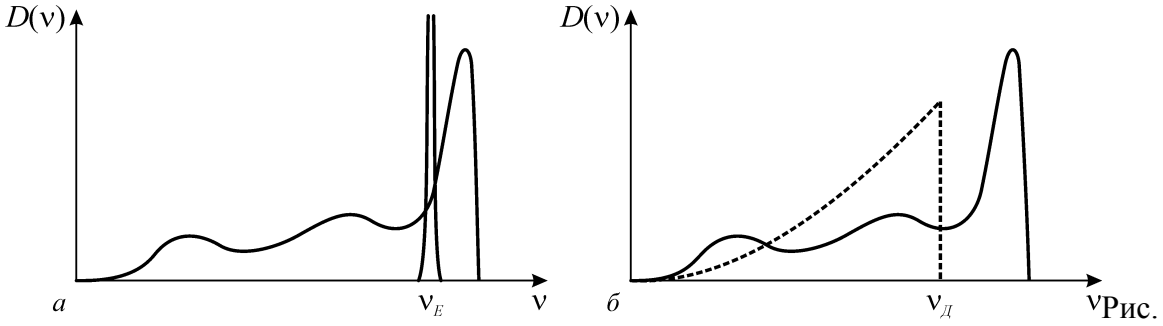


Рис.

Рис. 2.20. Реальний розподіл частот у кристалічній гратці Li (суцільна крива) у порівнянні з моделями: *а* – модель Ейнштейна, пік при частоті ν_E, *б* – модель Дебая (пунктир)

Функція щільності $D(\omega)$ у тривимірному випадку має вигляд:

$$D(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3}$$

де V – об'єм твердого тіла, υ – швидкість звуку в ньому.

Значення квантових чисел обчислюються по формулі Планка:

$$n = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

Тоді енергія запишеться у виді

$$E = \int_0^{\omega_D} d\omega \left(\frac{\omega^2 V}{2\pi^2 v^3}\right)\left(\frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}\right)$$

$$\frac{U}{Nk_B} = 9T\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1}\, dx$$

де T_D – характерна температура, N – число атомів у твердому тілі, k – стала Больцмана.

Диференціюючи внутрішню енергію по температурі, одержимо:

$$\frac{c_v}{Nk_B} = 9T\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2}\,dx$$

Таким чином, в області низьких температур енергія кристала із зростанням температури T збільшується внаслідок дії двох чинників: зростання середньої *енергії* $k_БT$ нормальних коливань пропорційно T і зростання *числа* збуджених коливань пропорційно T^3. Тому в цілому енергія кристала росте пропорційно T^4:

$$E_{гр} \sim T^4$$

Отже, теплоємність гратки $C \sim dE/dT$ пропорційна кубу температури:

$$C \sim T^3,$$

що добре узгоджується з досвідом. За високих температур всі нормальні коливання гратки вже збуджені, і тому подальше підвищення температури вже не може призводити до збільшення їх числа. Внаслідок цього в області високих температур зростання енергії твердого тіла може відбуватися тільки за рахунок підвищення *ступеня збудження нормальних коливань*, що викликає збільшення їх середньої енергії k_BT лінійно з T, тому й зміна енергії тіла в цілому повинна бути пропорційна T:

$$E_{гр} \sim T,$$

а теплоємність тіла $C \sim dE/dT$ не повинна залежати від T:

$$C = const,$$

Таким чином, у межі високих температур теплоємність прагне до значення $3R$ – відповідно до закону Дюлонга-Пті.

Характерна температура θ_D називається ***температурою Дебая*** і фактично означає, що нижче її квантовий характер коливань кристалічної гратки стає визначальним. Таким чином, θ_D приблизно указує на температурну границю, нижче за яку починають впливати квантові ефекти. Через фундаментальні константи (сталу Планка h і сталу Больцмана $k_Б$) температура Дебая може бути виражена через частоту Дебая: $\omega_D = 2\pi\nu_D$. Дійсно, аналогічно рівнянню $k_BT = h\nu$, можна визначити $k_B\theta_D = h\nu_D$ так що

$$\theta_D = (h/k_B)\nu_D, \text{ або } \theta_D = (\hbar/k_B)\omega_D$$

Для різних кристалів значення Дебаївської частоти лежить у межах ν_D = 10^{13}…10^{14} Гц. Ці частоти пружних коливань розташовані у інфрачервоному діапазоні спектру електромагнітних хвиль.

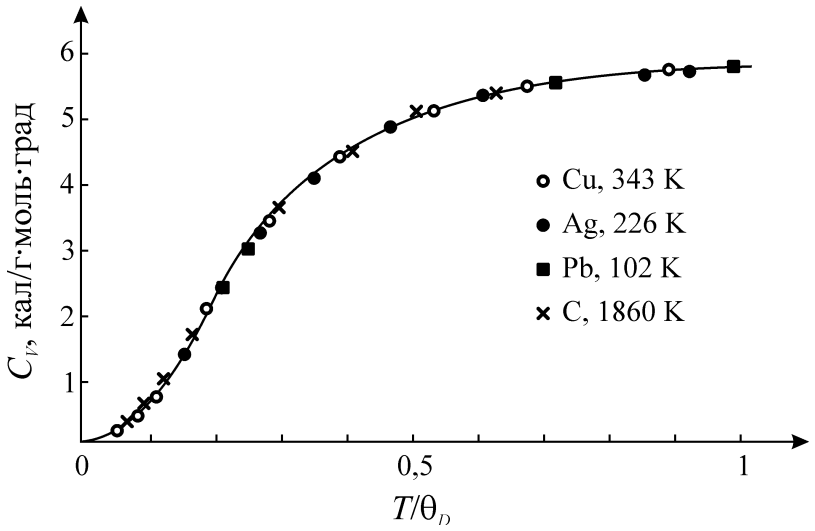


Рис. 2.21. Температурна залежність теплоємності у масштабі температур $T/\theta_Д$ для різних елементів

Вважається, що за температури Дебая збуджуються практично всі моди (типи) коливань в даному твердому тілі. Під час подальшого підвищення температури нові моди коливань вже не з’являються, а лише підвищується амплітуда вже існуючих коливальних мод, тобто їхня середня енергія з ростом температури зростає.

Для різних кристалів значення θ_D може сильно відрізнятися. Як правило, для кристалів θ_D ~ 300 – 400 К. Для найважливіших кристалів електроніки – кремнію θ_D = 650 К, германію θ_D = 380 К і кварцу θ_D = 250 К. Для лужно-галоїдних кристалів θ_D варується від значення θ_D = 730 К для LiF до θ_D = 100 К для RbI. Найбільша температура Дебая спостерігається в алмазі: θ_D = 1860 К, відповідно, у ньому найвища й Дебаївська частота.

Теорія Дебая дуже добре співпадає з експериментом. Для демонстрації цього експериментальні дані подають як залежність теплоємності від відносної температури T/θ_D, рис. 2.21. Треба зазначити, що температура Дебая характеризує не тільки теплоємність, але й інші властивості твердого тіла (теплопровідність, теплове розширення, температуру плавлення, пружні властивості, тощо).

Теорія Борна для розрахунку теплоємності атомна побудова твердих враховує зі значно більшою точністю, ніж теорія Дебая. Тверде тіло розглядається як грати, що складаються з точкових мас, пружно з'єднаних між собою. Враховується не тільки близькі до даного атома сили, але й сили,

що діють між атомами *на більш далеких відстанях*. У випадку найбільш простої моделі, якою є одномірна модель з центральними силами (розглядається далі у розділі 3), показано, що припущення Дебая про те, що дисперсія швидкості пружних хвиль відсутня, неправомірно. Однак у разі *низьких температур* врахування дисперсії не змінює дебаївського закону про те, ще температурна залежність граткової теплоємності кубічна: $C \sim T^3$.

Треба зазначити, що теплоємність – величина екстенсивна, тобто можна говорити про теплоємності окремої молекули або атома, потім їх підсумувати і отримати теплоємність одного граму або одного молю речовини. Далі розглядається внесок у теплоємність вільних електронів.

Теплоємність електронного газу. Під час утворення кристалічної решітки металу валентні електрони усуспільнюється і позитивні атомні залишки (іони) знаходяться в атмосфері електронного «газу», який і забезпечує зв'язок у кристалі. Коли на метал діє зовнішнє електричне поле, ці електрони створюють потік, званий електричним струмом, тому їх називають електронами провідності. Якщо поле відсутнє, то електрони не припиняють свій рух, але він відбувається невпорядковано. Із зростанням температури тіла разом зі збільшенням амплітуди коливань іонів у кристалічній гратці повинна зростати і кінетична енергія електронів провідності, а значить, вони *повинні давати внесок у сумарну теплоємність металу*.

Якби електрони вели себе як класичні вільні частки ідеального газу і кожен з них робив би внесок в теплоємність незалежно від інших, то цей внесок складав би $3/2\ k_BT$. Якщо у діелектриках за умови $T > \theta_D$ повна теплоємність відповідає закону Дюлонга і Пті, тобто приймає значення $3R$, то і для металів, за цією ж логікою, можна очікувати значення $(3 + 3/2)R = 9/2R$ на моль речовини. У цьому випадку теплоємність навіть у разі простого одновалентного металу становила б значення на третину більшу за теплоємність діелектрика. Однак експерименти свідчать, що насправді теплоємність металів при високих температурах мало відрізняється від теплоємності діелектриків. Отже, оцінка вкладу електронів провідності у питому теплоємність не може бути проведена на основі класичної теорії.

Згідно квантової теорії теплоємність виродженого електронного газу пропорційна першому ступеню температури, тобто залежить від температури лінійно:

$$C_{\text{ел}} = \gamma T$$

де γ – коефіцієнт, чисельне значення становить близько $4 \cdot 10^{-4}$ Дж/(моль·К^2). Отже, за кімнатної температури (300 К) внесок електронів в повну

теплоємність становить приблизно $12 \cdot 10^{-2}$ Дж/(моль·К^2), що на *два порядки за значенням нижче*, ніж граткова теплоємність (яка дається законом Дюлонга і Пті).

Справа у тому, що за звичайних температур термічному збудженню піддається лише незначна частина вільних електронів металу. Пояснюється таке співвідношення тим, що вклад у електронну теплоємність вносять лише ті електрони, які мають енергію, близьку до енергії Фермі (розділ 3). Електрони з енергіями, набагато нижчими за енергію рівня Фермі, не можуть отримувати тепло, оскільки для збільшення енергії їм потрібно було б перейти на близькі енергетичні рівні всередині зони, а ці рівні зайняті іншими електронами. За принципом Паулі перехід у зайнятий іншим електроном стан неможливий.

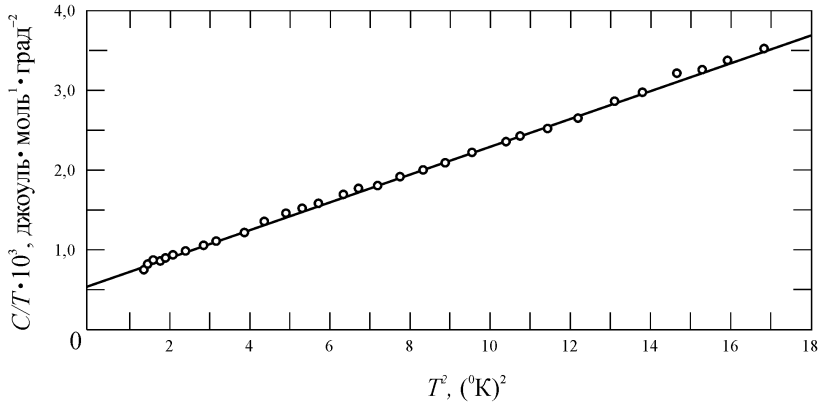


Рис. 2.22. Залежність C/T від T^2 для металевого срібла

Але у разі дуже низьких температур (зазвичай – нижче за 10 К) частка теплоємності електронного газу $C_{ел}$ у металах вже перевищує частку граткової теплоємності $C_{гр}$ і стає визначальною. В основі даного висновку лежить той факт, що електронна теплоємність зменшується з температурою *лінійно*, а граткова – за законом T^3. Це дає можливість для експериментального визначення коефіцієнта γ шляхом вимірів теплоємності в умовах низьких температур.

Коли температура нижче за θ_D, повна теплоємність металу може бути представлена у вигляді

$$C = C_{ел} + C_{гр} = \gamma T + \alpha T^3$$

де коефіцієнт α – постійна величина. Якщо уявити цю формулу у вигляді

$$C/T = \gamma + \alpha T^2$$

то графік залежності від представлятиме собою пряму (рис. 2.22), причому перетин цієї прямої з віссю ординат дасть значення коефіцієнта γ, а нахил прямої – значення α.

На кінець треба зауважити, що існує одна тверда речовина із впорядкованою структурою, у якої температурна залежність теплоємності за низьких температур не кубічна, а *квадратична*: $C \sim T^2$. Це графіт, структура якого може бути розглянута як сукупність двохвимірних шарів вуглецю. Модель такої структури – плоска гратка, у якої хвилеві вектори коливань рівномірно розташовані у двовимірному оберненому просторі. У такому разі розподіл низькочастотних коливань пропорційний $\nu d\nu$ що й призводить до квадратичної залежності теплоємності. До цього слід додати, що не тільки фононний, але й електронний спектр двовимірної гратки вуглецю (*графену*) має визначні особливості: залежність енергії електронів E від імпульсу p у графені лінійна: $E = \hbar p$, а не квадратична ($E = \hbar p^2/2m$, як в усіх інших напівпровідниках).

2. 8. Теплопровідність твердих тіл

Теплопровідність – це перенос теплоти структурними частинками речовини (молекулами, атомами, електронами) у процесі їхнього теплового руху. Теплота поширюється від більш нагрітої частини речовини до менш нагрітої частини. Теплообмін може відбуватися в будь-яких тілах з неоднорідним розподілом температур, але механізм переносу теплоти буде залежати від агрегатного стану речовини. Це обумовлене прагненням системи зайняти стан більш близький до термодинамічної рівноваги, що виражається у вирівнюванні температури.

Коефіцієнтом теплопровідності називається кількісна оцінка здатності конкретної речовини проводити тепло. У стаціонарному режимі потік теплової енергії, що передається за допомогою теплопровідності, пропорційний градієнтові температури:

$$\Delta Q = -\lambda \operatorname{grad} T,$$

де ΔQ – вектор потоку тепла – кількість енергії, що проходить в одиницю часу через одиницю площі, перпендикулярної напрямку переносу тепла, λ – *коефіцієнт теплопровідності* (іноді називаний просто теплопровідністю), T – температура.) Це співвідношення відоме як закон теплопровідності Фур'є.

В спрощеній моделі (в інтегральній формі) мова йде про стаціонарний потік тепла від однієї грані паралелепіпеда до іншої, і формула теплопереносу запишеться так:

$$P = -\lambda s \Delta T/h$$

де P – повна потужність теплових втрат, s – площа перетину паралелепіпеда, ΔT – перепад температур граней, h – довжина паралелепіпеда, тобто відстань між гранями.

Так, як і у разі явища переносу електричного заряду – електропровідності – крім питомої провідності σ широко використовується також обернена величина – електроопір $\rho = 1/\sigma$, так і для явища теплопереносу корисним параметром виявляється *тепловий опір*: $w = 1/\lambda$.

Треба також зауважити, що як теплопровідність λ_{ij}, так і обернена до неї фізична величина w_{ij} – тепловий опір – для анізотропних кристалів поводять себе як матеріальні (симетричні) тензори другого рангу і можуть бути описані поверхнею другого порядку (можуть мати вигляд еліпсоїду, показаного, наприклад, на рис. 2.22, *а*).

Теплова енергія може переноситися *електронами*, а також поширюватися за допомогою пружних хвиль (*фононів*). Для різних твердих тіл теплопровідність може розрізнятись в тисячі разів.

У *металах* теплопровідність порівняно велика і домінує електронний характер переносу тепла (> 90%). За нормальної температурі (~300 К) найбільша теплопровідність серед металів спостерігається для срібла: λ = 430 Вт/(м·К). Дещо поступаються сріблу мідь: λ = 390 Вт/(м·К), золото: λ = 320 Вт/(м·К) і алюміній: λ = 230 Вт/(м·К). В інших металах і сплавах λ < 100 Вт/(м·К).

У *напівпровідниках* механізм теплопереносу переважно фононний (гратковий). Цей механізм за величиною теплопровідності у разі нормальних умов, як правило, поступається електронній теплопровідності металів. Наприклад, за температури ~300 К для кремнію (Si) λ = 150 Вт/(м·К), для германію (Ge) λ = 70 Вт/(м·К) і для арсеніду галію (GaAs) λ = 40 Вт/(м·К). Крім того, фононна теплопровідність у напівпровідниках та діелектриках суттєво залежить від температури; на рис. 2.23 показаний температурний хід теплопровідності для трьох найбільш важливих у мікроелектроніці кристалів: Si, Ge та SiO_2.

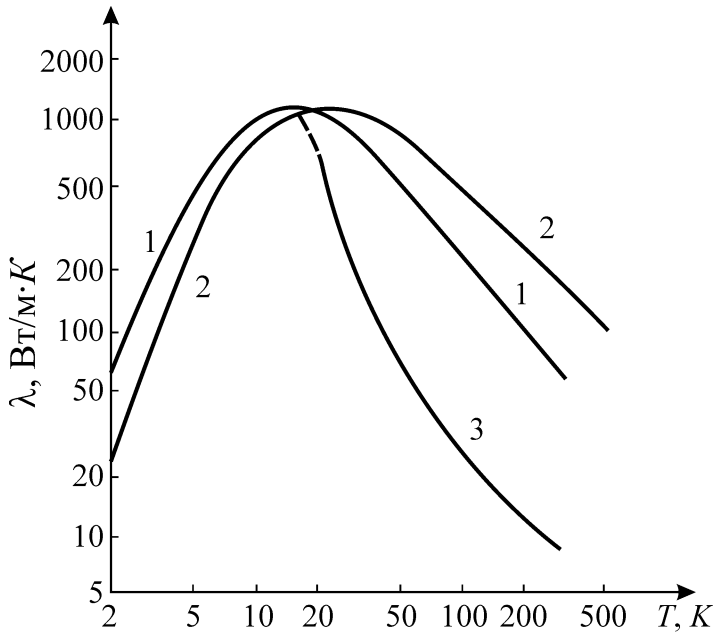


Рис. 2.23. Температурна залежність теплопровідності для кристалів: *1* – германію, *2* – кремнію , *3* – кварцу.

У *діелектриках* теплопровідність виключно фононна, але іноді вона досить велика: для оксиду берилію (BeO) λ = 80 Вт/(м·К), для оксиду магнію (MgO) λ = 60 Вт/(м·К) і для сапфіру (α-Al_2O_3) λ = 40 Вт/(м·К). Саме ці діелектрики і використовуються в електронних приладах, коли треба забезпечити високу

теплопровідність діелектричної підкладки або діелектричного прошарку. Тим не менш в більшості діелектриків фононна теплопровідність при нормальній температурі в десятки разів менша, ніж у металах. Наприклад, для хлориду натрію (NaCl) λ = 6 Вт/(м·К), а для кварцу (SiO_2) λ = 14 Вт/(м·К), а теплопровідність кварцового скла ще нижча: λ = 1 Вт/(м·К).

Однак рекордсменом серед твердих тіл по коефіцієнту теплопровідності за нормальної температури є не метал, а діелектрик *алмаз*: за температури 300 К в ньому λ > 1000 Вт/(м·К). Ця особливість алмазу пояснюється далі у зв'язку з теорією коливань кристалічної гратки. Докладний розгляд граткового механізму теплопровідності потребує представлень про фонони, а основні експериментальні спостереження такі:

1. Сполуки легких елементів, наприклад, алмаз, BeO чи MgO мають високу теплопровідність, тому що вони мають відносно *малу атомну масу* і *високі модулі пружності* (через невеликий атомний радіус). Обоє ці фактори призводять до високої швидкості поширення пружних хвиль, що й зумовлює підвищену теплопровідність.

2. Стекла й інші аморфні матеріали мають низьку теплопровідність у порівнянні з їх кристалічними модифікаціями, тому що пружні хвилі у невпорядкований структурах поширюються гірше, ніж у структурах з високою упорядкованістю.

3. Підвищення температури приводить до зниження теплопровідності всіх кристалічних твердих тіл, тому що зростає інтенсивність хаотичних теплових коливань кристалічної гратки, що відбивають і розсіюють пружні хвилі.

Механізм граткової теплопровідності. Теплова енергія твердого тіла зосереджена в пружних коливаннях його частинок. Для *довгих хвиль* (порівняно з постійною кристалічної гратки) швидкість поширення коливань дорівнює швидкості звуку і складає кілька кілометрів у секунду. Швидкість звуку легко вимірюється у твердих тілах за допомогою двох п'єзоелементів (один служить випромінювачем ультразвуку, а другий – приймачем сигналу). Для кристалів кварцу швидкість звуку дорівнює $v_{зв}$ = 4 – 6 км/с (в залежності від орієнтації кристалу і поляризації коливань), для германію $v_{зв} \approx 5$ км/с и для кремнію $v_{зв} \approx 9$ км/с.

Але для *коротких хвиль* («теплових») хвиль швидкість поширення в кристалі значно зменшується, проте по абсолютній величині вона залишається ще досить великою для «ідеального механізму» поширення теплоти. Тим не менш, тепловий опір реального кристалу залишається значним – зазвичай теплопровідність невелика.

Причину цієї невідповідності П. Дебай пояснив розсіянням теплових хвиль під час їх руху в кристалі. Максимум енергії в тепловому спектрі приходиться на короткі хвилі з граничною довжиною, порівнянної з величиною міжатомних відстаней. Чим коротше довжина хвиль, тим більше стає їх розсіяння на статичних дефектах (неоднорідностях структури), викликаних домішками, мозаїчністю і механічними деформаціями.

Звукові хвилі поширюються у твердих тілах без помітного розсіяння тому, що довжина звукових хвиль значно більше розмірів атомарних і мікроскопічних дефектів структури (довгі звукові хвилі лише відбиваються на поверхні тіла). Для звукових хвиль тверді тіла являють собою *прозорі середовища*, тоді як для хвиль, що відповідають високочастотної області спектра (саме до них належать теплові коливання), інтенсивно розсіюються на неоднорідностях структури мікроскопічного й атомарного масштабу, кількість яких у реальних кристалах збільшується зі зменшенням масштабу дефектів. Тому для коротких акустичних хвиль ті ж самі прозорі для світла кристали являють собою «*мутні» середовища*, у яких пружні хвилі випробують багаторазове дифузійне розсіювання. Саме це й знижує ефективну швидкість поширення коротких хвиль, подібно тому як зіткнення частинок знижують швидкість дифузії в газах, хоча абсолютна величина швидкості поступального руху частинок може зберігати велике значення.

Але одного розсіювання теплових хвиль на статичних дефектах структури або їх відбиття від поверхні кристалів ще недостатньо для пояснення теплового опору. З аналізу залежності теплопровідності від концентрації дефектів структури можна зробити висновок, що значне розсіювання теплових хвиль повинне мати місце й в ідеальному кристалі, практично позбавленому статичних неоднорідностей. Таке розсіювання можливе тільки на *динамічних неоднорідностях* кристала, викликаних тепловим рухом. Отже, повинне відбуватися *взаємне розсіювання самих теплових хвиль на теплових хвилях – фононах*.

Збуджений стан кристалічної гратки традиційно описується існуванням «ідеального» газу фононів. Тому для якісного розгляду теплопровідності користуються результатами, одержаними в кінетичній теорії газів

$$\lambda = 1/3\ C \cdot \upsilon \cdot l = 1/3\ C \cdot \upsilon^2 \cdot \tau$$

де C – теплоємність, υ – середня швидкість частинок, l – середня довжина вільного пробігу (до зіткнення з іншою частинкою) і τ – час вільного пробігу.

Фонони часто порівнюють з газом. Однак на відміну від газу, у якому число молекул постійне (молекули не можуть проникати через стінки судини), фонони можуть як з'являтися, так і зникати на поверхні зразка. Таким чином, фонони здатні як відбиватися від поверхонь кристалічного зразка, так і поглинатися (зароджуватися) на його кінцях, передаючи свою енергію оточуючому середовищу.

В *гармонічному наближенні* теплового хаотичного руху пружних хвиль фонони поширюються без взаємодії – діє принцип суперпозиції полів. Пружні *лінійні хвилі*, пов'язані з пружними зсувами частинок, будуть рухатися незалежно одна від іншої. Тому у гармонічному наближенні буде відсутнє не тільки термічне розширення кристалів ($\alpha = 0$), але в ідеальному нескінченному кристалі буде відсутнім і тепловий опір ($w = 0$, якщо $\lambda \to \infty$). Тепловий потік у кристалі під час відсутності процесів взаємодії фононів схожий на перенос тепла шляхом конвекції в газі, що тече через відкритий на кінцях циліндр.

Для пояснення можливості перерозподілу енергії між різними хвилями і встановлення теплової рівноваги в кристалі необхідно допустити *ангармонізм*, тобто нелінійність теплових коливань атомів, коли порушується закон пропорційності між зсувом частки з положення рівноваги, викликаним тепловим рухом, і пружною силою, що повертає частинку (порушується закон Гука).

Таким чином, при зіткненні фононів треба враховувати ангармонізм. Розглядаються два процеси такого зіткнення: нормальні процеси (*N*-процеси) і так звані процеси «перекиду» (*U*-процеси).

Нормальний процес розсіювання – це таке фононне зіткнення, при якому початковий і кінцевий квазіімпульси фононів рівні один одному. У процесі такого зіткнення двох фононів утворюється один фонон зі збереженням як *сумарної енергії*, так і *сумарного імпульсу* обох фононів. Таким чином, зберігається напрямок передачі теплової енергії, і тому тепловий опір не виникає.

Тепловий опір (і суттєве обмеження теплопереносу) виникає при іншому процесі розсіювання – *процесі перекиду* – коли імпульси початкового і кінцевого фононів після зіткнення відрізняються на ненульовий вектор зворотної ґратки. Енергія при зіткненні зберігається, але закон збереження квазіімпульсу стає специфічним – змінюється напрямок руху фононів. Саме такі *U*-процеси і є причиною теплового опору у кристалах.

У разі низьких температур реалізується, в основному, нормальний процес розсіювання; тому чим нижче температура – тим вище повинна бути граткова

теплопровідність. Іноді вплив низьких температур на закон збереження квазіімпульсу виражають твердженням, що за досить низьких температур (коли домінуючими процесами розсіювання є нормальні процеси) граткова теплопровідність прагне до нескінченності.

Зі зниженням температури число фононів, здатних взяти участь у процесах перекиду, спадає по експоненті. Без процесів перекиду теплопровідність мала б нескінченно велику величину. На рис. 2.24 показано типові експериментальні криві температурної залежності теплопровідності чистих діелектричних кристалів різного розміру.

Приблизно нижче температур 10 К теплопровідність обмежена *розсіюванням пружних хвиль на поверхні* кристалів. За низьких температур залежність $\lambda(T)$ виникає винятково за рахунок питомої теплоємності, пропорційної T^3, причому чим більше поперечний переріз зразка, тим вище його теплопровідність.

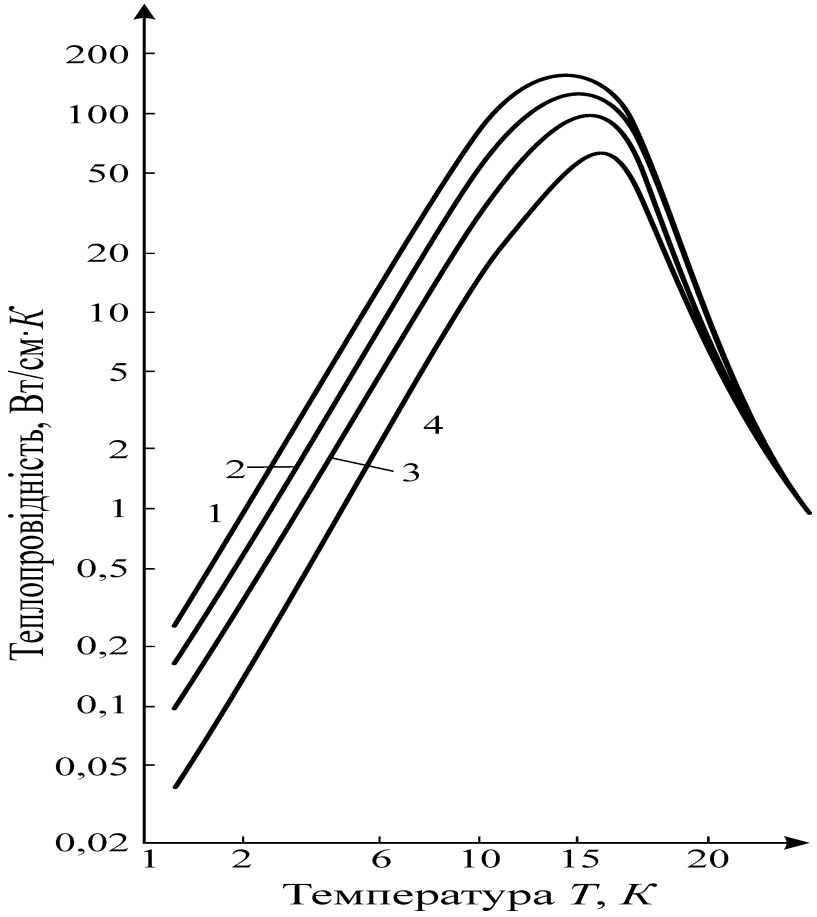


Рис. 2.24. Низькотемпературна граткова теплопровідність чистих кристалів діелектрика LiF для зразків різного розміру, мм^2: 1 – 8×6; 2 – 4×4; 3 – 2×2; 4 – 1×1.

З підвищенням температури до 15 К починають помітно діяти *U*-процеси (перекиду), і теплопровідність, досягши максимуму, починає зменшуватися.

Максимум має місце тоді, коли довжина вільного пробігу, що відповідає фонон-фононному розсіюванню, стає порівнянної з довжиною вільного пробігу, що відповідає розсіюванню на поверхні. За умов подальшого підвищення температури теплопровідність швидко (по експонентному закону) падає, оскільки стрімко наростає частота фонон-фононного розсіювання.

Імовірність розсіювання окремого фонона, що дає внесок у тепловий потік, тим вище, чим більше число інших фононів, на яких він може розсіятися, і тому час релаксації τ повинний падати з підвищенням температури. Крім того, оскільки при високих температурах питома теплоємність вже практично не залежить від температури (закон Дюлонга-Пті), то варто очікувати, що і теплопровідність буде падати з підвищенням температури в діапазоні високих температур.

Це підтверджується експериментом. Теплопровідність вище 100 К звичайно зменшується з ростом температури по закону Ейкена:

$$\lambda \sim 1/T^x,$$

де $1 < x < 2$. Певна невизначеність ступеню x у цьому емпіричному законі виникає через конкуренцію між різними процесами розсіювання фононів.

Отже, температурна залежність теплопровідності в широкому діапазоні температур повинна бути наступною. У разі дуже низьких температур теплопровідність обмежується температурно-незалежними процесами розсіювання, обумовленими геометрією зразка і чистотою речовини, з якої він виготовлений. Тому вона буде зростати пропорційно T^3 – так само, як і питома теплоємність. Це зростання продовжується доти, поки не буде досягнута температура, за якої процеси перекиду (U-процеси) стають настільки інтенсивними, що довжина вільного пробігу теплових хвиль виявляється малою. У цій точці теплопровідність досягає максимуму, а потім вона починає швидко спадати, спочатку експоненціально, завдяки зростанню частоти процесів перекиду з підвищенням температури. Потім різке експонентне зниження теплопровідності замінюється більш повільним, рис. 2.23 – просто через те, що при високих температурах появляється дуже велике число фононів, здатних взяти участь в U-процесах розсіювання.

Електронна теплопровідність і закон Відемана-Франца. Теплопровідність металів, як і електропровідність, значно перевершує теплопровідність діелектриків. З цього можна зробити висновок, що теплопередача в металах здійснюється в основному не кристалічною граткою, а електронами. На підставі експериментальних даних було встановлено, що для

всіх металів відношення теплопровідності λ до електричної провідності σ при постійній температурі однаково:

$$\lambda/\sigma = \text{const.}$$

Лоренцем було показано, що відношення λ/σ змінюється прямо пропорційно абсолютній температурі *T*:

$$\lambda/\sigma = LT,$$

де *L* – постійна, однакова для всіх металів, називається числом Лоренца. Взаємний зв'язок електричної провідності і теплопровідності пояснюється тим, що обидві ці властивості металів обумовлені в основному рухом електронів. При кімнатній температурі спостережувані значення *L* добре узгоджуються з теоретичними. Однак є метали (наприклад, Be), які не підкоряються закону Відемана-Франца. Причиною цього є велике значення температури Дебая для цих металів.

Узагальнення

1. До механічних властивостей, що відповідають *внутрішнім зв'язкам* між молекулами й атомами речовини, відносяться, в основному, пружність, міцність, твердість і в'язкість і та ін. Для розгляду пристроїв електроніки найбільш важливою механічною властивістю слід вважати пружність (яка залежить сили зв’язку атомів у кристалах) та швидкість пружних хвиль у кристалах (на яку, крім пружності, впливає питома густина).

2. Зовнішній механічний вплив на тверде тіло характеризується тензором механічної напруги X_{ij}. Цей симетричний ($X_{ij} = X_{ji}$) тензор другого рангу своєю фізичною суттю відрізняється від теж симетричного тензора другого рангу – діелектричної проникності ($\varepsilon_{mn} = \varepsilon_{nm}$), структура якого узгоджується із *внутрішньою* симетрією кристала. Тензор діелектричної проникності – це матеріальний тензор, у той час, як тензор механічних напружень – польовий тензор, який характеризує структуру сил, *прикладених до кристала ззовні*.

3. У різних випадках технічного застосування твердих тіл в електроніці, у залежності від симетрії дії зовнішніх механічних сил (тобто, від симетрії тензора X_{ij}) слід розрізняти п’ять важливих випадків: лінійно-напружений стан (одноосьове напруження), площинно-напруженого стан (двохосьове напруження), об’ємно-напружений стан (тривимірне напруження) та напруження чистого зсуву. Окремий важливий випадок – це гідростатичний

тиск, за якого усі компоненти напруження однакові $X_{11} = X_{22} = X_{33} = -p$, де p – питомий тиск.

4. У залежності від симетрії механічного навантаження і симетрії кристалу деформація в ньому (яка теж є симетричним тенором другого рангу $x_{kl} = x_{lk}$) також класифікується на одновимірну, двовимірну та тривимірну. Двовимірні напруження та деформації розтягування-стиску необхідно враховувати у сучасній планарній мікроелектронній технології.

5. Із закону Гука, що стверджує лінійну пропорціональність деформації і механічного напруження, випливають два дуже важливих для твердих тіл тензори: тензор пружної жорсткості c_{mnkp} (названий також модулем Юнга) і обернений до нього тензор пружної піддатливості s_{mnkp}. Обидва вони – симетричні матеріальні тензори четвертого рангу. Важливий для деяких застосувань твердих тіл окремий випадок об'ємної стискальності <s> та об'ємного модуля визначаються саме через компоненти тензорів пружної жорсткості або піддатливості.

6. Поширення одномірних, поверхневих та об'ємних пружних хвиль у твердих тілах, а також резонансні властивості твердих стрижнів, балок, мембран, тощо – теж описуються за допомогою тензора пружної жорсткості. Збуджені електричним методом пружні хвилі широко використовуються у сучасних акустоелектронних, акустооптичних, мікрохвильових та інших пристроях мікроелектроніки.

7. Теплові властивості, що обумовлені *внутрішньою енергією руху* молекул, атомів і електронів, характеризуються теплоємністю, тепловим розширенням, теплопровідністю. *Потенціальною енергією* називається частина енергії механічної системи або тіла, що залежить від положення часток системи або тіла *в зовнішньому силовому полі*. В твердих тілах джерелом потенціальної енергії є *кулонівські сили*, що виникають в електричних полях і викликають притяганні різнойменних зарядів і відштовхування однойменних. *Кінетична енергія*, або енергія руху, у твердих тілах зумовлена тим, що атоми безупинно роблять коливання в результаті теплового збудження.

8. Термодинамічна функція, називана *ентальпією* (*тепломісткістю*), характеризує стан системи або матеріалу. Ентальпія–тепломісткість зростає в міру збільшення температури. *Ентропія* є мірою внутрішнього безпорядку (хаотичності) системи. *Вільна енергією Гельмгольца* мінімальна для рівноважного стану системи, зміни в якій відбуваються при постійних об'ємі і

температурі. *Вільна енергія Гіббса* характеризує рівновагу системи, зміни в якій відбуваються при постійних об’ємі і температурі.

9. *Коефіцієнт термічного розширення* характеризує особливості внутрішніх зв'язків атомів, іонів або молекул, у тому числі і величину енергії цих зв'язків. Ця енергія значною мірою визначається таким фундаментальним параметром кристала, як його температура плавлення. У кристалах кубічної симетрії, до яких відноситься більшість металів і багато напівпровідників, теплове розширення *ізотропне,* але більшість кристалів діелектриків (піроелектрики і п’єзоелектрики) є суттєво анізотропними кристалами і у них теплове розширення анізотропне.

10. *Теплоємність* – це здатність накопичувати теплову енергію в матеріалі при його нагріванні. Чисельно питома теплоємність дорівнює енергії, яку потрібно ввести в одиницю об'єму матеріалу, щоб нагріти його на один градус. Теплоємність залежить від температури: поблизу нуля Кельвіна вона мала, потім зростає як T^3, а в нормальному діапазоні температур слабо змінюється з ростом температури. Будь-які скачки теплоємності пов'язані зі структурною перебудовою тіл,

11. Розглядаються кілька теорій граткової теплоємності твердого тіла:

Закон сталості теплоємності (закон Дюлонга-Пті) – виведений із класичних представлень і з певною точністю справедливий лише для нормальних і підвищених температур. *Квантова теорія теплоємності Ейнштейна* – перша вдала спроба застосування квантових законів до опису низькотемпературної теплоємності. *Квантова теорія теплоємності Дебая*, що заснована на моделі коливань континуума і більше погоджується з експериментами за низьких температур, ніж теорія Ейнштейна. *Динамічна теорія кристалічної гратки Борна* – найбільш досконала спроба описати динаміку кристалічної гратки, що включає теорію теплоємності.

12. Теплоємність залежить від руху атомів, а атоми в кристалі не ізольовані друг від друга. Тому кожен атом не коливається незалежно, але рухається разом із сусідніми атомами, так що у кристалі біжать хвилі коливань. При цьому кожна хвиля з визначеним хвильовим вектором k має і визначену частоту ω. Тому всю хвилю можна розглядати як осцилятор, що коливається з частотою $\omega(k)$. Осцилятор з частотою $\omega_j(k)$ – елементарна форма руху атомів у кристалі, тобто *структурна одиниця коливального руху атомів кристала*. І хоча рух кожного осцилятору елементарний, тобто нерозкладний, у ньому беруть участь всі атоми твердого тіла. Кожен осцилятор рухається, в принципі, незалежно від

інших. Тому енергія коливального руху атомів є сумою енергій окремих осциляторів. *Таким чином, енергія взаємодіючих один з одним атомів (молекул, іонів) виявляється рівній сумі енергій невзаємодіючих один з одним осциляторів.*

13. Значення енергії осцилятору, якщо залишатися на позиціях класичної механіки, може бути яким завгодно: чим більше амплітуда коливання, тим більше і енергія: $U = ½\ m\omega^2x^2$, де m – маса осцилятору, ω – його частота. У квантовій механіці енергія осцилятору повинна приймати тільки дискретні значення: $U = \hbar\omega(n + ½)$, $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$ Квантові властивості осцилятора потрібно враховувати тільки для *мікроскопічних об'єктів*, оскільки при вивченні руху макроскопічних тіл враховувати дискретність рівнів енергії не потрібно: дозволені рівні енергії розташовані настільки близько друг до друга, що їх дискретністю можна попросту зневажити.

14. У газі класичних часток середня енергія кожної частки дорівнює $½k_BT$, де T – температура газу і k_B – постійна Больцмана. Тверде тіло представляється як «судина для газу осциляторів». Але енергія осцилятора дорівнює сумі кінетичної енергії і потенційної. У середньому вони рівні один одному. Середня енергія кожного осцилятора, за законами класичної фізики, дорівнює k_BT. Це дає можливість визначити, коли можна користуватися формулами класичної механіки, а коли необхідно залучати квантову. Для цього треба порівняти відстань між енергетичними рівнями осцилятора $\hbar\omega$ з енергією k_BT. При будь-якій температурі найдуться осцилятори, для яких $\hbar\omega < k_BT$ і до яких, отже, застосовна класична механіка. Однак за умови $k_BT >> \hbar\omega$ класична механіка застосовна до всіх осциляторів і її можна застосовувати до високотемпературного дослідження властивостей твердого тіла.

15. Фізичну величину $\hbar\omega_D$ називають енергією Дебая. Вона порівнюється з тепловою енергією k_BT при деякій температурі, називаною температурою Дебая, що позначають як θ_D. Таким чином, $\hbar\omega_D = k_B\theta_D$, відкіля випливає: $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$. Таким чином, для даного кристала характерна як дебаївська частота пружних коливань $\omega_D = 2\pi\nu_D$, так і характерна для того ж кристала температура Дебая θ_D, що пов'язані один з одним через фундаментальні константи – постійну Планка $\hbar$ і постійну Больцмана k_B. Тому теоретики часто оцінюють температуру в одиницях «частоти», а частоту – «температурою».

16. Для більшості твердих тіл температура Дебая не перевищує «нормальну» температуру, тобто $\theta_D < 300$ K (зазвичай θ_D менше кімнатної

температури). Тому майже усі тверді тіла в нормальних умовах (20^0 С) не виявляють квантових особливостей. Однак спостерігаються важливі для практики виключення (алмаз, оксид берилію, оксид магнію й ін.), для яких температура Дебая аномально висока (більш ніж 1000 К). Такі кристали, навіть будучи діелектриками, мають дуже високу теплопровідність у нормальних умовах і тому важливі для застосування в електронній техніці. У разі низьких температур головний внесок у коливальну енергію кристала вносять довгі *акустичні хвилі.* Енергія відповідних їм осциляторів мала, і тому вони легко збуджуються. Короткі акустичні хвилі й *оптичні хвилі* практично не збуджуються в умовах низьких температур: на їх порушення, коли температура $T < \theta_D$ не вистачає теплової енергії.

17. *Теплопровідність* – це перенос теплоти структурними частинками речовини (молекулами, атомами, електронами) у процесі їхнього теплового руху. Теплота поширюється від більш нагрітої частини речовини до менш нагрітої частини. Теплообмін може відбуватися в будь-яких тілах з неоднорідним розподілом температур, але механізм переносу теплоти буде залежати від агрегатного стану речовини. Теплопровідність визначає здатність передати теплову енергію через матеріал. Ця важлива характеристика характеризується коефіцієнтом теплопровідності λ. Чисельно він дорівнює потоку теплоти, що проходить через грань куба одиничної площі у разі перепаду температури на його гранях 1° С. Найкраще передають тепло метали: для срібла λ = 420 Вт/(м·К), для 400 Вт/(м·К), для алюмінію 200 Вт/(м·К), для сталі приблизно 20 Вт/(м·К).

2.9. Узагальнення - *механічні та теплові властивості твердих тіл*

1. До механічних властивостей, що відповідають *внутрішнім зв'язкам* між молекулами й атомами речовини, відносяться, в основному, пружність, міцність, твердість і в'язкість і та ін. Для розгляду пристроїв електроніки найбільш важливою механічною властивістю слід вважати пружність (яка залежить сили зв'язку атомів у кристалах) та швидкість пружних хвиль у кристалах (на яку, крім пружності, впливає питома густина).

2. Зовнішній механічний вплив на тверде тіло характеризується тензором механічної напруги X_{ij}. Цей симетричний ($X_{ij} = X_{ji}$) тензор другого рангу своєю фізичною суттю відрізняється від теж симетричного тензора другого рангу – діелектричної проникності ($\varepsilon_{mn} = \varepsilon_{nm}$), структура якого узгоджується із *внутрішньою* симетрією кристала. Тензор діелектричної проникності – це матеріальний тензор, у той час, як тензор механічних напружень – польовий тензор, який характеризує структуру сил, *прикладених до кристала ззовні*.

3. У різних випадках технічного застосування твердих тіл в електроніці, у залежності від симетрії дії зовнішніх механічних сил (тобто, від симетрії тензора X_{ij}) слід розрізняти п'ять важливих випадків: лінійно-напружений стан (одноосьове напруження), площинно-напруженого стан (двохосьове напруження), об'ємно-напружений стан (тривимірне напруження) та напруження чистого зсуву. Окремий важливий випадок – це гідростатичний тиск, за якого усі компоненти напруження однакові $X_{11} = X_{22} = X_{33} = -p$, де p – питомий тиск.

4. У залежності від симетрії механічного навантаження і симетрії кристалу деформація в ньому (яка теж є симетричним тенором другого рангу $x_{kl} = x_{lk}$) також класифікується на одновимірну, двовимірну та тривимірну. Двовимірні напруження та деформації розтягування-стиску необхідно враховувати у сучасній планарній мікроелектронній технології.

5. Із закону Гука, що стверджує лінійну пропорціональність деформації і механічного напруження, випливають два дуже важливих для твердих тіл тензори: тензор пружної жорсткості c_{mnkp} (названий також модулем Юнга) і обернений до нього тензор пружної піддатливості s_{mnkp}. Обидва вони – симетричні матеріальні тензори четвертого рангу. Важливий для деяких застосувань твердих тіл окремий випадок об'ємної стискальності <s> та

об’ємного модуля визначаються саме через компоненти тензорів пружної жорсткості або піддатливості.

6. Поширення одномірних, поверхневих та об’ємних пружних хвиль у твердих тілах, а також резонансні властивості твердих стрижнів, балок, мембран, тощо – теж описуються за допомогою тензора пружної жорсткості. Збуджені електричним методом пружні хвилі широко використовуються у сучасних акустоелектронних, акустооптичних, мікрохвильових та інших пристроях мікроелектроніки.

7. Теплові властивості, що обумовлені *внутрішньою енергією руху* молекул, атомів і електронів, характеризуються теплоємністю, тепловим розширенням, теплопровідністю. *Потенціальною енергією* називається частина енергії механічної системи або тіла, що залежить від положення часток системи або тіла *в зовнішньому силовому полі*. В твердих тілах джерелом потенціальної енергії є *кулонівські сили*, що виникають в електричних полях і викликають притяганні різнойменних зарядів і відштовхування однойменних. *Кінетична енергія*, або енергія руху, у твердих тілах зумовлена тим, що атоми безупинно роблять коливання в результаті теплового збудження.

8. Термодинамічна функція, називана *ентальпією* (*тепломісткістю*), характеризує стан системи або матеріалу. Ентальпія–тепломісткість зростає в міру збільшення температури. *Ентропія* є мірою внутрішнього безпорядку (хаотичності) системи. *Вільна енергією Гельмгольца* мінімальна для рівноважного стану системи, зміни в якій відбуваються при постійних об’ємі і температурі. *Вільна енергія Гіббса* характеризує рівновагу системи, зміни в якій відбуваються при постійних об’ємі і температурі.

9. *Коефіцієнт термічного розширення* характеризує особливості внутрішніх зв'язків атомів, іонів або молекул, у тому числі і величину енергії цих зв'язків. Ця енергія значною мірою визначається таким фундаментальним параметром кристала, як його температура плавлення. У кристалах кубічної симетрії, до яких відноситься більшість металів і багато напівпровідників, теплове розширення *ізотропне,* але більшість кристалів діелектриків (піроелектрики і п’єзоелектрики) є суттєво анізотропними кристалами і у них теплове розширення анізотропне.

10. *Теплоємність* – це здатність накопичувати теплову енергію в матеріалі при його нагріванні. Чисельно питома теплоємність дорівнює енергії, яку потрібно ввести в одиницю об'єму матеріалу, щоб нагріти його на один градус.

Теплоємність залежить від температури: поблизу нуля Кельвіна вона мала, потім зростає як T^3, а в нормальному діапазоні температур слабо змінюється з ростом температури. Будь-які скачки теплоємності пов'язані зі структурною перебудовою тіл,

11. Розглядаються кілька теорій граткової теплоємності твердого тіла:

Закон сталості теплоємності (закон Дюлонга-Пті) – виведений із класичних представлень і з певною точністю справедливий лише для нормальних і підвищених температур. *Квантова теорія теплоємності Ейнштейна* – перша вдала спроба застосування квантових законів до опису низькотемпературної теплоємності. *Квантова теорія теплоємності Дебая*, що заснована на моделі коливань континуума і більше погоджується з експериментами за низьких температур, ніж теорія Ейнштейна. *Динамічна теорія кристалічної решітки Борна* – найбільш досконала спроба описати динаміку кристалічної решітка, що включає теорію теплоємності.

12. Теплоємність залежить від руху атомів, а атоми в кристалі не ізольовані друг від друга. Тому кожен атом не коливається незалежно, але рухається разом із сусідніми атомами, так що у кристалі біжать хвилі коливань. При цьому кожна хвиля з визначеним хвильовим вектором k має і визначену частоту ω. Тому всю хвилю можна розглядати як осцилятор, що коливається з частотою $\omega(k)$. Осцилятор з частотою $\omega_j(k)$ – елементарна форма руху атомів у кристалі, тобто *структурна одиниця коливального руху атомів кристала*. І хоча рух кожного осцилятору елементарний, тобто нерозкладний, у ньому беруть участь всі атоми твердого тіла. Кожен осцилятор рухається, в принципі, незалежно від інших. Тому енергія коливального руху атомів є сумою енергій окремих осциляторів. *Таким чином, енергія взаємодіючих один з одним атомів (молекул, іонів) виявляється рівній сумі енергій невзаємодіючих один з одним осциляторів.*

13. Значення енергії осцилятору, якщо залишатися на позиціях класичної механіки, може бути яким завгодно: чим більше амплітуда коливання, тим більше і енергія: $U = ½\ m\omega^2x^2$, де m – маса осцилятору, ω – його частота. У квантовій механіці енергія осцилятору повинна приймати тільки дискретні значення: $U = \hbar\omega(n + ½)$, $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$ Квантові властивості осцилятора потрібно враховувати тільки для *мікроскопічних об'єктів*, оскільки при вивченні руху макроскопічних тіл враховувати дискретність рівнів енергії не потрібно: дозволені рівні енергії розташовані настільки близько друг до друга, що їх дискретністю можна попросту зневажити.

14. У газі класичних часток середня енергія кожної частки дорівнює $\frac{1}{2}k_BT$, де T – температура газу і k_B – постійна Больцмана. Тверде тіло представляється як «судина для газу осциляторів». Але енергія осцилятора дорівнює сумі кінетичної енергії і потенційної. У середньому вони рівні один одному. Середня енергія кожного осцилятора, за законами класичної фізики, дорівнює k_BT. Це дає можливість визначити, коли можна користуватися формулами класичної механіки, а коли необхідно залучати квантову. Для цього треба порівняти відстань між енергетичними рівнями осцилятора $\hbar\omega$ з енергією k_BT. При будь-якій температурі найдуться осцилятори, для яких $\hbar\omega < k_BT$ і до яких, отже, застосовна класична механіка. Однак за умови $k_BT >> \hbar\omega$ класична механіка застосовна до всіх осциляторів і її можна застосовувати до високотемпературного дослідження властивостей твердого тіла.

15. Фізичну величину $\hbar\omega_D$ називають енергією Дебая. Вона порівнюється з тепловою енергією k_BT при деякій температурі, називаною температурою Дебая, що позначають як θ_D. Таким чином, $\hbar\omega_D = k_B\theta_D$, відкіля випливає: $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$. Таким чином, для даного кристала характерна як дебаївська частота пружних коливань $\omega_D = 2\pi\nu_D$, так і характерна для того ж кристала температура Дебая θ_D, що пов'язані один з одним через фундаментальні константи – постійну Планка $\hbar$ і постійну Больцмана k_B. Тому теоретики часто оцінюють температуру в одиницях «частоти», а частоту – «температурою».

16. Для більшості твердих тіл температура Дебая не перевищує «нормальну» температуру, тобто $\theta_D < 300$ К (зазвичай θ_D менше кімнатної температури). Тому майже усі тверді тіла в нормальних умовах (20^0 С) не виявляють квантових особливостей. Однак спостерігаються важливі для практики виключення (алмаз, оксид берилію, оксид магнію й ін.), для яких температура Дебая аномально висока (більш ніж 1000 К). Такі кристали, навіть будучи діелектриками, мають дуже високу теплопровідність у нормальних умовах і тому важливі для застосування в електронній техніці. У разі низьких температур головний внесок у коливальну енергію кристала вносять довгі *акустичні хвилі.* Енергія відповідних їм осциляторів мала, і тому вони легко збуджуються. Короткі акустичні хвилі й *оптичні хвилі* практично не збуджуються в умовах низьких температур: на їх порушення, коли температура $T < \theta_D$ не вистачає теплової енергії.

17. *Теплопровідність* – це перенос теплоти структурними частинками речовини (молекулами, атомами, електронами) у процесі їхнього теплового

руху. Теплота поширюється від більш нагрітої частини речовини до менш нагрітої частини. Теплообмін може відбуватися в будь-яких тілах з неоднорідним розподілом температур, але механізм переносу теплоти буде залежати від агрегатного стану речовини. Теплопровідність визначає здатність передати теплову енергію через матеріал. Ця важлива характеристика характеризується коефіцієнтом теплопровідності λ. Чисельно він дорівнює потоку теплоти, що проходить через грань куба одиничної площі у разі перепаду температури на його гранях 1° С. Найкраще передають тепло метали: для срібла λ = 420 Вт/(м·К), для 400 Вт/(м·К), для алюмінію 200 Вт/(м·К), для сталі приблизно 20 Вт/(м·К).

3. Квазічастинки у твердих тілах

Тверде тіло характеризують пружність, міцність і твердість, що, здавалось би, виключає можливість внутрішнього руху. Тим не менш, у кристалах існують різні типи руху частинок. По-перше, у кристалах можливий рух дефектів структури – атомів у міжвузлях, вакансій та дислокацій (див. розділ 1.2). У місцях дефектів енергія кристала підвищена, і тому дефекти можуть дуже *повільно рухатися*, щоб створити енергетично більш вигідну конфігурацію. По друге, ще одним з видів руху атомів або іонів у твердих тілах є *дифузія*. Механізм її полягає в тому, що в результаті термічних флуктуацій кінетична енергія деяких частинок може виявитися настільки великою, щоб перевищить потенціальний бар'єр, який відокремлює одну кристалічну позицію від іншої, і тоді частинка перескакує у сусіднє положення рівноваги. У більшості кристалів імовірність такого процесу за температури 300 К мала, але вона значно зростає з наближенням до температури плавлення кристалу. Згідно з цими уявленнями дифузія може бути другим прикладом *класичного руху атомів* у твердих тілах.

По-третє, у твердих тілах рухаються *електрони,* і саме їх рух, що існує завдяки різноманітним взаємодіям між частинками, визначає електричні і магнітні властивості речовини. Порівняно зі швидкістю електронів швидкість руху атомів або іонів у твердому тілі дуже мала, і тому під час розглядання руху електронів іони вважають нерухомими (*адіабатичне наближення*). Точність цього наближення визначається параметром $(m/M)^{1/2}$ – відношенням маси електрона m до маси іона M.

На цьому можливості рухів у твердих тілах не обмежуються. Для пояснення особливостей твердих тіл необхідно уявити, що в них «сховані» інші стани, які нагадують за властивостями різні відомі агрегатні стани речовини, а саме: *газ* квазічастинок (коливання атомів), квантову *рідину* (електрони у металі) і навіть електронно-діркову *плазму* (у напівпровідниках). *Квазічастинки* – це *колективні рухи* багатьох частинок твердого тіла, наприклад, коливання атомів кристалічної ґратки. Хоча у кожному коливанні беруть участь багато атомів, цей рух усе ж таки має атомний масштаб, оскільки середня енергія кожного коливання (фонона) приблизно дорівнює k_BT. Інший приклад колективного руху – електронне збудження атома або молекули, наприклад, за рахунок поглинання кванта

світла. Воно не локалізується у певній комірці кристала, але рухається з комірки в комірку у вигляді *екситону*. Середня енергія екситону того ж порядку, що й енергія збудженого стану окремого атома.

Є явища, у яких беруть участь багато квазічастинок. За магнітний момент феромагнетиків відповідають *магнони* – кванти коливання атомних спінів. Перенесення електричного заряду реалізується здебільшого електронами, а теплоту переносять і фонони, і електрони, і магнони.

Відповідно до класичних законів середня енергія теплового руху частинки дорівнює k_BT і тому внутрішня теплова енергія тіла дорівнює $E \sim Nk_BT$, де N – кількість частинок у тілі. Однак зі зниженням температури проста *лінійна* залежність енергії від температури $E(T)$ порушується, оскільки внутрішня енергія твердого тіла наближається до нуля значно швидше, ніж за лінійним законом. Цей факт пояснюється *дискретним* (квантовим) характером енергетичного спектра твердих тіл. Річ у тім, що зі зниженням температури окремі колективні рухи атомів або іонів (квазічастинки) «виморожуються». Це відбувається за температури Дебая (100…300) К, але для деяких кристалів нелінійність у залежності $E(T)$ спостерігається і за вищих температур. Чим більша різниця енергій між рівнями, тим за більш високої температури «вимерзає» відповідний рух. Через це квантові рухи у твердих тілах можуть спостерігатися за різних температур.

Крім електронів, магнонів і фононів у твердих діелектриках можуть бути збуджені та поширюватись кванти електромагнітного полю – фотони.

3.1. Особливості статистики квазічастинок

Фундаментальним законом статистичної фізики є *розподіл Гіббса*, що визначає вірогідність даного мікроскопічного стану системи, яка складається з великої кількості частинок з певними значеннями координат і імпульсів. У разі великої кількості невзаємодіючих частинок, що рухаються за законами *класичної механіки*, статистичний метод опису фізичної системи – це статистика Максвелла – Больцмана.

У *квантових системах* розподіл виражається як функція енергії, кратності виродження і кількості частинок системи. Для частинок, кількість яких у будь-якому стані необмежена, окремий випадок статистики – це розподіл Бозе – Ейнштейна (відповідно, такі частинки називаються ***бозонами***). Якщо частинки підлягають принципу Паулі (тобто у певному

стані може перебувати лише одна частинка), то справедливим є розподіл Фермі – Дірака, а частинки називаються ***ферміонами***. Для макроскопічних систем, що перебувають у *термодинамічній рівновазі за даної температури*, вимірювані значення енергії та інших фізичних величин практично повністю збігаються з їх середніми статистичними, визначеними за допомогою відповідних статистик.

В квантовій статистиці розподіли для ферміонів і бозонів мають різний вигляд і різні властивості. Проте за високої температури, коли ймовірність знайти частинку в будь-якому стані набагато менша за одиницю, як розподіл Фермі-Дірака так і розподіл Бозе-Ейнштейна переходять у класичний розподіл Больцмана.

Розподіл Максвелла-Больцмана визначає ймовірність n_k того, що частинка перебуває у стані з енергією E_k згідно з розподілом Больцмана, що визначається формулою:

$$n_k = e^{(\mu - E_k)/k_B T}$$

де μ – хімічний потенціал, T – температура, k_B – стала Больцмана, що показує зв'язок температури з енергією і дорівнює відношенню універсальної газової сталої R до числа Авогадро N_A: $k_B = R/N_A = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. Хімічний потенціал – це енергія, яку потрібно надати частинці, щоб помістити її в термодинамічну систему таким чином, щоб вона перебувала у тепловій рівновазі з іншими частинками. Хімічний потенціал задається формулою $\mu = (E - TS + PdV)/N$, де E – повна енергія системи, P – тиск, V – об'єм, S – ентропія, N – кількість частинок у системі.

Розподіл Больцмана справедливий тільки у тих випадках, коли $n_k << 1$. Ця умова реалізується за високих температур.

У класичній статистиці частинка ідеального газу має лише кінетичну енергію. Число частинок $dn_{\mathbf{p}}$ з імпульсами у проміжку ($\mathbf{p}$, $\mathbf{p}+d\mathbf{p}$) визначається формулою:

$$dn_{\mathbf{p}} = \frac{N}{V(2\pi m k_B T)^{3/2}} e^{-p^2/2mk_B T} dp_x dp_y dp_z, \qquad (3.1)$$

де m – маса частинки, V – об'єм і N – кількість частинок у системі. У випадку, коли дана формула виражена через швидкості руху, а не через імпульси, вона носить назву розподілу Максвелла

$$dn_{\mathbf{v}} = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} dv_x dv_y dv_z \qquad (3.2)$$

На рис. 3.1, *а* показано розподіл частинок за швидкостями згідно статистиці Максвелла-Больцмана; пунктирна крива відповідає більш високій температурі.

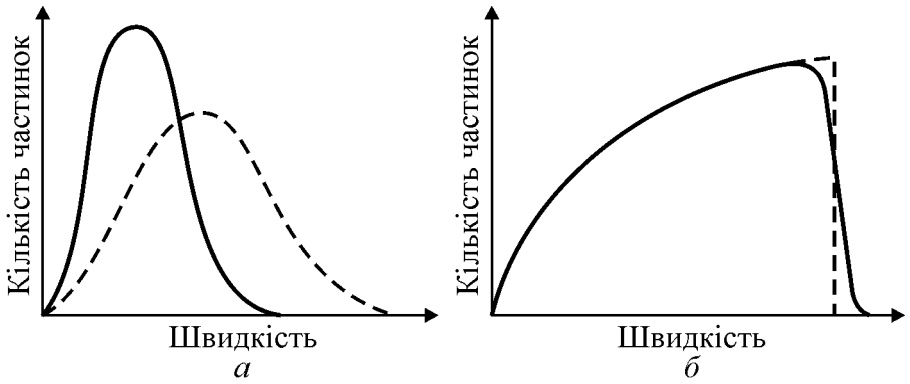


Рис. 3.1. Порівняння класичного (*а*) і квантового (*б*) розподілу частинок за швидкостями:
а – розподіл молекул газу згідно зі статистикою Максвелла–Больцмана;
б – квантовий розподіл Фермі–Дірака для електронного газу у металі

У випадку, коли частинки ідеального газу перебувають *у зовнішньому полі* з потенціалом $U(\mathbf{r})$, це збільшує їх енергію. В такому разі розподіл Больцмана визначає залежну від координати $\mathbf{r}$ густину частинок:

$$n(\mathbf{r}) = n_0 e^{-U(\mathbf{r})/k_B T}. \qquad (3.3)$$

Аналогічні формули справедливі для розподілу густини носіїв заряду (електронів чи дірок) у електричному полі у напівпровідниках.

Квантова статистика досліджує системи, що складаються з великої кількості частинок, які підпорядковуються законам квантової механіки. Основна задача квантової статистики полягає у знаходженні функції розподілу частинок системи за тими чи іншими параметрами – координатами, імпульсами, енергіями і т. д., а також у розрахунку середніх значень цих параметрів, що характеризують макроскопічний стан всієї системи частинок. Ця система називається *виродженою*, якщо її властивості істотно відрізняються класичних систем. Поведінка як бозе-газу квазічастинок, так і фермі-газу квазічастинок відрізняється від поведінки класичного газу, вони є виродженими газами.

Виродження газу квазічастинок стає істотним у разі досить *низьких температур* (фонони) і *великих густинах* (електрони у металах). Температурою виродження $T_в$ називається температура, нижче якої

проявляються квантові властивості. Якщо $T >> T_в$, то поведінка системи частинок описується класично.

В основу квантової статистики покладено *принцип тотожності*, або принцип нерозрізненості мікрочастинок: всі однакові частинки (наприклад, всі електрони в металі) принципово не відрізняються одна від одної. Для ферміонів справедливий також *принцип Паулі*: у кожному квантовому стані може перебувати тільки одна частинка.

Уводиться повна статистична функцію розподілу $N(E)dE$, що відображає кількість частинок з енергією від E до $E + dE$ в системі. Ця функція подається у вигляді добутку кількості станів $g(E)\mathrm{d}E$, що припадають на інтервал енергії dE, на функцію розподілу $f(E)$:

$$N(E)dE = f(E)\, g(E)dE. \qquad (3.4)$$

Функція розподілу $f(E)$ визначає ймовірність заповнення частинками станів, що припадають на інтервал енергії dE, тобто середнє число частинок, що знаходяться в даному стані:

$$f(E) = <N(E)>.$$

Щоб знайти *повну* функцію розподілу, необхідно розрахувати функції $g(E)dE$ і $f(E)$. Залежно від симетрії хвильової функції всі елементарні частинки діляться на два класи:

- частинки з півцілим спіном – ферміони;
- частинки з цілим спіном – бозони.

Ферміони і бозони відрізняються між собою поведінкою стосовно мікростанів: у кожній комірці (в кожному квантовому стані) не може бути більше одного ферміону з даним набором квантових чисел або двох частинок з антипаралельними спінами, але кількість бозонів у комірці може бути довільною.

Статистика Фермі – Дірака для ідеального газу із ферміонів (фермі-газу) за станами з різною енергією описується функцією розподілу:

$$f(E) = \{\exp[(E - \mu)/k_B T] + 1\}^{-1} \qquad (3.5)$$

Цей вираз називається функцією розподілу Фермі – Дірака. Хімічний потенціал μ визначає зміну внутрішньої енергії системи при додаванні до неї однієї частинки за умови, що всі інші величини, від яких залежить внутрішня енергія, фіксовані.

Величина $f(E)$ дорівнює середньому числу $<N(E)>$ ферміонів, що знаходяться у стані з енергією E_i. Тому $<N(E)> = \{\exp[(E - \mu)/k_B T] + 1\}^{-1}$.

Оскільки ймовірність повинна бути додатним числом, значення хімічного потенціалу завжди менше за енергію основного стану квазічастинок.

В основному стані ферміони займають якомога нижчі енергетичні рівні. Накладення принципу Паулі призводить до того, що за нульової температури, коли реалізується основний стан, усі найнижчі одноферміонні рівні зайняті.

Найвищий зайнятий у такому стані рівень називається *рівнем Фермі*, а функція розподілу має вигляд сходинки, рис. 3.1, *б*. У разі збільшення температури існує певна ймовірність того, що ферміони системи матимуть енергію, вищу за енергію рівня Фермі. Завдяки цьому існує відмінна від нуля ймовірність того, що рівень із енергією, нижчою за енергію рівня Фермі, стане вільним. За дуже високих температур розподіл Фермі-Дірака переходить у класичний розподіл Максвела-Больцмана

Статистика Бозе – Ейнштейна описує ідеальний газ із бозонів (бозе-газ квазічастинок). Квантові частинки бозони відрізняються від частинок класичної фізики тим, що їх принципово неможливо розрізнити (принцип нерозрізнюваності частинок). Крім того, хвильова функція бозонів завжди симетрична відносно перестановок частинок. Розподіл бозонів за енергіями випливає із канонічного розподілу Гіббса (із змінною кількістю частинок) за умови, що кількість тотожних бозонів у даному квантовому стані може бути довільною:

$$<N(E)> = f(E) = \{\exp[(E - \mu)/k_B T] - 1\}^{-1}. \qquad (3.6)$$

Цей розподіл називається розподілом Бозе-Ейнштейна, який визначає ймовірність того, що в квантово-механічній багаточастинковій системі існує бозон у одночастинковому квантовому стані.

Застосування статистики Бозе-Ейнштейна дозволило пояснити температурну залежність теплоємності твердого тіла при низьких температурах (див. розділ 2.7, температура Дебая).

Одним із наслідків квантової статистики Бозе-Ейнштейна є можливість існування у тривимірних системах в умовах низьких температур особливої фази речовини, що складається з бозонів – *Бозе-конденсату*.

Значення хімічного потенціалу μ знаходиться з умови, що сума всіх $\sum <N(E)>$ $<N(E)>$ дорівнює повному числу N частинок у системі:

$$\sum <N(E)> = N$$

Якщо exp $[(E - \mu)/k_BT] >> 1$, то як розподіл Бозе-Ейнштейна, так і розподіл Фермі-Дірака переходять у класичний розподіл Максвелла-Больцмана:

$$<N(E)> = A \exp(-E/k_BT),$$

де $A = \exp(\mu/k_BT)$

Таким чином, за великих температур обидва «квантові» гази квазічастинок поводять себе так, як класичний ідеальний газ.

Із статистики бозонів випливає, що бозони схильні до колективізації – збиратися (сконденсуватися) в одному стані. Саме ця властивість бозонів є основою квантових генераторів світла (лазерів), а також причиною таких явищ, як надтекучість і надпровідність. Статистиці Бозе-Ейнштейна підкоряється і електромагнітне випромінювання, яке перебуває в тепловій рівновазі з тілом. Тому застосування цієї статистики пояснює спектр випромінювання абсолютно чорного тіла. Кванти світла – фотони – один з прикладів бозе-частинок.

3.2. Фотони

Створюючи теорію зовнішнього фотоефекта, Ейнштейн показав, що світло не тільки випромінюється і поглинається квантами, але й поширюється як потік особливих частинок (фотонів), що несуть у собі *дискретну* порцію енергії, яка дорівнює $h\nu$, де ν – частота світла. На основі квантових уявлень про світло Ейнштейн пояснив не тільки фотоефект, але й інші фізичні явища, що не піддавалися вивченню з погляду хвильової (електромагнітної) теорії світла.

Подвійність природи світла було доведено значно раніше, ніж відкрито хвильові властивості електрона. Перші припущення про дискретну структуру світла були сформульовані не тільки тому, що це відповідало експериментальним фактам, але й тому, що протягом декількох століть серед фізиків точилася дискусія між прихильниками корпускулярної теорії світла і прихильниками хвильової теорії світла. Зрештою, за допомогою хвильової теорії, вдалося пояснити як прямолінійне поширення світла, так і закони його переломлення і відбиття. На користь хвильової теорії свідчили також експерименти з інтерференції і дифракції. Після створення теорії електромагнетизму будь-які сумніви про хвильову природу світла відпали.

Однак єдиним можливим поясненням законів *випромінювання* абсолютно чорного тіла (як і фотоефекту) було визнання саме *корпускулярни*х (дискретних) властивостей світлових хвиль – фотонів, незвичайних частинок, що не мають маси спокою. Можна показати, що й закон Кулона – порівняно повільне зниження електричної взаємодії з відстанню – завдячує саме нульовій масі спокою фотона. Відомо, що електростатична (кулонівська) взаємодія заряджених частинок спричиняє досить великі сили (порівняно з гравітаційною взаємодією).

Розглянемо взаємодію між двома зарядженими частинками q_1 і q_2. Якщо другу частинку вилучити «на нескінченність», то перша частинка створює навколо себе електричне поле, потенціал якого φ пропорційний q_1/r. Якщо наблизити вилучену частинку із зарядом q_2 до відстані r, то на неї буде діяти сила, пропорційна q_1q_2/r^2 і напрямлена від q_1 – якщо електричні заряди одного знака, або до q_1 – якщо заряди різних знаків.

У теорію електрики вводиться поняття «потенціал». На існування електричного поля (градієнту потенціалу) вказує той факт, що точка, у якій

міститься електричний заряд, має якусь особливість. Для фундаментального пояснення взаємодій електричних зарядів можна покласти, що поняття «поле» введено для того, щоб уникнути уявлення про «далекодію» (тобто миттєву дію на сил відстані), що не відповідає дійсності, тому що суперечить теорії відносності.

Формула для сили Кулона $F = q_1q_2/(4\pi\varepsilon_0 r^2)$, де $4\pi\varepsilon_0$ – коефіцієнт, що узгоджує розмірності величин у системі СІ, відповідає саме тому факту, що швидкість світла c – це максимальна швидкість, з якою може бути переданий будь-який сигнал. Якби сила залежала просто від відстані між зарядженими частинками, то зсув однієї з частинок (у цьому випадку заряду q_2) мав був би «миттєво» вплинути на стан іншої частинки (q_1). Однак це суперечить фундаментальному принципу теорії відносності – кінцевій швидкості поширення сигналу.

Таким чином, можна стверджувати, що поняття «електромагнітне поле», зокрема, необхідне для і того, щоб не вступити в суперечність з теорією відносності. Відповідно уявлення про поле як про силу (що діє на заряджену частинку, яка перебуває в певній точці простору) відповідає напруженості електричного поля в цій точці. Якщо один із зарядів, що створюють поле, переміститься, то й поле поблизу нього зміниться, і від нього побіжить хвиля збурення, яка тільки через час r/c досягне другого заряду. Таким чином, електромагнітне поле забезпечує *близькодію*, яка й спостерігається в природі.

У класичній фізиці заряджені частинки взаємодіють за схемою:

$$\textit{частинка} \rightarrow \textit{електромагнітне поле} \rightarrow \textit{частинка}.$$

Відповідна квантова схема така:

$$\textit{частинка} \rightarrow \textit{фотон} \rightarrow \textit{частинка}.$$

Тобто заряджена частинка під час свого переміщення народжує фотон, який поглинається іншою частинкою, що й обумовлює силу взаємодії частинок.

Цікаво також відзначити, що закон Кулона (який стверджує, що сила взаємодії зарядів обернено пропорційна квадрату відстані між зарядженими частинками) є наслідком того факту, що маса фотона дорівнює нулю. І саме тому, що маса спокою фотона нульова ($m_\gamma = 0$), його швидкість дорівнює швидкості світла.

Фотон – електромагнітна хвиля – демонструє дуалізм, так само, як і електрон демонструє дуалізм, виявляючи деколи властивості частинки. Характеристикою корпускулярних властивостей об’єкта є *імпульс,* а хвильових властивостей – *хвильовий вектор*. Вони пов’язані

співвідношенням де Бройля: $p = \hbar k$, причому це співвідношення можна читати і праворуч: $\hbar k = p$.

Корпускулярні властивості електромагнітної хвилі виявляються, наприклад, у тому, що хвиля з частотою ω не може мати енергію, меншу ніж $\hbar\omega$ (навпаки, згідно з класичним уявленням енергія хвилі пропорційна квадрату її амплітуди і може бути як завгодно мала).

Спін фотона – *цілий*, він дорівнює одиниці, тому фотон (на відміну від електрона) належить до бозе-частинок (бозонів). Треба зазначити, що фотон може перебувати тільки в двох спінових станах: +1 і –1. Два спінові стани фотона означають відповідно *праву і ліву колові поляризації хвилі*; цей факт є важливим для розуміння електрооптичних та магнітооптичних ефектів.

Особливість фотона полягає в тому, що його маса дорівнює нулю, а його швидкість дорівнює c – швидкості світла у вакуумі. Енергія ж фотона тим більша, чим більший його імпульс p, тобто чим менша довжина електромагнітної хвилі λ, оскільки імпульс $p = \hbar k = 2\pi\hbar/\lambda$.

Закон дисперсії для фотона, тобто зв'язок між його енергією й імпульсом, виражається простою формулою

$$E = cp.$$

У розділі 2 на рис. 2.17, *а* цей закон дисперсії було подано в іншому вигляді – як лінійну залежність колової частоти $\omega = E/\hbar$ від хвилевого числа $k = p/\hbar$. Саме *лінійна* залежність E (p) із погляду класичної фізики фундаментально відрізняє фотон від частинки із масою спокою m (для якої закон дисперсії, зазвичай, квадратичний $E = p^2/2m$).

Однак з релятивістської формули для енергії $E^2 = c^2p^2 + m^2c^4$ випливає, що в разі *великих імпульсів* (тобто, коли $p >> mc$) для будь-якої квазічастинки енергія $E \approx cp$. Тому й фотон схожий на частинку, але тільки не на звичайну – «повільну» частинку, а на релятивістську. Варто зазначити, що в деяких застосовуваних у техніці надвисоких частот використовують електромагнітні системи, які *сповільнюють хвилю,* наприклад, хвилеводи. Для них мікрохвильовий фотон дійсно підкоряється загальному закону дисперсії: $\hbar^2\omega^2 = E + c^2p^2$, де E – енергія спокою фотона – обернено пропорційна квадрату радіуса хвилеводу R (якщо хвилевід коловий). Це дозволяє ввести поняття «важкої маси фотона» $m^* = \beta\hbar^2/R^2c^2$, що є додатковим свідченням корпускулярних властивостей фотона.

Коли фотони проникають у прозорий кристал (діелектрик), їх швидкість скорочується пропорційно коефіцієнту заломлення n діелектрика:

$\upsilon = c/n$ (це еквівалентно відповідному скороченню довжини світлової хвилі у кристалі). На оптичних частотах (близько 10^{15} Гц) фотони, під час поширення у діелектрику, збуджують його валентні електрони. На частотах нижчих за оптичні ($\nu < 10^{13}$ Гц) фотони збуджують оптичні *фонони* і можуть переходити у змішані фотон-фононні стани (поляритони).

3.3. Фонони

Коливання кристалічної ґратки – *фонони* – були названі так по аналогії з фотонами. На відміну від електронів і ядер атомів фонони не є реальними частинками, а лише *квазічастинками* («як би частинками») – зручними об'єктами, застосованими для опису багатьох електричних, магнітних, теплових, оптичних і механічних властивостей кристала. Сам кристал у цьому випадку може розглядатися як середовище для поширення, взаємодії і перетворення «газу квазічастинок» і частинок.

Далі розглядаються елементи ***динамічної теорії Борна,*** що до теперішнього часу є основою фізики кристалічного стану. Теорія Борна, як і викладені у розділі 2.7 теорії Ейнштейна і Дебая, також описує температурну залежність теплоємності за низьких температур як кубічний закон ($C \sim T^3$). Але, крім того, саме ця теорія дає можливість зв’язати теплові коливання решітки (фонони) не тільки з тепловими властивостями кристалів, але й з важливими для електроніки *електричними властивостями* кристалів – електропровідністю, електричною поляризацією, втратами енергії і електричним пробоєм; магнітними властивостями феромагнітних кристалів, а також спроможна пояснити фазові переходи у кристалах, тощо. Тому різні аспекти динамічної теорії Борна обговорюються у багатьох розділах цього підручника.

Далі у гранично спрощеному вигляді подаються лише основні ідеї теорії Борна, що описує коливання кристалічної решітки (фонони).

На рис. 3.2 розглядається вже не одиночний осцилятор, як то було у розділі 2 (рис. 2.16), але модель «одновимірного» одноатомного кристала – у вигляді лінійного ланцюжка зв'язаних атомів, що знаходяться у рівновазі під дією сил притягання і відштовхування. Вважається, що потенціальний рельєф для положення кожного з атомів описується параболічною потенціальною ямою, а коливання атомів – моделлю гармонійного осцилятора (розділ 2.4).

Припустимо спочатку, що маси атомів або молекул в одномірному ланцюжку на рис. 3.2, *а* однакові і частинки не заряджені (це гомеополярний або молекулярний кристал). Вважаємо для простоти, що пружні зсуви атомів можливі тільки *уздовж* ланцюжка і враховуємо взаємодії тільки між *найближчими сусідніми атомами.*

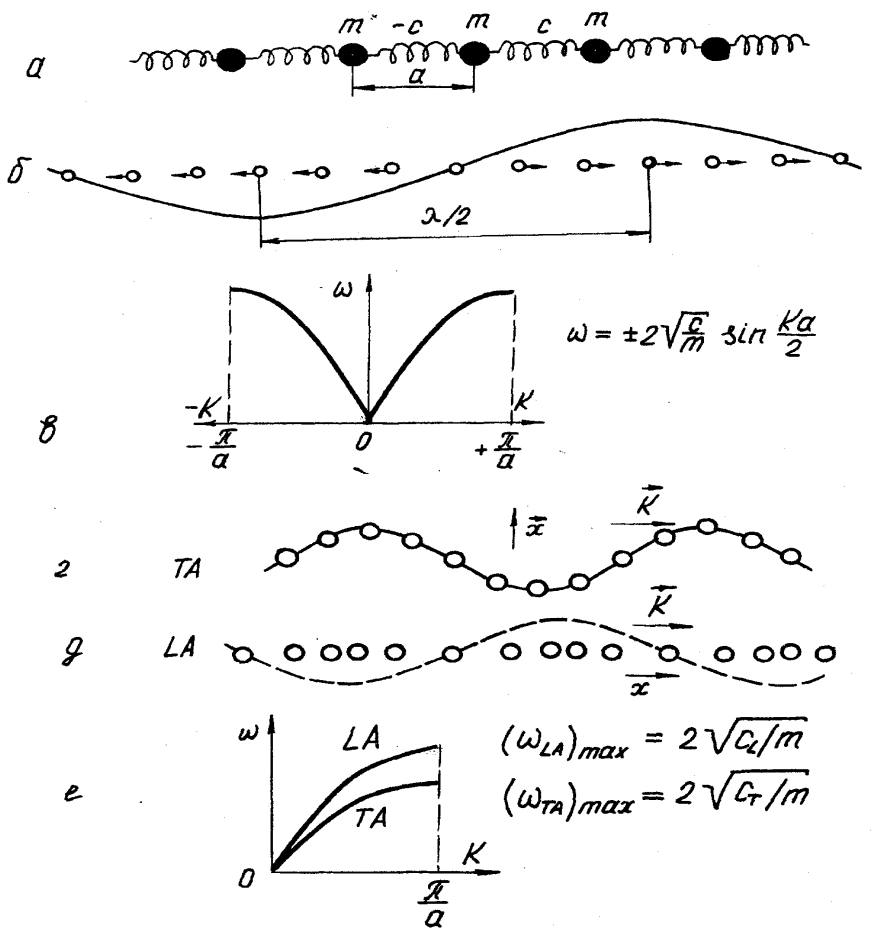


Рис. 3.2. Акустичні хвилі в одновимірному атомному кристалі: *а* – ланцюжок пружно зв'язаних атомів; *б* – поздовжня хвиля в ланцюжку атомів; *в* – закон дисперсії хвилі в першій зоні Бріллюена; *г* – поперечна акустична хвиля *TA* в одновимірній моделі; *д* – поздовжня акустична хвиля *LA* в одновимірній моделі; *е* – закон дисперсії акустичних фононів у першій зоні Бріллюена у разі додатних значень *k*.

На відміну від раніше розглянутого у розділі 2 (рис. 2.16) осцилятора з «нерухомою опорою», у даній моделі (рис. 3.2, *а*) зсув x кожного з атомів викликає зсув найближчих сусідніх атомів, так що по всьому одномірному ланцюжку буде поширюватися *хвиля пружних зсувів* (рис. 3.2, *б)*. Цей просторово-періодичний процес можна описати вираженням:

$$x = x_0 \exp\,[i(\omega t - kx)],$$

де $\omega = 2\pi/T$ – кругова частота коливань з періодом T і $k = 2\pi/\lambda$ – модуль хвильового вектора (див. розділ 2, рис. 2.17, ліворуч).

Фазова швидкість цього хвильового процесу $x = x_0\cos(\omega t - kx)$ визначається співвідношенням:

$$\upsilon_{ф} = \lambda/T = \omega/k,$$

а *групова швидкість*, що характеризує просторове поширення *енергії* хвилі:

$$\upsilon_{гр} = d\omega/dk.$$

Відмінною рисою пружних хвиль у дискретному ланцюжку пружно пов'язаних атомів є то, що $x = Na$, де N – номер атома в ланцюжку й a – параметр кристалічної ґратки. Отже, у розглянутому ланцюжку атомів не можуть поширюватися хвилі з довжиною, меншою ніж $2a$. Для розглянутої моделі *дисперсійне співвідношення*, що описує зв'язок частоти ω і хвильового числа k (інакше – зв'язок енергії пружних коливань $\hbar\omega$ із квазіімпульсом $\hbar k$), таке:

$$\omega = \pm 2\sqrt{\frac{c}{m}} \sin\frac{ka}{2}.$$

Залежність $\omega(k)$ в інтервалі хвильових чисел $\pi/a \le k \le +\pi/a$ показана на рис. 3.2, *в*. Додатному значенню k відповідають хвилі, що поширюються у додатному напрямку осі x (рис. 3.2, *б)*, а від'ємному k – у від'ємному напрямку цієї осі. Обмеження у просторі хвильового вектора інтервалом $(-\pi/a \ \ldots \ +\pi/a)$ обумовлено дискретністю коливальної системи (у ній не може бути хвиль з довжиною $\lambda < 2a$). Цей інтервал значень хвильового вектора відповідає *першій зоні Бріллюена* оберненої решітки кристалу.

Якщо зсуви перпендикулярні до напрямку поширення хвилі, тобто $x \perp k$ (рис. 3.2, *г*), то хвилі називаються *поперечними*. Поперечні хвилі характеризуються таким же законом дисперсії, як і поздовжні, але їх частота нижча, тому що у разі вигину кристалу його жорсткість менше у порівнянні з його розтяганням.

Максимальні частоти подовжньої і поперечної хвиль знаходяться на границі зони Бріллюена: $\omega_L = (c_{\parallel}/m)^{1/2}$ і $\omega_T = (c_{\perp}/m)^{1/2}$, де $c_{\parallel}$ і $c_{\perp}$ – пружності стосовно розтягання і вигину, відповідно. Ці частоти для більшості кристалів близькі до значення $10^{13}\ldots10^{14}$ Гц, тобто знаходяться у діапазоні інфрачервоних хвиль електромагнітного спектру. Гранична частота пружних коливань атомів у кристалі називається *дебаївською частотою*.

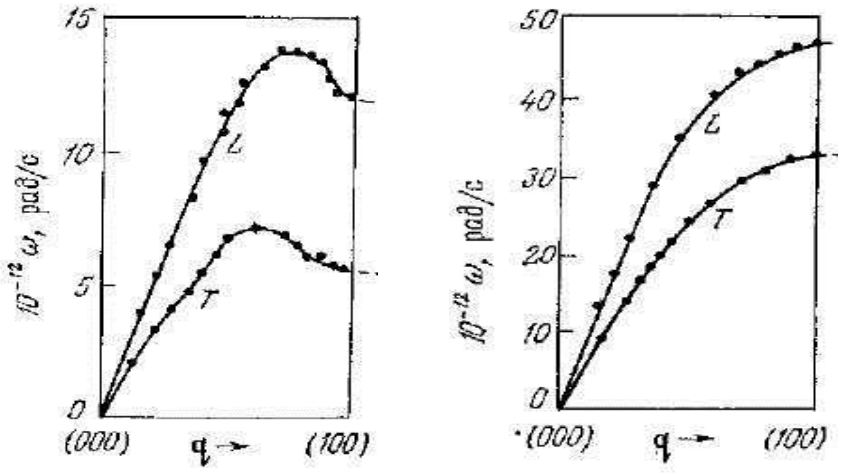
У разі малих хвилевих чисел, коли $k \to 0$ ($\lambda \to \infty$, тобто у наближенні *довгих хвиль*), поблизу центра зони Бріллюена значення $\sin(ka/2) \to ka/2$, і фазова швидкість хвилі практично дорівнює її груповій швидкості, тобто дисперсії немає:

$$\upsilon_{\text{ф}} = \omega/k = a\sqrt{c/m} = d\omega/dk = \upsilon_{\text{гр.}}$$

У разі великих хвилевих чисел k (у наближенні *коротких хвиль*, тобто поблизу границі зони Бріллюена) ці швидкості істотно розрізняються – відбувається дисперсія, за якої групова швидкість на границі зони Бріллюена значно знижується: $\upsilon_{\text{гр}} \to 0$.

Пружні зсуви атомів визначають особливості поширення в кристалах *звукових хвиль* (звукових фононів): їх групова швидкість $\upsilon_{гр}$ дорівнює швидкості звуку (або ультразвуку). Тому такі коливальні моди (типи коливань) називаються ***акустичними фононами***. На рис. 3.2, *г* і *е* вони позначені у такий спосіб: *LA* – поздовжня акустична хвиля, *TA* – поперечна акустична хвиля.

У твердому тілі можуть поширюватися ***три звукові хвилі***: одна поздовжня і дві поперечні. Для поздовжніх хвиль $\omega = \upsilon_L(k)$, а для поперечних $\omega = \upsilon_T(k)$, причому швидкість υ_L поздовжніх звукових хвиль завжди більше швидкості υ_T поперечних хвиль. Як приклад, на рис. 3.3 подані експериментальні дані про дисперсію акустичних фононів у простих (одноатомних) кристалічних решітках металів –свинцю та міді. Дані отримані за допомогою метода непружного розсіювання пучка монохроматичних нейтронів.



а *б*

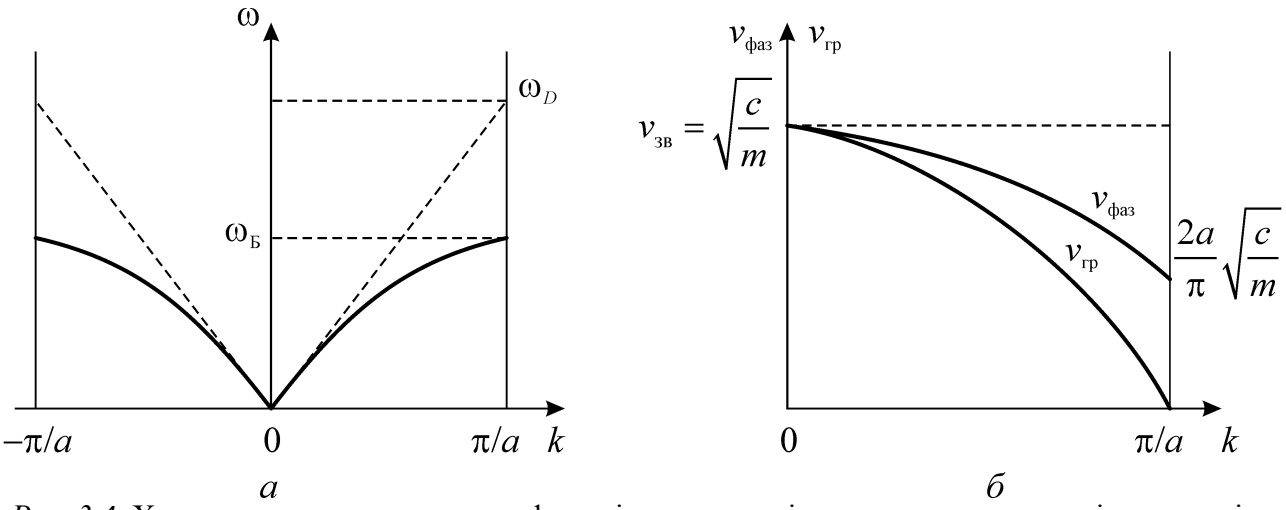
Рис. 3.3. Дисперсійні криві фононів для свинцю (*а*) і міді (*б*), що кристалізуються у ГКЦ структурі. Кутова частота ω наведена як функція безрозмірного вектора $q = ka/\pi$, вимірюваного від центру зони Бріллюена в кристалографічному напряму [100]

Порівняльна простота закону дисперсії звукових хвиль і всієї картини поширення звуку у кристалах обумовлена тим, що у моделі Дебая не враховується атомна (дискретна) структура кристала – він вважається *суцільним середовищем*. Це наближення (тверде тіло в дійсності складається з атомів і молекул) справедливо лише тоді, коли довжини хвиль коливань λ великі в порівнянні з міжатомними відстанями *a* ($\lambda >> a$), тобто можна не враховувати дискретність атомної структури. Оскільки $\lambda = 2\pi/k$, то умова застосовності наближеного (макроскопічного) підходу виглядає як: $ak << 1$. Висновки макроскопічного розгляду повинні випливати з більш точного –

мікроскопічного. В акустичній області коливання атомів за умови $ak << 1$ переходять у звичайні звукові хвилі.

Квантування пружних хвиль відповідає уявленням про ці квазічастинки – подовжні і поперечні зміщення атомів решітки. Фононами називають «*хвильові пакети*» коливань кристалічних решіток. Криві на рис. 3.2, *е* та на рис. 3.3 характеризують фононні моди *LA* і *TA* на ділянці *першої зони Бріллюена* і показують, у якому співвідношенні знаходяться частота ω і довжина хвилі $\lambda = 2\pi/k$ для пружних хвиль у кристалах.

На границі зони Бріллюена максимальна частота фононів $\omega_Б$ згідно моделі Борна декілька нижча, ніж ω_D – максимальна частота по моделі Дебая, рис. 3.4, *а*. Крім того, у моделі Борна як фазова, так и групова швидкості демонструють дисперсію, рис. 3.4, *б*. На границі зони Бріллюена групова швидкість стає нульовою (стоячі хвилі), а фазова швидкість мінімальна.



а *б*

Рис. 3.4. Характеристики акустичних фононів для одномірного ланцюжка атомів у моделі Борна: *а* – гілки залежностей ω(*k*) для хвиль, що поширюються в додатному ($k > 0$) і від'ємному ($k < 0$) напрямках, для порівняння пунктиром показана характеристика ω(*k*) для моделі Дебая – неперервного середовища; *б* – залежність фазової та групової швидкості від хвильового числа.

Акустичні коливання *атомних решіток* є «електрично-неактивними», тому що у цьому випадку пружно зміщується *електрично-нейтральний* (незаряджений) центр мас елементарної комірки кристала. Відповідно, при акустичних коливаннях не виникає і електрична поляризація (якщо кристал не є полярним). Звичайно у кристалах існують *хаотичні* акустичні хвилі (із широким розподілом по частотах і хвильових векторах), що являють собою *теплові коливання* кристалічних ґраток. Теплові фонони не впорядковані, але за допомогою п'єзоелектричних вібраторів у кристалах можуть бути збуджені й *монохроматичні* акустичні хвилі.

Електрично-активними є не акустичні, а ***оптичні фонони***. У простому кристалі (розглянутому в зв'язку з рис. 3.2, 3.3 та 3.4) із елементарним осередком, що складається усього з одного атома, оптичні фонони відсутні – у ньому присутні тільки акустичні (поздовжні і поперечні) фонони. Однак у кристалах з більш складною елементарною коміркою (починаючи з двох атомів або іонів) уже з'являється можливість пружних зсувів часток *всередині самої елементарної комірки*. Внаслідок дуже великих пружних сил частота таких «зустрічних» зсувів знаходиться в оптичному діапазоні (точніше – в інфрачервоній частині оптичного діапазону). Погоджені із сусідніми елементарними комірками, ці «внутрішні» коливання і являють собою оптичні фонони.

На рис. 3.5, *а* показана модель одновимірного ***іонного кристала*** – ланцюжок катіонів і аніонів, що чергуються, причому виділено елементарна комірка з параметром ґратки *a*. У даній моделі, як і в моделі, розглянутої раніше (див. рис. 3.2), можливі акустичні коливання *LA* і *TA*. В акустичних коливаннях елементарна комірка «*катіон-аніон*» бере участь як ціле, тобто зсув сусідніх катіона й аніона відбувається майже "у фазі" – узгоджено, і це не призводить до зміни електричних полів. Слід зазначити, що закон дисперсії акустичних фононів в *іонному* кристалі подібний законові дисперсії *LA* і *TA* мод коливань в *атомному* кристалі, показаному на рис. 3.2, *е*.

Як показано на рис. 3.5, крім акустичних фононів, у кристалі з двома (і більшою кількістю) атомів в елементарній комірці є і такі коливання, під час яких *фаза зсуву сусідніх іонів* розрізняється майже на $\pi/2$, тобто вони зміщаються *назустріч* друг до друга (рис. 3.5, *б* і *в*).

Взаємні зсуви катіона й аніона можуть бути як поздовжніми, так і поперечними. При таких пружних коливаннях, називаних ***оптичними***, пружна сила визначається зсувом найближчих сусідніх іонів і слабко залежить від довжини хвилі. Тому частота іонних коливань при всіляких довжинах хвиль лежить в оптичному (інфрачервоному) діапазоні.

Відповідні гілки оптичних фононних мод *LO* і *TO* показані на рис. 3.5, *г* у першій зоні Бріллюена оберненої решітки іонного кристалу. Закон дисперсії оптичних фононів зовсім інший, чим у випадку акустичних фононів. У разі малих значень хвильових векторах, коли $k \to 0$ (тобто довжина хвилі $\lambda \to \infty$), частоти *LO*- і *TO*-коливань не знижуються до нуля, як у випадку акустичних фононів, але навпаки – прагнуть до максимальних значень: ω_{LO} і ω_{TO}. Як випливає із залежностей $\varepsilon(\omega)$, наведених на рис. 3.5, *д*,

діелектрична проникність в області інфрачервоної дисперсії спочатку зростає, а потім різко падає до негативних значень, відповідно до моделі осцилятора.

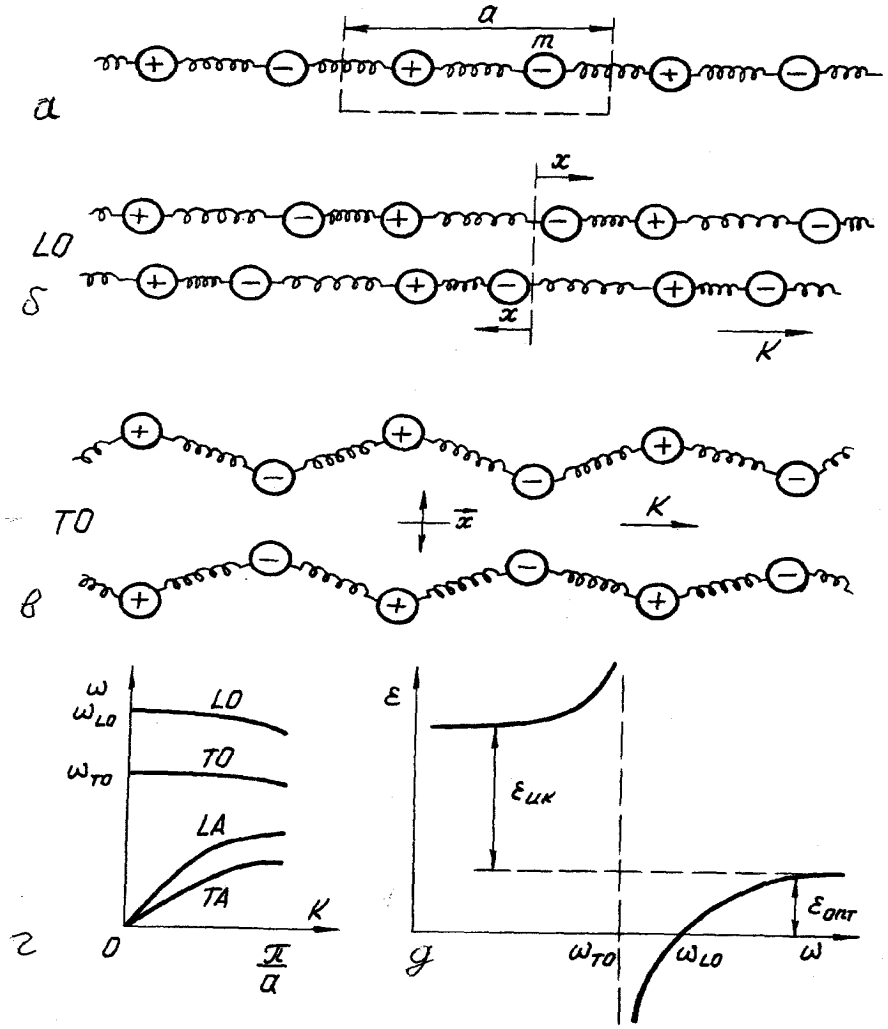


Рис. 3.5. Пружні хвилі в одновимірному іонному кристалі: *а* – ланцюжок пружно зв'язаних іонів; *б* – зображення поздовжньої оптичної хвилі у ланцюжку; *в* – зображення поперечної оптичної хвилі у ланцюжку; *г* – закон дисперсії оптичних і акустичних хвиль; *д* – частотна дисперсія діелектричної проникності.

Як приклад, на рис. 3.6, *а* подано експериментальні дані про дисперсію фононів у простому двох*іонному* кристалі NaI. Вони порівнюються з дисперсією дво*атомного* кристалу алмазу, рис. 3.6, *б*. Примітно, що в іонному кристалі йодистого натрію у центрі зони Бріллюена ($q = 0$) частоти поздовжніх і поперечних оптичних мод значно відрізняються: $\omega_{LO} > \omega_{TO}$, тоді як у разі двохатомного кристалу алмазу вони однакові: $\omega_{LO} = \omega_{TO}$.

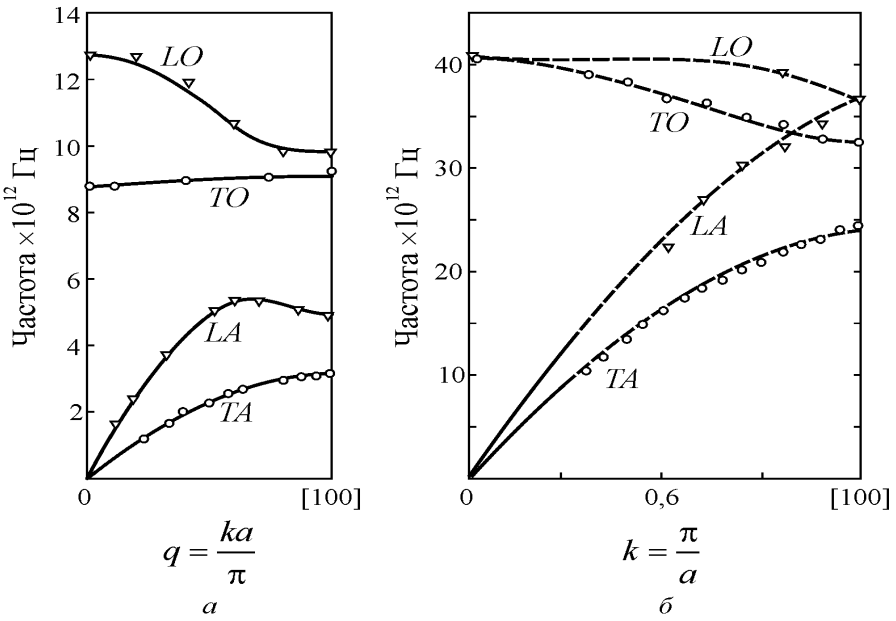


Рис. 3.6. Дисперсійні залежності частоти ν від хвильового вектора k для вох іонного кристалу NaI (*а*) і двохатомного кристалу алмазу(*б*) кристалів у напрямку [100]; $q = ka/\pi$ - нормований хвильової вектор, k хвильовий вектор поданий в одиницях π/a

Порівняння теорій теплоємності Ейнштейна і Дебая показує, що наближення Дебая краще описує залежність температурну залежність теплоємності $C_{\text{тв.т.}}(T)$, особливо за низьких температурах (див. розділ 2.7). Це можна пояснити, беручи до уваги, що спектр коливань атомів у кристалах складається з оптичних та акустичних гілок. Очевидно, що теорія Ейнштейна краще характеризує *оптичні гілки* коливань, для яких залежність частоти от температури спостерігається у вужчому інтервалі хвильових векторів, ніж для акустичних. Крім того, у разі низьких температур, головним чином, збуджуються акустичні фонони, спектр яких задовільно описується теорією Дебая.

Слід зазначити, що навіть за низьких температур фононів у кристалах досить багато: наприклад, за температури, близької до однієї десятої температури Дебая (в околі 20…50 К), на один кубічний сантиметр твердого тіла приходиться приблизно 10^{20} фононів (нагадаємо, що 1 см^3 вміщає приблизно 10^{23} атомів). З підвищенням температури концентрація фононів зростає у сотні разів, зростає і їх середня енергія.

Пружні хвилі у кристалах більш різноманітні і складні в порівнянні з іншими середовищами. У газі (у повітрі, наприклад) або в рідині можуть бути тільки *коливання густини* або *тиску* – це *поздовжні звукові хвилі*. Але у твердих тілах, крім коливань густини, можуть ще поширюватися і *зсувні коливання*. У хвилях густини атоми коливаються уздовж хвильового вектора k (поздовжні хвилі), а в хвилях зсуву – у площині, перпендикулярної

хвильовому векторові k (поперечні хвилі). Зазначимо, що поперечних хвиль кожного типу у кристалах може бути дві.

Взагалі у кристалі можуть поширюватися 3ξ типів (мод) коливань, де ξ – число атомів (або іонів) в елементарній комірці кристала. Наприклад, у кристалі NaCl в елементарній комірці присутні два іони ($\xi = 2$), так що можуть поширюватися 3×2 – шість типів (мод) пружних хвиль, а в металевому натрії, де в елементарній комірці утримується лише один атом Na ($\xi = 1$), існують тільки три моди коливань.

Із 3ξ типів хвиль *три типи хвиль* називаються *акустичними***.** Вони відрізняються тим, що у разі малих хвильових векторів (тобто за великих довжинах хвиль) їх частоти малі; за дуже малого значення хвильового вектора k (коли він прагне до нуля) частота акустичних коливань також звертається у нуль.

Інші типи хвиль (їх число дорівнює $3\xi - 3$) називають *оптичними*, тому що вперше ці хвилі були виявлені оптичними методами. Як уже відзначалось, для оптичних хвиль, коли хвильовий вектор k прагне до нуля, частоти ω_{LO} і ω_{TO} набувають максимальних значень.

Кожна з 3ξ функцій $\omega_j(k)$ (індекс j нумерує тип хвилі: $j = 1, 2, ..., 3\xi$) – періодична функція свого аргументу. Періодичність частот коливань є проявом загальної властивості кристалів: періодичність у розташуванні атомів у реальному просторі приводить до періодичного розташування комірок у «оберненому» k-просторові (розмірність $k = [м^{-1}]$). У підсумку весь розгляд коливань у кристалі можна обмежити одною елементарною коміркою у першій зоні Бріллюена).

Знання фононних спектрів необхідно для аналізу і розрахунку багатьох фізичних властивостей твердих тіл – оптичних, теплових, електричних і т. д. В експериментах визначають дисперсійні криві поздовжніх і поперечних хвиль у напрямках високої симетрії. Потім ця інформація використовується для чисельного розрахунку густини станів. Для інтерпретації спектрів коливань дуже важливим етапом є аналіз критичних точок. Розрахунки густини станів зі спектру показані на рис. 3.7 для алюмінію. Різкий максимум на сумарній залежності густини станів $D(\omega)$ може бути пов'язаний з максимальною частотою деяких типів фононів. У кристалах зі складними багатоатомними решітками подібні особливості спектру можуть бути пов'язані і з оптичними гілками коливань.

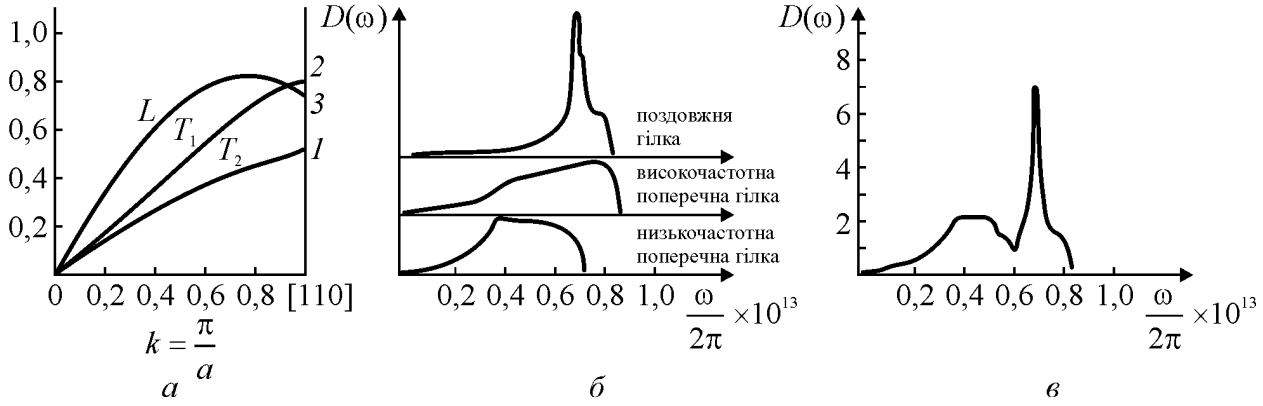


Рис. 3.7. Спектр коливань у решітці алюмінію: *а* – фононні гілки в алюмінію, *б* – вид функції $D(\omega)$ для поздовжньої, високочастотної поперечної та низькочастотної поперечної гілок; *в* – сумарний вид функції $D(\omega)$;

На рис. 3.8 зображений фононний спектр кристала кремнію, де функцією є коефіцієнт оптичного поглинання. Різкі максимуми на представленій кривій пов'язані з порушенням різних мод коливань атомів кристала кремнію.

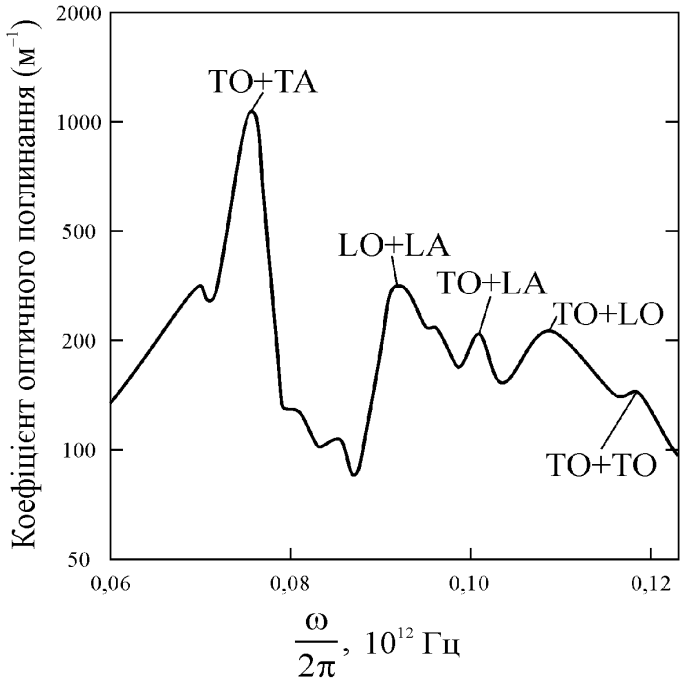
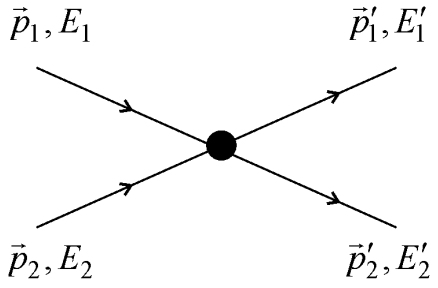


Рис. 3.8. Вид фононного спектра у кристалі кремнію (Si)

При порівнянні фононів із частинками слід зазначити, що число частинок при зіткненні зберігається, а *число фононів при зіткненні не зберігається*. Але головна відмінність зіткнень фононів від зіткнення звичайних часток полягає в тім, що при зіткненні фононів *не зберігається імпульс*. Можлива ситуація зіткнення фононів схематично показана на рис. 3.9.

Оскільки фонони визначають більшість теплових властивостей твердих тіл, то вивчаючи останні можна одержати інформацію про властивості фононів. Техніка дослідження *акустичних фононів з малими імпульсами* порівняно проста, оскільки це звичайні звукові хвилі. Вивчаючи експериментальні дані про швидкість і загасання звуку в кристалах, можна одержати характеристики довгохвильових акустичних фононів.

Для вивчення *довгохвильових оптичних фононів* використовується метод дослідження резонансного поглинання світла кристалами (при цьому падаючий на кристал фотон перетворюється у фонон). Оскільки швидкість світла дуже велика, то оптичний фонон народжується з дуже малим імпульсом. Тому за допомогою оптичних досліджень можна одержати дані тільки про фонони поблизу центра зони Бріллюена.



$$\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}_1' + \vec{p}_2';$$
$$E_1 + E_2 = E_1' + E_2'.$$

Рис. 3.9. Збереження енергії й імпульсу при зіткненнях фононів.

Найбільш детальну інформацію про фонони дає непружне розсіювання нейтронів у кристалах. Пролітаючи через кристал, такий нейтрон збуджує коливання атомів, тобто збуджує в ньому пружні хвилі і при цьому трохи зменшує свою енергію. Можна сказати, що нейтрон «народжує» фонони. Чим більше шлях, який проходить нейтрон у кристалі, тим більше імовірність народження фононів. Як правило, цей шлях невеликий, і нейтрон або зовсім не встигає збудити фонони (пружне розсіювання), або народжує один фонон. Таким чином, вивчаючи непружне розсіювання нейтронів, *можна безпосередньо знайти закон дисперсії фононів* у всій зоні Бріллюена.

3.4. Магнони

Крім заряду і маси, елементарні частинки (електрон, протон чи нейтрон) характеризуються параметром ***спін***, який визначає їх магнітну і механічну властивості. У перекладі з англійської мови слово *spin* означає «обертання» (або «веретено»). Таким чином, частинки не можна уявляти просто «нерухомими кульками». Якщо користуватися класичними уявленнями, то ці частинки були б «довічно обертовими кульками» (рис. 3.10). При цьому швидкість їх обертання змінити неможливо, оскільки те, що спрощено трактується як «обертання», – це насправді *внутрішня властивість* самих частинок. Електрон або протон не можуть змінити ні значення свого спіну, ні значення своєї маси, ні значення заряду. У цьому виявляється *елементарність* цих частинок.

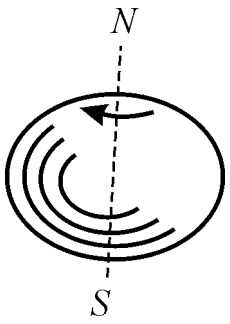


Рис. 3.10. Трактування магнітного моменту електрона як магнітного моменту зарядженої кульки, що обертається

Класичне уявлення про спін, зображене на рис. 3.10, є крайнім спрощенням, наприклад, воно суперечать теорії відносності. Насправді спін – це не наслідок просторового обертання, а деяка властивість елементарної частинки, що визначає, зокрема, її *поводження у «колективі» навколишніх частинок*. Проекції спінового моменту для одних частинок можуть бути тільки цілими, а для інших – тільки півцілими. Нульовий спін зараховують до цілих спінів.

Величину спіну позначають буквою s. Частинка зі спіном s – це частинка з *моментом кількості руху*: $[s(s+1)]^{1/2}\hbar$. Електрони мають спін, що дорівнює 1/2. Оскільки електрон має електричний заряд e, то він є джерелом електричного поля. У зв'язку з «обертанням» зарядженого електрона (що може умовно як у класичній фізиці вважатися коловим струмом) електрон є

також і джерелом магнітного поля. Частинка зі спіном ½ і електричним зарядом *e* має магнітний момент

$$\mu = e\hbar/2mc.$$

Ця величина, яку називають *магнетоном Бора*, становить приблизно 10^{-20} ерг/Гс. Обговорюючи магнітні властивості твердих тіл, необхідно відзначити, що електронний магнітний момент – незвичний вектор, оскільки він може орієнтуватися в просторі *тільки двома способами*: або по полю, або проти нього. Відповідно і момент кількості руху електрона завжди орієнтується $g = 2s + 1$ способами; якщо спін $s = 1/2$, цих способів усього два.

Спіном характеризуються не тільки елементарні частинки, але й квазічастинки. Фотони і фонони характеризуються цілим спіном (вони бозони). До бозонів відносяться також і магнони.

Магнони (спінові хвилі) являють собою квазічастинки, уведені для опису колективних збуджень системи взаємодійних спінів у *магнітному кристалі* (феро- антиферо- або феромагнетику, див. розділ 5).

Вплив теплового руху і магнітного поля може привести тільки до переорієнтації магнітних моментів електронів. Однак *локалізовані* (поодинокі) перевернуті спини не можуть існувати в феромагнетику – цьому перешкоджає обмінна взаємодія. Тому елементарними збудженнями у феромагнетику (як і в інших магнітовпорядкованих речовин) є перевернуті спини, *розподілені у певній ділянці кристала*. Ці порушення носять хвильовий характер, тобто характеризуються певними хвильовими векторами *k* та частотами ω. Саме такі порушення і були названі спіновими хвилями (магнонами). Вони існують у феромагнетику за будь-якої температури, меншій за температуру Кюрі (а у антиферомагнетику – нижче температури Нееля); інтенсивність магнонів тим більше, чим вище температура.

Одиночний магнон відповідає хвилі обертань сусідніх спінів. Ідеалізовані уявлення про спінове збудження в одновимірному кристалі показано на рис. 3.11. Модель одного повернутого спіну в ряді інших спінів (рис. 3.11, *б)* менш імовірна, оскільки така ситуація потребує значних енергетичних витрат. Порушення значно меншої енергії можливе, якщо припустити, що всі спіни повернулися лише частково, як то показано на рис. 3.11, *в.* Тому більш реалістична така модель, відповідно до якої кінці спінових векторів прецесують по поверхнях конусів так, що кожен наступний спін перебуває в постійній фазі з попереднім (кут між ними залишається постійним).



а *б* *в*

Рис. 3.11. Різні уявлення про спінові хвилі в одновимірних ґратках з параметром *a*: *а* – класична схема основного стану простого феромагнетику – усі спіни рівнобіжні і напрямлені в один бік; *б* – найпростіше уявлення про збуджений магнітний стан – один спін перевернутий; *в* – спінові хвилі, що реалізуються у феромагнетиках

Хвиля утворюється через сильну обмінну взаємодію між атомами, у результаті чого відхилення магнітного моменту якого-небудь атома від положення рівноваги не локалізується, а поширюється в середовищі. Спінова хвиля може виникати, а основному, у магнітно-упорядкованих твердих тілах – феромагнетиках, антиферомагнетиках і феримагнетиках. У кристалах з декількома магнітними підґратками (наприклад, антиферомагнетиках) можуть існувати кілька видів магнонів, що мають різні енергетичні спектри.

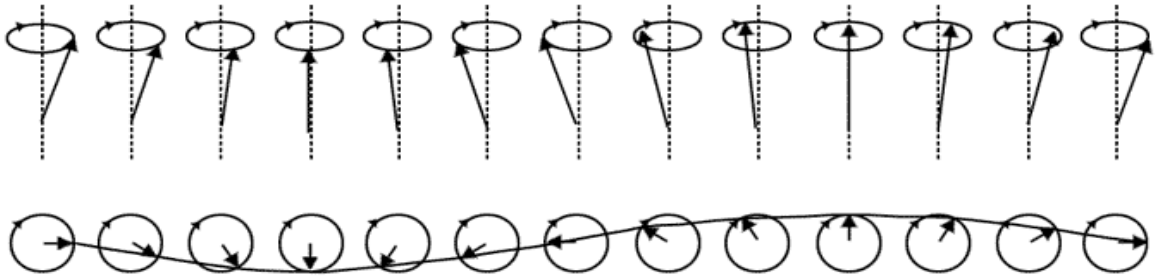


Рис. 3.12. Спінова хвиля в лінійному ланцюжку спінів: *а* – вигляд ланцюжка спінів, показаних з боку; *б* – вигляд ланцюжка спінів зверху; показано довжину хвилі (хвилю зображено лінією, що проходить через кінці спінових векторів)

Рисунок 3.12 демонструє модель магнона – спінової хвилі, яка за своєю структурою нагадує хвилю акустичних фононів (показаних на рис. 3.2). Зображено ланцюжок атомів, відстань між якими дорівнює параметру кристалічної решітки. У магнітному полі H все спини синфазно прецесують із частотою ω_0 (однорідна прецесія). У реальних системах малі коливання магнітних моментів атомів здійснюються у вигляді хвиль з неоднорідною прецесією.

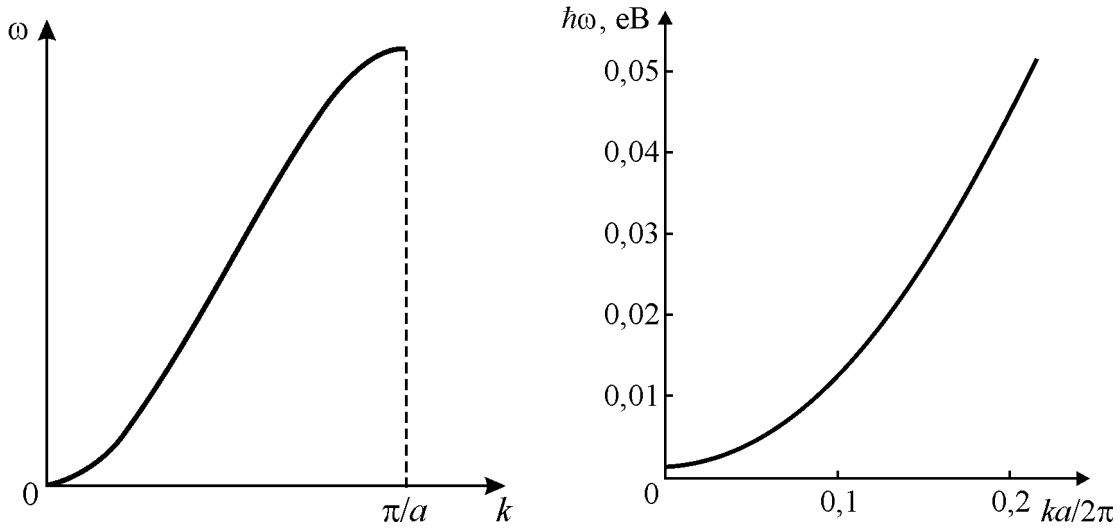
Треба зауважити, що магнон як хвиля прецесії спінів ***електронів*** у сусідніх атомах істотно відрізняється від фононів, що утворюються завдяки пружним зсувам самих ***атомів***. Це виявляється у законі дисперсії магнонів – залежність їх енергії $E = \hbar\omega$ від імпульсу $p = \hbar k$ (або, що те саме, залежність

частоти магнонів $\omega = 2\pi/T$ від хвильового вектора $k = 2\pi/\lambda$). Закон дисперсії для одновимірної моделі спінової хвилі виражається такою формулою:

$$\omega = 8JS/\hbar \sin^2(ka/2),$$

де J – обмінний інтеграл; S – спіновий момент; a – стала кристалічних ґраток. Графічно дисперсію магнонів показано на рис. 3.13, *а*.

Для акустичних магнонів в одновимірному ланцюжку атомів закон дисперсії характеризується іншим співвідношенням: $\omega = 2\sqrt{\tilde{n}/m}\sin(ka/2).$ Для довгих хвиль ($k \to 0$) у разі фононів частота пропорційна хвильовому числу: $\omega \sim k$. Але для довгохвильових магнонів закон дисперсії – параболічний, оскільки $\omega \sim k^2$ поблизу $k \to 0$. Саме така залежність частоти магнонів від хвильового числа спостерігається в експериментах з розсіювання нейтронів у магнітних середовищах і в інших експериментах, рис. 3.13, *б*.



а *б*

Рис. 3.13. Дисперсійний закон для спінових хвиль в одновимірному феромагнетику: *а* – теоретичний розрахунок; *б* – виміряний спектр магнонів у сплаві $Co_{0,92}Fe_{0,08}$

Таким чином, магнони характеризують елементарний рух магнітних моментів у магнетиках. Магнони, як і фонони, збуджуються від теплових рухів атомів та іонів магнетиків. Крім того, довгохвильові магнони можуть збуджуватися електромагнітним полем надвисокої частоти (НВЧ). Магнони поводяться як слабко-взаємодійні квазічастинки; вони характеризуються цілим спіном (що дорівнює одиниці) і, отже, підкоряються статистиці Бозе–Ейнштейна. Розрахунки свідчать, що за досить високої температури концентрація магнонів у феромагнітних кристалах значна. Їх концентрація

$n_{\text{фер}}$ у феромагнетиках пропорційно зростає з ростом температури і залежить від віддаленості від точки Кюрі T_C: $n_{\text{фер}} \sim (T/T_C)^{3/2}$. Для антиферомагнетиків ця залежність інша: $n_{\text{анф}} \sim (T/T_N)^3$, де T_N = точка Нееля.

За досить низької температури (поблизу абсолютного нуля) феромагнетик досягає стану найменшої енергії, у якому атомні спіни орієнтуються в одному напрямку. Тому магнони у разі зниження температури «вимерзають», так що поблизу абсолютного нуля їх майже немає. Відповідний ефект *конденсації Бозе–Ейнштейна* був підтверджений експериментально порівняно недавно. Збільшення кількості магнонів, зумовлене підвищенням температури, зменшує магнітне впорядкування у кристалі.

В *антиферомагнетиках* кількість магнонів з підвищенням абсолютної температури T зростає пропорційно T^3, що нагадує закон Дебая для температурної залежності концентрації фононів. Однак у *феромагнетиках* концентрація магнонів збільшується пропорційно $T^{3/2}$. Саме завдяки збільшенню їх кількості зменшується і спонтанна намагніченість феромагнетиків, причому зміна намагніченості відбувається пропорційно $T^{3/2}$ (закон Блоха). Закон дисперсії магнонів в антиферомагнетиках відрізняється від дисперсії у феромагнетиках, рис. 3.14. У цьому разі дисперсія схожа на дисперсію акустичних фононів (див. рис. 3.2).

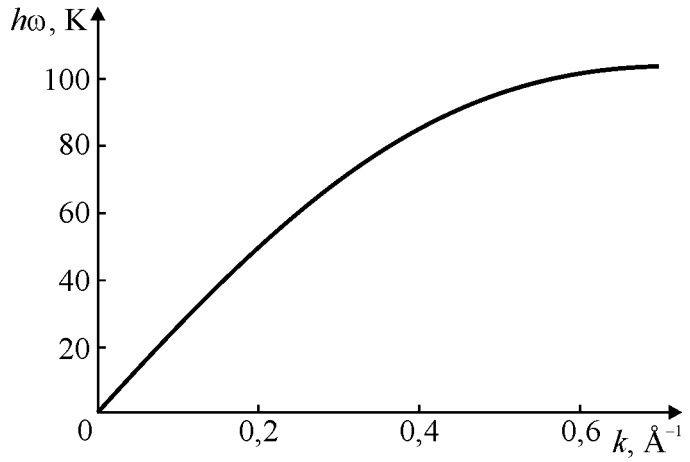


Рис. 3.14. Спектр спінових хвиль в антиферромагнетику $RbMnF_3$, отриманий методом непружного розсіювання нейтронів

Властивості феромагнетиків нижче точки Кюрі (а у разі антиферомагнетиків – нижче точки Нееля) зручно описувати, вважаючи, що спінові хвилі представляють собою майже ідеальний вироджений *газ магнонов*. Хімічний потенціал газу магнонів дорівнює нулю, і тому число магнонів не зберігається. Функція бозе-розподілу магнонів за енергією дозволяє обчислити температурну залежність термодинамічних

характеристик магнетика (намагніченості, теплоємності, магнітної сприйнятливості та ін.). Отримувані вираження тим точніше, чим ближче газ магнонів до ідеального бозе-газу.

Не-ідеальність – результат взаємодії магнонів один з одним, а також з іншими квазічастинками (фононами, електронами). З підвищенням температури число будь-яких квазічастинок зростає, і тому їх взаємодія стає настільки істотною, що передумова про ідеальний газі магнонів перестає бути справедливою.

Концепція магнонів дозволяє описати багато властивостей магнетиків – не тільки їх термодинамічні (рівноважні) властивості, а й кінетичні і резонансні властивості. Наприклад, магнони беруть значну участь теплоємності магнетиків поряд з фононами і електронами (для провідників) – рис. 3.15. Із підвищенням температури дедалі більше спінів починають відхилятися від основного напрямку, збільшуючи внутрішню енергію і зменшуючи загальну намагніченість.

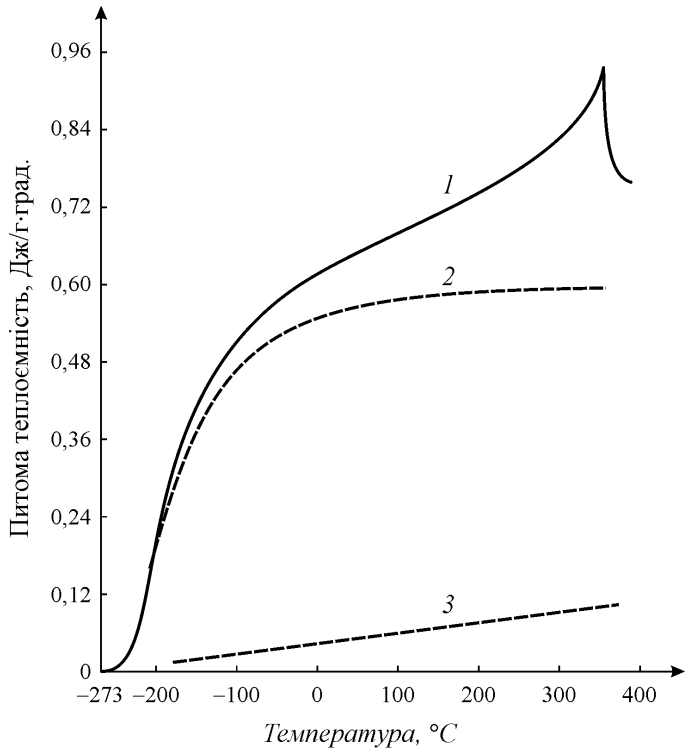


Рис. 3.15. Температурна залежність різних внесків у теплоємність нікелю: *1* – сумарна теплоємність, *2* – решіткова теплоємність; *3* – електронна теплоємність

Інакше кажучи, якщо ідеально намагнічений за температури абсолютного нуля феромагнетик уявити як стан, коли всі магнітні флуктуації «сконденсовані», то появу деяких спінів (які не відповідають загальному напрямку) можна уявити як «газ із квазічастинок» – магнонів. Кожен магнон

зменшує кількість орієнтованих спінів і знижує власну намагніченість феромагнетику.

Поняття «спінова хвиля» ширше, ніж поняття «магнон». Спінові хвилі можливі й у немагнітних металах; вони являють собою коливання спінової густини *електронів провідності* та зумовлені обмінною взаємодією між ними. Існування спінових хвиль у немагнітних металах виявляється в деяких особливостях *електронного парамагнітного резонансу*, зокрема в селективній прозорості металевих пластин для електромагнітних хвиль з частотами, близькими до частоти резонансу.

3.5. Електрони в атомах

Розгляд електронних станів у кристалах доцільно починати з електронних спектрів атомів. Атом можна характеризувати за допомогою двох взаємодоповнюючих моделей: просторової й енергетичної. Просторова модель атома відображає його тривимірну об'ємну структуру і в межах цієї структури – розподіл густини ймовірності перебування електронів атома. Сукупність розподілених поблизу ядра електронів (точніше – ймовірностей їх перебування там) називають *електронною хмарою*. У найпростішому випадку вона сферична (наприклад, для атому водню у незбудженому стані), але частіше розподіл електронної хмари має складну конфігурацію.

Широко відомі умовні зображення зовнішньої форми електронної хмари для електронів, що перебувають у різних квантових станах (див. рис. 1.2). Рівняння Шредінгера дозволяє виконати строгий математичний опис геометричних особливостей електронних хмар атомів та іонів. Однак почасти наочне зображення неможливе, оскільки розподіл ймовірностей перебування електронів у хмарі може бути досить складним. Тому для опису атома часто використовують спрощену модель атома – модель Бора. Ця модель допускає зображення атома у вигляді центрального ядра й електронів, що рухаються довкола нього по орбітах.

Кількість електронів визначає положення атома в таблиці Менделєєва й точно дорівнює кількості протонів у ядрі атома. З експериментів відомо, що радіус атома $a \approx 10^{-8}$ см. При тому розміри ядра атома становлять 10^{-13} см, такий же приблизно і розмір електрона; таким чином, розмір атома у сто тисяч разів більший, ніж розмір ядра. Таким чином, об'єм атома виглядає «порожнім» – проте, у багатьох розділах фізики твердого тіла добре «працює» модель, відповідно до якої атом уявляють твердою кулькою.

Далі для спрощення далі розглядається найпростіший атом – атом водню, що складається з одного електрона й одного протона. У такому атомі позитивно заряджене ядро утримує негативно заряджений електрон за допомогою сили кулонівського притягання:

$$F_{\text{кул}} = e^2/a,$$

де e – заряд електрона (дорівнює заряду протона). Для стійкості атома сила притягання має бути зрівноважена силами відштовхування. Такою силою є відцентрова сила:

$$F_{\text{від}} = m\upsilon^2/a,$$

де m – маса електрона; υ – його швидкість. Рівність сил $F_{\text{кул}}$ і $F_{\text{від}}$ дозволяє визначити швидкість електрона на його коловій орбіті:

$$\upsilon = (e^2/ma)^{1/2}.$$

Як заряд електрона e, так і його маса m являють собою фундаментальні константи. Підставляючи ці константи у цю формулу, можна знайти швидкість обертання електрона на орбіті: $\upsilon = 10^8$ см/с. Релятивістськими ефектами у цих розрахунках можна знехтувати, оскільки $\upsilon/c \approx 1/300$. Однак, якби атом був величиною з атомне ядро (10^{-13} см), то швидкість електронів у ньому була б близькою до швидкості світла.

Повна енергія електрона в поле ядра (сума його кінетичної і потенціальної енергії)

$$E = -e^2/2a.$$

Знак «мінус» означає, що за нуль узято енергію електрона на нескінченній відстані від ядра (зі зменшенням відстані енергія зменшується). Відповідно до найпростішої моделі електрон в атомі рухається зі швидкістю $\upsilon \approx 10^8$ см/с по колу, тобто вектор його швидкості весь час змінює напрямок. Отже, є підстава вважати, що $\Delta\upsilon \approx \upsilon$, і це означає, що невизначеність швидкості $\Delta\upsilon$ дорівнює самій швидкості. Оскільки $\Delta x \Delta p \geq \frac{1}{2}\hbar$ і імпульс $p = m\upsilon$, то невизначеність координати електрона становить $\Delta x \geq \hbar/2m\upsilon$. З маси електрона $m \approx 10^{-27}$ г, його швидкості 10^8 см/с і сталої Планка можна знайти $\Delta x \geq 10^{-8}$ см, що якраз збігається з розміром атома.

Це означає, що сфера радіуса a має такий об'єм, у якому міститься електрон, але уточнити його положення в цьому об'ємі неможливо. Квантовий принцип невизначеності (Гейзеберга) також дозволяє оцінити розмір атома, а саме: радіус атома оцінюється невизначеністю положення орбітальних електронів: $a \approx \Delta x \approx \hbar/m\upsilon$. Використовуючи цей вираз для орбітальної швидкості електрона $\upsilon = (e^2/ma)^{1/2}$, можна дістати:

$$a = a_0 = \hbar^2/me^2.$$

Таким чином, радіус атома a_0 можна виразити через фундаментальні параметри – сталу Планка $\hbar$, масу електрона m і його заряд e. Цей радіус, що приблизно дорівнює $0{,}5 \cdot 10^{-8}$ см, називають *боровським радіусом*; він збігається з радіусом атома водню в основному стані.

Відповідно до квантової механіки дозволені не всі стани, а тільки стани з відповідними енергіями; є один стан (основний), перебуваючи у якому, електрон не випромінює енергію. Крім цього основного стану з боровським

радіусом a_0 існує також ряд збуджених станів, переходи між якими призводять до випромінювання (або поглинання) квантів світла. Коли енергія електрона порівняно велика, то відстані між близькими рівнями дуже малі, і «перескоки» стають схожими на безперервне видалення електрона від ядра.

Оскільки електронні хвилі в атомі поширюються у трьох вимірах, графічно зобразити їх можна лише за допомогою перетинів. На рис. 3.16 показано такі перетини для двох дозволених типів хвиль (*а* і *б*) у трьох квантових системах: електрон в атомі водню (*1*), частинка в одновимірному обмеженому просторі (*2*) і квантовий осцилятор (*3*).

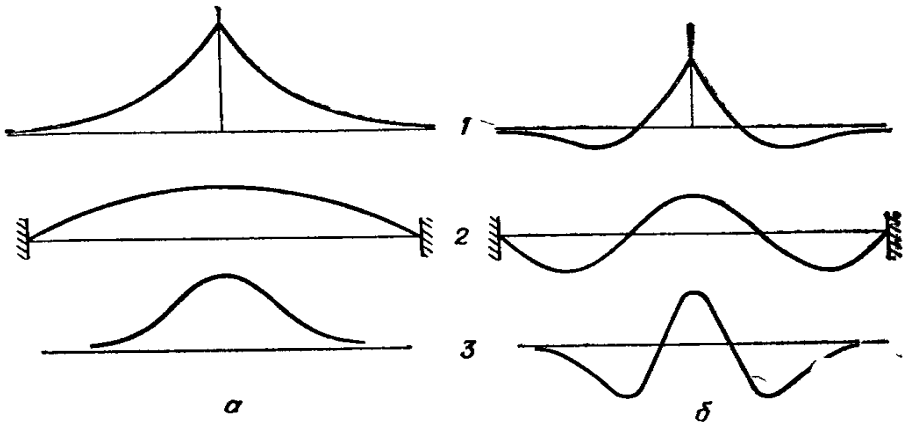


Рис. 3.16. Форми хвиль імовірності для двох станів, дозволених електрону в атомі (*1*), для частинки, яка рухається по прямій (*2*), і для гармонічного осцилятора (*3*)

Той факт, що всі електронні хвилі в атомі мають «хвіст», який простягається на нескінченно велику відстань (рис. 3.16, *1*), показує, що електрон може мати якусь ймовірність перебування у всьому просторі, але все-таки найбільш ймовірним є його розміщення поблизу ядра.

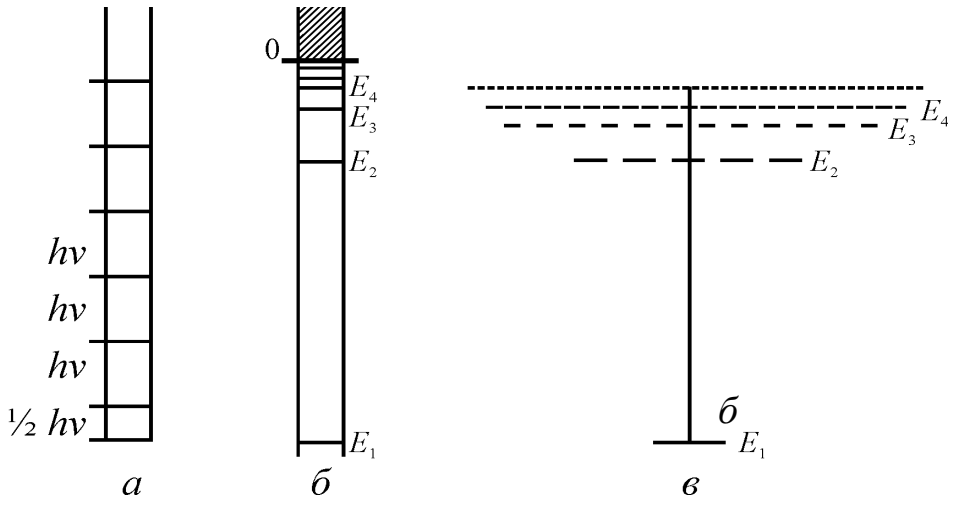


Рис. 3.17. Енергетичний спектр квантового осцилятора й атома водню:
а – дозволені рівні енергії квантового осцилятора; *б* – дозволені рівні енергії для електрона в атомі водню; *в* – відповідні цим рівням дозволені стани на рівні (кількість рисок)

Рівні енергії електрона, що відповідають його можливим хвилям в атомі водню (на рис. 3.16, *1* показано лише дві з них), можна розміщувати у вигляді ряду, що сходиться, як показано на рис. 3.17, *б*.

На відміну від рівнів енергії квантового осцилятора, що віддалені один від одного на однакові відстані $h\nu$, відстань між рівнями енергії електрона в атомі *зменшується зі зростанням самої енергії*. Тому, здобуваючи достатньо енергії, електрон може нарешті зовсім залишити атом, і тоді його енергія буде змінюватися безперервно, як то показано на рис. 3.17, *б* угорі – *безперервним енергетичним спектром*. За нульовий рівень відліку енергії вибирають енергію такого стану, у якому електрон перебуває дуже далеко від ядра.

З наближенням один до одного електрони потрапляють у зону дії магнітного поля сусіднього електрона (незалежно від того, чи включене, чи відсутнє магнітне поле ззовні). Тому електрони *взаємодіють один з одним* так само, як взаємодіяли б два невеликі магніти. Принцип Паулі полягає у тому: якщо два електрони перебувають в одному й тому самому стаціонарному стані (наприклад, на одній орбіті), то їх спіни не можуть орієнтуватися паралельно, але обов'язково – *у протилежному напрямку*.

В атомі ***гелію*** обидва електрони в звичайних умовах перебувають у дозволеному стані з нижчою енергією. Оскільки вони перебувають в одному й тому самому стані, їх спіни, відповідно до принципу Паулі, протилежні й утворюють завершену *s*-оболонку (рис. 3.18).

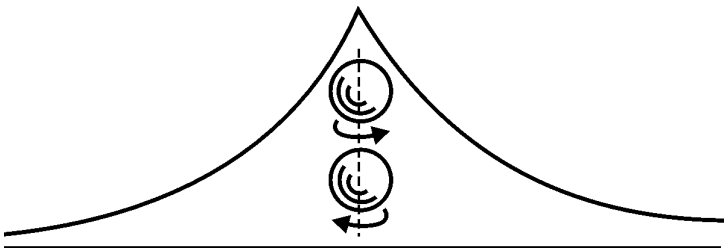


Рис. 3.18. Хвильова функція для двох електрона з протилежними спінами в атомі гелію

Стан електронів в атомах того або іншого елемента визначає його фізичні й хімічні властивості. Наприклад, хімічно нейтральний інертний газ аргон має у своїй оболонці 18 електронів, але додавання в оболонку лише одного електрона (і одного протона в ядро) перетворює інертний аргон в атом хімічно дуже активного атома калію.

Атом *літію* містить вже три електрони, і якби вибір стану визначався тільки значенням енергії електронів у цьому стані, то третій електрон набував би також стану з мінімальною анергією. Але такий випадок заборонено

принципом Паулі, оскільки в основному (*s*-) стані вже є два електрони з протилежними напрямками спінів. Тому третій електрон атома Li вимушено займає один з наступних *p*-станів, який характеризується значно вищою енергією E_2 порівняно зі *s*-станом (рис. 3.19, *а*).

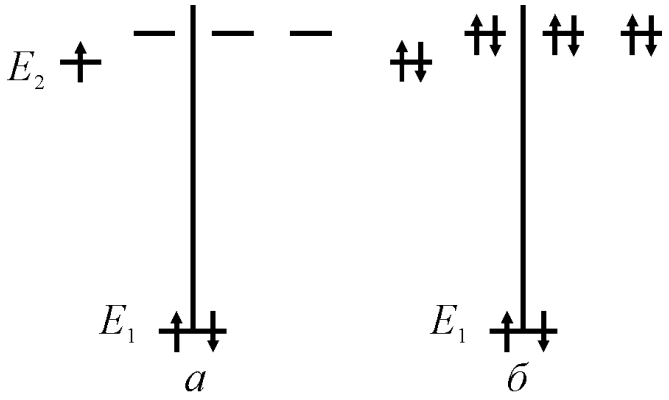


Рис. 3.19. Електрони і їхні спіни в атомах літію і неону: *а* – основні (E_1 і E_2) рівні літію (пунктиром показано наступні, більш високі дозволені стани); *б* – п'ять основних (з нижчою анергією) рівнів в атомі неону, зайнятих електронами

Літій починає новий ряд елементів у Періодичній системі Д. І. Менделєєва. Стан, що змушений зайняти його третій електрон, – один з чотирьох можливих станів в електронній оболонці, наступний за *s*-оболонкою. Кожен наступний елемент у ряду літію здобуває ще один електрон, і таких електронів у *p*-стані – вісім. Вони всі заповнюються в атомі ***неону*** (рис. 3.15, *б*): електрони займають усі чотири *p*-стани, що є в оболонці, причому в кожному з них містяться по два електрони з протилежно напрямленими спінами.

У наступному лужному атомі – *натрії* – додатковому електрону доводиться зайняти стан, що належить вже наступній оболонці, і тому натрій відкриває черговий ряд Періодичної системи Д. І. Менделєєва. Якби енергії станів у всіх атомах були розміщені так, як показано на рис. 3.19, *б*, то період, який починається з натрію, включав би 18 елементів, що відповідає заповненню *d*-оболонки з п'ятьма станами, у кожному з яких по два електрони. Однак електронів у таких атомах багато, й електрони, що вже заповнюють внутрішні оболонки, ефективно екранують заряд ядра від зовнішніх електронів у п'ятьох станах з дев'яти. Після того як вісім електронів заповнять чотири стани з дев'яти, енергія наступного електрона буде нижчою, якщо він займе дозволений стан, що трохи нагадує дозволений стан зовнішнього електрона в літії або натрії.

Саме цей «зовнішній» електрон робить ***калій*** ще одним лужним металом, поміщаючи його в першу групу елементів Періодичної системи Д. І. Менделєєва, тобто калій відкриває новий період. В атомі кальцію до

«зовнішнього» електрона калію приєднується ще один – із протилежним спіном. З цього моменту відбувається подальше заповнення електронами раніше пропущених п’яти станів, і в такий спосіб виникає перший перехідний період для елементів, що відіграють винятково важливу роль у фізиці магнітних властивостей твердих тіл.

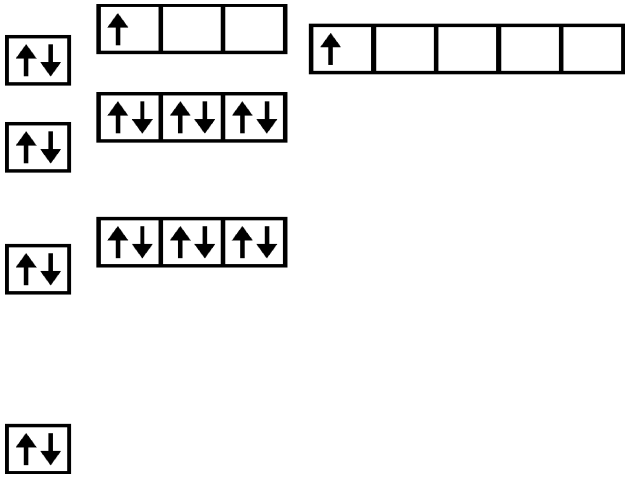


Рис. 3.20. Розташування електронних станів по енергіях, що показує, чому тільки зі скандію починається перехідний період між II і III групами періодичної системи

Стани електронів в атомах на рис. 3.20 зображено у вигляді ділянок, розміщених на різних рівнях. Чим вищий рівень, на якому розміщено ділянку, тим вища енергія цього стану. Показані на рис. 3.16 рівні не відповідають дійсному масштабу енергій; вони лише вказують на їх відносне розміщення. Однак схеми такого типу не можуть точно описати дійсний порядок заповнення, оскільки зі збільшенням заряду ядра і відповідним збільшенням електронів розміщення рівнів змінюється по висоті, а іноді рівні можуть навіть змінювати своє відносне розміщення. У багатоелектронних атомах, до яких належить *другий перехідний період* і де міститься друга група дуже важливих для фізики магнетизму *рідкісноземельних елементів*, уже неможливо точно обчислити хвильові функції дозволених електронних станів. Кількість взаємодіючих частинок (ядро плюс всі електрони) надто велика для точного опису їх стану.

3.6. Електрони у кристалах

Енергетична модель кристала розглядається на елементарному рівні й у тісному зв'язку з поясненими вище уявленнями про енергетичний спектр атома (див. рис. 3.19 і 3.20). Без знання основних особливостей енергетичного спектра електронів у кристалі неможливо зрозуміти принципи функціонування пристроїв мікроелектроніки, що ґрунтуються на використанні напівпровідників.

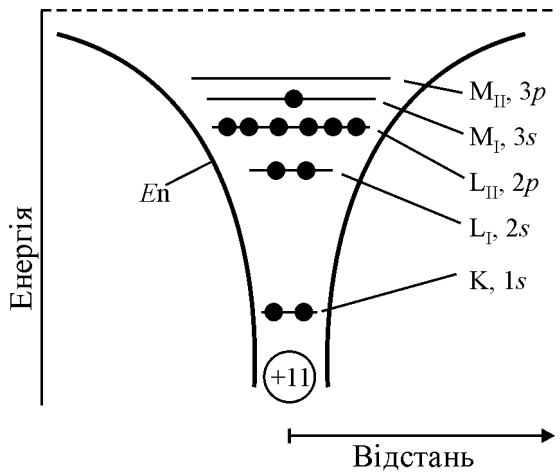


Рис. 3.21. Розміщення електронів в атомі натрію у незбудженому стані. Валентний електрон міститься на рівні 3*s*; *K*, *L*, *M* – позначення електронних оболонок

Енергетичний спектр кристала безпосередньо пов'язаний з енергетичним спектром тих атомів, що входять у його структуру. Конкретні приклади утворення енергетичних зон, а також можливості накладення і перекриття зон розглянуто для порівняно простого металу натрію.

Енергетичну діаграму атома натрію, що має 11 орбітальних електронів, які зрівноважують такої ж величини позитивний заряд ядра, показано на рис. 3.21. Перші два електрони натрію займають найнижчий енергетичний рівень 1*s* на *K*-оболонці. Третій і четвертий електрони займають наступний найбільш низький енергетичний рівень 2*s* (оболонка L_I), п'ятий електрон виявиться на найнижчому рівні, що залишився (оболонка L_{II}) і т. д. З рисунка видно, що на третьому рівні перебувають нібито шість електронів. Насправді це просто накладання трьох енергетичних рівнів, які настільки мало відрізняються за енергією від атомів з невеликим атомним номером, що їх не вдається зобразити розмежувальними лініями.

З додаванням кожного наступного електрона форма кривої потенціальної енергії E_n (рис. 3.21) змінюється, і одночасно іншим стає розміщення всіх енергетичних рівнів, оскільки змінюється сумарний заряд системи. Енергетичні

рівні показано для всіх 11 електронів, характерних для нейтрального атома натрію. Кожний зовнішній електрон, що наближається до такого атома з малою швидкістю, буде відштовхуватися електричним полем зовнішніх електронних оболонок за законом удару пружних куль.

На найвищому рівні M_{I} (рис. 3.21) незбуджений одиночний атом натрію містить тільки один валентний електрон (стан 3*s*), і саме від нього залежать усі хімічні, електричні й оптичні властивості натрію. Інші 10 електронів розміщено настільки глибоко в енергетичній потенціальній ямі, що вони не можуть брати участі у звичайних хімічних або теплових процесах.

У разі утворення з окремих атомів *твердого тіла* енергетичну картину можна мати в першому наближенні, побудувавши криві потенціальної енергії ланцюжка атомів, розміщених один від одного на відстанях, що дорівнюють сталій кристалічної ґратки (рис. 3.22).

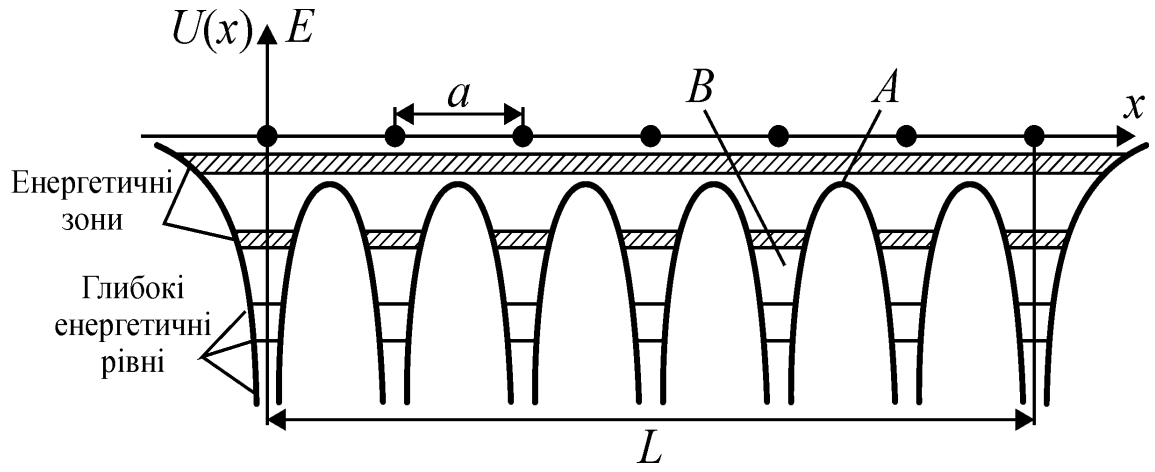


Рис. 3.22. Одновимірна енергетична модель кристала: *a* – міжатомна відстань; *L* – загальний розмір кристала; *A* – потенціальний бар'єр, що обмежує перехід електронів від одного атома до сусіднього; *B* – потенціальна яма

Унаслідок того, що атоми в кристалічних ґратках твердого тіла перебувають близько один від одного, потенціальна крива між ними не може піднятися до $E = 0$, як це відбувається поза кристалом. Максимуми потенціальної енергії між атомами не доходять навіть до енергетичного рівня єдиного валентного електрона в кожному атомі. Тому ніщо не перешкоджає валентному електрону, який спочатку належав атому, залишити його і почати під впливом теплових та інших впливів вільно рухатись по кристалу. При цьому в жодному локальному об'ємі кристалів не повинні виявитися набагато більше чи менше електронів, ніж це відповідає електричній нейтральності тіла кристала.

У спрощеній схемі на рис. 3.22 виявляється, що валентні електрони, які належать усьому кристалу (єдиній системі), мають таку саму енергію. Але це

суперечило б принципу Паулі. Крім того, досвід показує, що спектри випромінювання твердих тіл уже не лінійчасті, а суцільні. Річ у тім, що дискретні енергетичні рівні атомів розщеплюються й утворюють ***зони***, що складаються з такої ж кількості окремих, але близько розміщених рівнів, скільки атомів у кристалічному тілі. У кристалі очікується стільки таких зон, скільки енергетичних рівнів в ізольованому атомі цієї речовини (див. рис. 3.17).

У наведеному прикладі натрію для кубічного сантиметра кристала кількість рівнів електронів у зоні дорівнює $3 \cdot 10^{22}$, де всі валентні електрони займають різні рівні, але в одній зоні 3*s*.

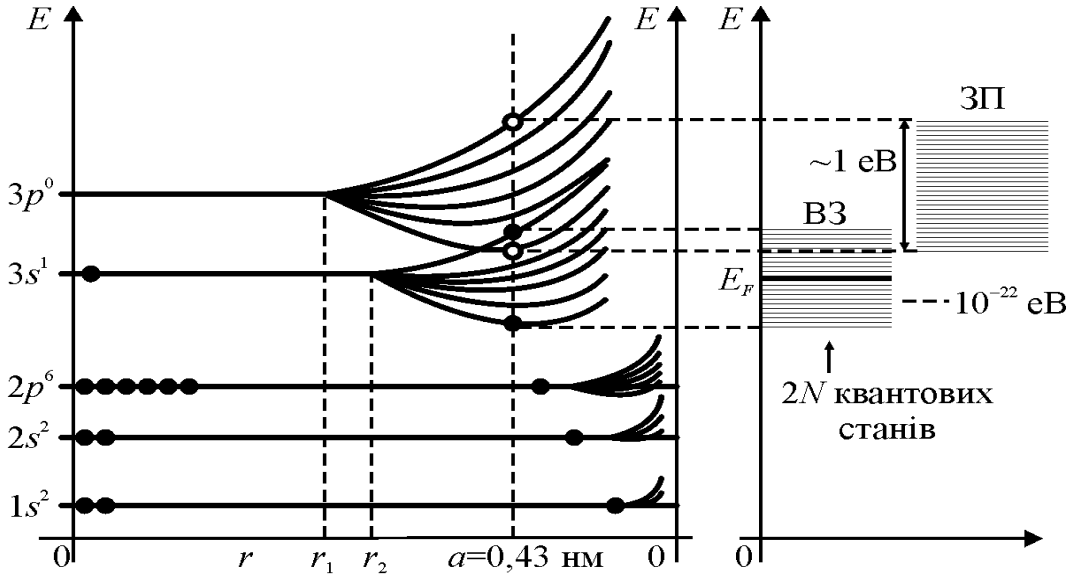


Рис. 3.23. Енергетичні спектри: *а* – окремого атома натрію; *б* – системи *N* атомів залежно від відстані між ними; ЗП – зона провідності; ВЗ – валентна зона

Як можна бачити з рис. 3.23, валентна зона при цьому має *N* близько розміщених енергетичних рівнів і може вмістити 2*N* електронів відповідно до принципу Паулі. Тому й рівні валентної зони заповнені лише наполовину, оскільки відокремлений атом натрію має лише по одному електрону на кожному валентному рівні. Крім того, конкретно для натрію ширина розміщених високо зон така, що зони 3*s* і 3*p* перекривають одна одну. Внаслідок цього деякі електрони зі стану 3*s* переходять на нижні рівні зони 3*p*, і тому обидві зони заповнюються спільно, поки не вичерпається весь запас електронів (інші енергетичні зони, розміщені вище за зони, що перекриваються, для спрощення на рисунку не показано). Валентна зона кристала натрію не цілком зайнята електронами. Самий верхній енергетичний рівень (E_p), який у металах за температури $T = 0$ зайнятий електроном, називають ***рівнем Фермі***, E_F.

Валентні електрони металів не локалізовані поблизу окремих атомів, але вільно переміщаються по всьому кристалу, подібно до молекул газу в деякій посудині. Систему електронів у таких кристалах називають електронним газом (або електронною рідиною). Рівень Фермі виконує для «електронної рідини» у кристалі таку саму роль, що й рівень рідини у сполучених посудинах. Якщо дотикаються два кристали з різними рівнями Фермі, то електрони будуть «перетікати» з одного кристала в інший доти, доки рівні Фермі не вирівняються. Чітке визначення положення рівня Фермі подано в термодинаміці.

Якщо до кристала прикласти електричне поле, то електрони можуть змінювати свою енергію, переходячи з одного з дуже близько розміщеного рівня на інший. Такі електрони називають *вільними*. Вони, крім хаотичного теплового руху, переміщуються у напрямку, протилежному до електричного поля, що й зумовлює виникнення електричного струму.

Лужний (одновалентний) метал натрію – найпростіший випадок розміщення електронних рівнів в енергетичному спектрі. Натрій демонструє чисто електронну провідність (це встановлено експериментально під час дослідження ефекту Холла і за знаком термо-ЕРС). Складніше обстоїть справа з електронним спектром ***міді*** (який проте ще не такий складний, як наприклад, спектри деяких рідкісноземельних металів). Однак уже у випадку міді внесок у електропровідність роблять не тільки вільні електрони, але й електронні вакансії – «дірки».

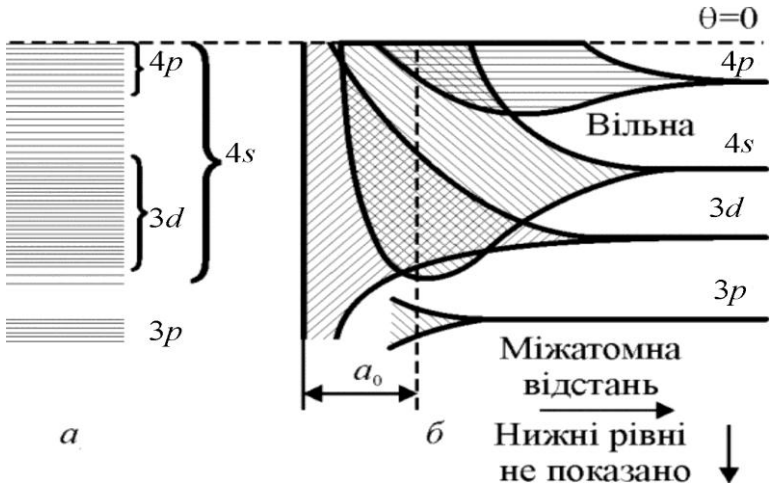


Рис. 3.24. Перекриття енергетичних зон міді (*а*) і розщеплення енергетичних рівнів у разі зближення атомів міді (*б*); a_0 – стала ґратки (штрихування зон довільне)

Енергетичну діаграму кристала міді – *металевого* твердого тіла – зображено на рис. 3.24. Показано не тільки схему перекриття енергетичних зон

міді, але й утворення енергетичних зон у разі зближення відокремлених атомів міді. Енергетичні рівні на рис. 3.24, *б* дискретні й вузькі, як і в окремих атомах міді. Зі зближенням атомів починає виявлятися взаємодія між електронами зовнішніх оболонок і тому верхні енергетичні рівні розщеплюються, утворюючи зони. Із подальшим зближенням атомів підсилюється розщеплення більш глибоких енергетичних рівнів. Коли для кристала міді міжатомна відстань стає рівною сталій ґратки a_0, то зони 3*d*, 4*s* і 4*p* настільки розширюються, що перекривають одна одну, як показано на рис. 3.20, *а*. Більш глибокі енергетичні зони розширюються значно менше.

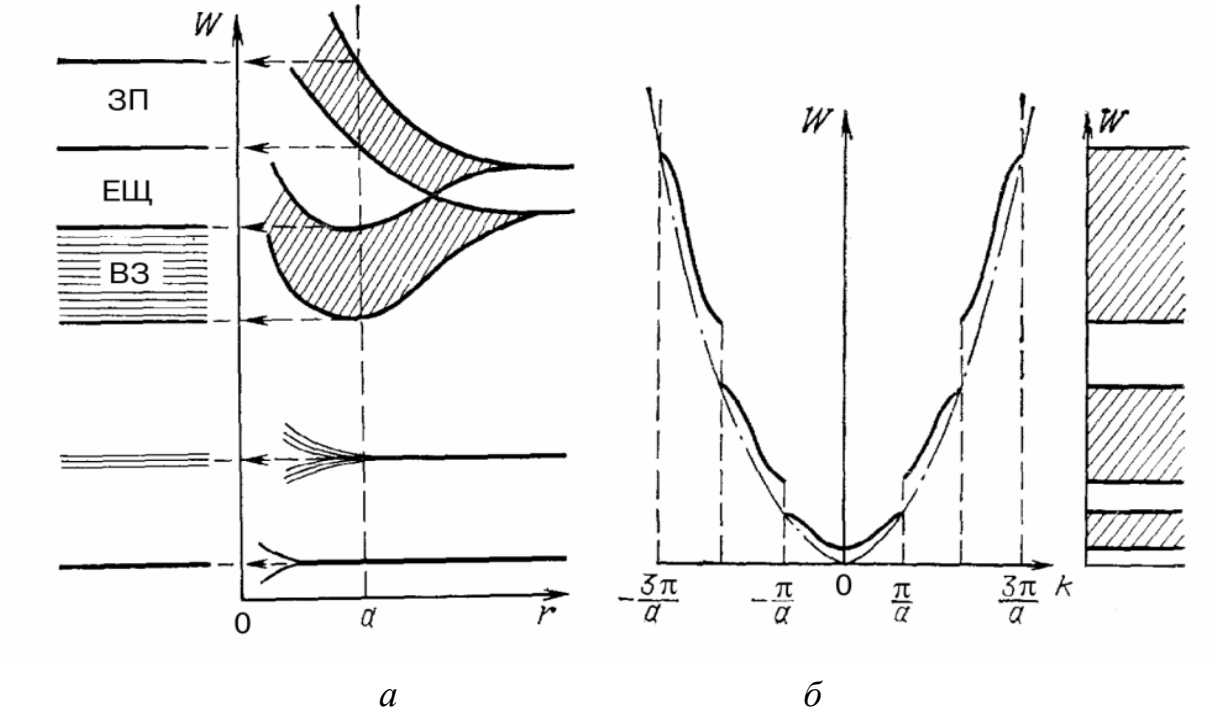
У відокремленому *атомі* міді всі енергетичні рівні повністю заповнені включно до 3*d*. На рівні 4*s*, що міг би містити два електрони, перебуває тільки один валентний електрон у кожному атомі. У *кристалі* міді, відповідно, заповнені всі три верхні зони. Зона 4*s* заповнена до рівня, розміщеного трохи вище від рівня його перекриття верхнім краєм зони 3*d*.

У розглянутих випадках валентна зона виявлялася або *частково* заповненою електронами (Na), або характеризувалася *перекриттям* енергетичних зон і утворенням більш широкої зони, частина рівнів якої залишилася незаповненою (Cu). У твердих тілах – металах, для яких характерні зазначені енергетичні діаграми, електрони вільні, і ці тіла є провідниками електричного струму.

Взаємодія власних атомів істотно змінює їх енергетичний спектр. Розміщені високо дискретні енергетичні рівні ізольованих атомів перетворюються (атоми об’єднуються у кристал) у широкі енергетичні смуги – зони. Докорінно змінюється і залежність потенціальної енергії електрона від координат $U(x, y, z)$; вона стає періодичною. Сусідні атоми кристала так змінюють потенціальні поля один одного, що вони перетворюються у періодичну сукупність потенціальних бар’єрів і потенціальних ям. Взаємодія атомів змінює положення вихідних дискретних квантових станів і розщеплює їх на окремі, близько розміщені енергетичні рівні. Дозволена зона, у якій містяться валентні електрони, називається ***валентною***. Для кристала натрію це зона, що утворилася унаслідок розщеплення 3*s*-стану.

Таким чином, з утворенням кристалічної ґратки твердого тіла всі характерні для цього типу атомів електронні рівні (як заповнені електронами, так і незаповнені) зміщуються внаслідок дії сусідніх атомів один на одного. У результаті зі зближенням атомів з окремих енергетичних рівнів відокремлених атомів у твердому тілі утворюються смуги – зони енергетичних рівнів електронів, як це показано для ***неметалевого*** твердого тіла на рис. 3.25.

Зі зближенням атомів й утворенням кристала електронні рівні енергії атомів завдяки їх взаємодії розщеплюються, утворюючи зони (рис. 3.25, *а*). Найінтенсивніше розщеплення відбувається в енергетичних рівнях зовнішніх (валентних) електронів, оскільки вони сильніше взаємодіють один з одним, ніж електрони з глибинних оболонок атома. Вигляд електронних спектрів кристалів залежить від особливостей атомних хвильових функцій частинок та від ступеня перекриття цих функцій під час зближення атомів у процесі утворення кристала.



а *б*

Рис. 3.25. Розщеплення енергетичних рівнів електронів ізольованих атомів у разі зближення атомів й утворення енергетичних зон; ЗП – зона провідності; ЕЩ – енергетична щілина; ВЗ – валентна зона; *а* – стала кристалічної ґратки; *W* – енергія електронів; *r* – відстань між атомами

Електронний енергетичний спектр кристалів, тобто розподіл електронів за енергіями в дозволених зонах, зазвичай подають у просторі квазіімпульсів – в оберненій кристалічній решітці. Закон дисперсії $E(p)$ для вільних електронів, тобто залежність енергії електронів від їх квазіімпульсу: $p = \hbar k$, де k – хвильове число, відрізняється від залежності $E(p)$ для електронів у кристалічній решітці.

Для ***вільних*** електронів функція E(p) є простою параболічною функцією:

$$E = \hbar^2 k^2/2m = p^2/2m,$$

де m – маса електрона. Урахування *періодичного потенціалу* кристалічної решітки (метод Блоха) ускладнює цю залежність і призводить до розривів у

параболічній залежності $E(p)$ в зоні заборонених енергій (рис. 3.25, *б*). Функція $E(p)$ неперервна в різних інтервалах просторових імпульсів – зонах Бріллюена (наприклад, якщо $\pi/a \le k \le \pi/a$). У разі переходу від однієї зони Бріллюена до іншої ця функція розривається.

Залежно від розміщення енергетичних зон, як показано на рис. 3.26, всі кристали розподіляються на діелектрики – з великою *енергетичною щілиною* (ЕЩ) в електронному спектрі (ЕЩ > 3 еВ), на напівпровідники, де заборонена зона лежить у межах 3 еВ > ЕЩ > 0 еВ, на напівметали, у яких ЕЩ ≈ 0 еВ, і на метали, у яких зона провідності перекривається валентною зоною.

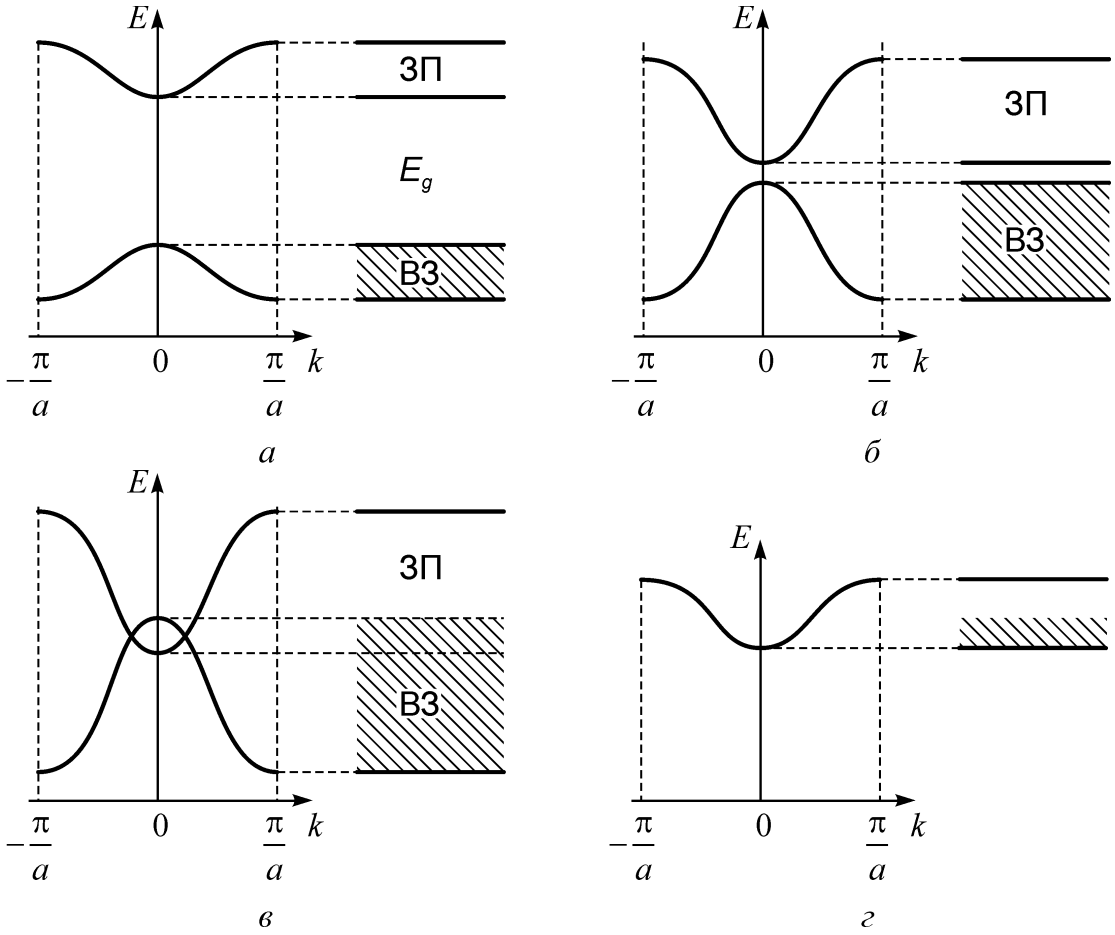


Рис. 3.26. Порівняння енергетичних зон діелектрика (*а*), напівпровідника (*б*), напівметалу (*в*) й металу (*г*): ЗП – зона провідності; ВЗ – валентна зона; ЕЩ – енергетична щілина

Варіанти енергетичних спектрів кристалів. На рис. 3.25 і 3.26 не враховувалась *густина* електронних рівнів у заповнених зонах. Як буде показано далі, ближче до границі заповненої зони ця густина нижча, ніж у середині зони; у розподілі цієї густини виконується приблизно параболічний закон. З урахуванням цього на основі пустих та занятих зон можна побудувати моделі різних варіантів електронних спектрів кристалів, рис. 3.27.

Виділяються три основні випадки:

1. *Зони електронного спектра* ***не перекриваються*** (рис. 3.27, *а* і *б*).

1.1. Кристали з *непарним числом електронів* на вузол кристалічної комірки мають верхню енергетичну смугу, заповнену рівно наполовину (рис. 3.23, *а*), і являються *істинними металами*. У них на кожнім з рівнів можуть розташовуватися по два електрони (відповідно до принципу Паулі), тобто усього має бути $2N$ місць (якщо у кристалі N атомів), рівно половина з яких зайнята електронами при температурі абсолютного нуля. Електрони займають рівні з найменшою енергією. В основному стані (T = 0 К) границя цього заповнення (рівень Фермі F) у тривимірному просторі імпульсів відокремлює *заповнену* ділянку зони від *незаповненої* ділянки і називається поверхнею Фермі.

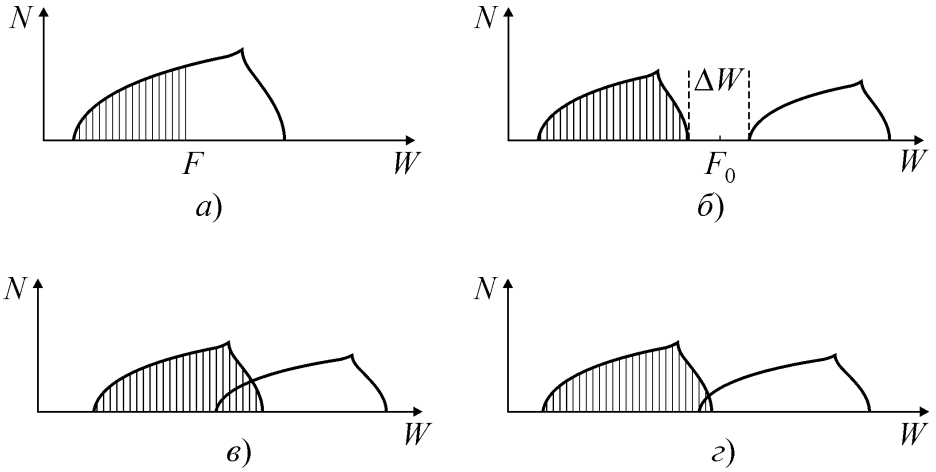


Рис. 3.27. Розподіл густини електронних рівнів в спектрах (заповнені рівні заштриховані): *а* – істинний метал з непарним числом електронів в елементарній ячейці; б – діелектрик або напівпровідник зі щілиною ΔE між заповненою зоною (валентною) й пустою зоною (зоною провідності); *в* – метал з парним числом електронів у комірці й перекриттям пустої й заповненої зон; *г* – напівметал.

За температури $T > 0$ К границя цієї поверхні розмивається, тому що за рахунок теплової активації (коливань кристалічної решітки – фононів) частина електронів переходить до рівня, який знаходиться вище рівня F, а частина рівнів нижче F звільняється. Рисунок 3.28 демонструє це розмиття у одновимірному випадку.

Оскільки відстань між рівнями в зоні надзвичайно мала (приблизно 10^{22} еВ), то вже як завгодно мале зовнішнє електричне поле може підвищити енергію електронів і призводить до електричного току в металі, значення якого обмежується тільки розсіюванням електронів на коливаннях решітки. У разі зниження температури провідність металів зростає: при $T \to 0$, $\sigma \to \infty$.

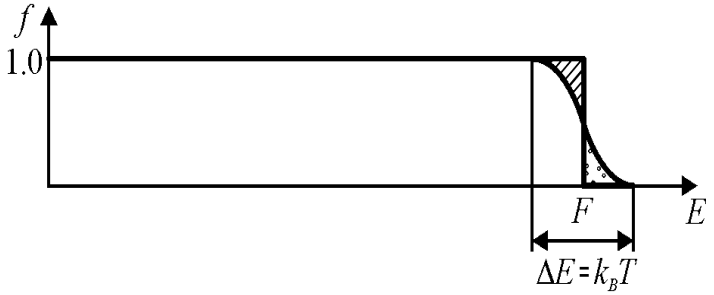


Рис. 3.28. Функція Фермі металів в околі 300 К в одновимірному представленні. У заштрихованій ділянці (область збудження) частина електронів (показані крапками) переходить на рівні, вищі за рівень Фермі

1.2. Кристали з *парним числом електронів* на вузол кристалічної решітки являються діелектриками або напівпровідниками (рис. 3.27, *б*): у них зони в основному стані (T = 0) або цілком заповнені, або порожні. У цьому випадку електричне поле не може змінити енергію електронів у заповненій зоні (усі рівні зайняті), а в порожній зоні немає носіїв заряду. Унаслідок цього, коли $T \to$ 0 К, у *діелектриках і напівпровідниках* електропровідність прагне до нуля ($\sigma \to$ 0). Верхню заповнену зону (валентну) й найближчу порожню зону (зону провідності) розділяє енергетична щілина («заборонена зона») ΔE (рис. 3.26, *а* і *б* та рис. 3.27, *б*).

У кристалах з енергетичною щілиною поверхня Фермі в електронному спектрі відсутня, а середина цієї щілини (за відсутності домішок і локальних рівнів) називається рівнем Фермі F_o (рис. 3.27, *б*). Для збудження в цих кристалах електропровідності необхідно, щоб за рахунок теплових коливань чи інших енергетичних факторів частково звільнилася валентна зона (дірковий механізм електропровідності) або частково заселилася електронами зона провідності (електронний механізм електропровідності).

2. *Зони енергетичного спектра електронів* ***перекриваються*** (див. рис. 3.27, *в* и *г*). Такі кристали за будь-якої кількості електронів на вузол решітки (парних або непарних) *відносяться до металів*. Значне перекриття двох зон (рис. 3.27, *в*) призводить до ситуації, що практично не відрізняється від випадку, розглянутого на рис. 3.27, *а*. Але такі метали за рядом властивостей відрізняються від істинних металів, зона яких показана на рис. 3.27, *а*.

У разі малого перекриття зон кристал прийнято відносити до *напівметалів* (рис. 3.27, *г*). Поверхня Фермі напівметалів має розриви, а їх електропровідність на кілька порядків нижча, ніж у звичайних металів. Наприклад, у напівметалі Ві число заповнених станів у зоні провідності в $10^4 \ldots 10^5$ разів менша, ніж у звичайних металах, і, відповідно, нижча

електропровідність. Іншими прикладами напівметалів, крім вісмута, є також сурма й графіт.

3. *Зони енергетичного спектра* ***стикаються без перекриття*** (на рис. 3.27 цей випадок не показаний). Кристали цього рідкого класу називаються *безщілинними напівпровідниками*. «Поверхня Фермі» таких напівпровідників являє собою лінію або точку в просторі імпульсів (у той час як у напівпровідниках такої поверхні зовсім не існує, а в напівметалах вона має розриви). Під дією електричного поля електрони в напівметалі рухаються *у межах своєї зони*, але особливості у густині станів знижують їхню рухливість. У безщілинних напівпровідниках електрони порівняно легко (у порівнянні в звичайними напівпровідниками) *переходять у зону провідності*, що призводить до істотних відмінностей у динамічних властивостях носіїв заряду в цих речовинах.

Таким чином, речовини, у яких в основному стані немає частково заповнених зон, відносяться до діелектриків і напівпровідників, рис. 3.27, *а, б*. Напівметали й метали, навпроти, характеризуються електронним спектром з частково заповненими зонами, рис. 3.27, *в, г*.

У *металах* розходження між валентною зоною і зоною провідності несуттєве, унаслідок чого електрони легко змінюють енергію, переходячи з рівня на рівень, і тому практично являються вільними. Електрони у металах не локалізовані – вони належать усьому кристалу, й не утворюють просторово-направлених зв'язків між іонами. В всіх інших кристалах більшість електронів у тій або іншій мірі локалізовані.

У *напівметалах*, щоправда, енергія збудження практично нульова, так що навіть за температури $T = 0$ К повинні існувати рухливі електрони, які забезпечують велику провідність. Проте, вже в напівметалах значна частина електронів локалізована між атомами й утворює у кристалі просторово спрямовані зв'язки.

У *напівпровідниках* (головним чином – ковалентних кристалах) валентні електрони утворюють чітко спрямовані орбіталі, які зв'язують атоми, а енергія збудження (ширина енергетичної щілини ΔE) перевищує теплову енергію ($\Delta E > k_B T$). Але величина енергетичної щілини напівпровідників менша, ніж енергія видимого світла ($\Delta E < 3$ еВ).

У *діелектриках* (головним чином – іонних і молекулярних кристалах) валентні електрони локалізовані у ще більшій мірі, але не на зв'язках поміж атомами (як у випадку напівпровідників), а поблизу окремих аніонів або

молекул. Енергія зв'язку електронів у діелектриках ΔE набагато перевищує не тільки теплову енергію ($\Delta E >> k_B T$), але й енергію світла частою ν ($\Delta E > \hbar\nu$). Тому ймовірність збудження електронів мала. Крім того, мала кривизна зон у діелектрику в околиці екстремумів означає великі ефективні маси носіїв заряду, тобто призводить до низької рухливості електронів у діелектриках.

Діелектрики й напівпровідники якісно подібні: і ті й другі мають енергетичну щілину в спектрі електронних станів. Однак у напівпровідниках ця щілина (заборонена зона) набагато менша. Тому й провідність напівпровідників укладена в широкому інтервалі, що розділяє провідність металів і діелектриків. Наприклад, для чистого кремнію електропровідність за температури 300 К має значення $\sigma = 5.10^{-4}$ См/м, а для чистого германію електропровідність $\sigma = 2{,}5$ См/м. Тобто, величина електропровідності напівпровідників у $10^6 \ldots 10^{10}$ разів поступається електропровідності металів, але приблизно у такий же мірі перевершує електропровідність діелектриків. Залежність $\sigma(T)$ напівпровідників лише у виняткових випадках і в невеликому температурному інтервалі може носити «металевий характер»; як правило, і в напівпровідниках, і в діелектриках температурні залежності провідності подібні. Ширина енергетичної щілини у германії дорівнює 0,72 еВ, а у кремнії 1,12 еВ, у той час як в алмазі (діелектрику з такою же кристалічною структурою, як германій і кремній), заборонена зона дорівнює приблизно 5 еВ.

Таким чином, з погляду зонної теорії, напівпровідники *якісно* відрізняються від металів *наявністю* енергетичної щілини ΔE в електронному спектрі, у те час як між напівпровідниками і діелектриками є тільки *кількісна* відмінність. Вважається, що за енергетичною щілиною $\Delta E < 2{,}5 \ldots 3$ еВ кристал можна віднести до напівпровідників, а у різі більших значень ΔE – до діелектриків.

Однак ця кількісна відмінність у ширині забороненої зони й величині провідності призводить до істотної різниці в оптичних, магнітних і електричних властивостях діелектриків і напівпровідників. В *оптичному діапазоні* електромагнітних хвиль діелектрики *прозорі,* а напівпровідники *відбивають* світло й характеризуються майже металевим блиском. Причиною цього являється те, що вузька енергетична щілина напівпровідників дозволяє світловим квантам з енергією близько 3 еВ збуджувати вільні електрони, що й призводить (як і в металах) до відбиття світла. У діелектриках таке відбиття електромагнітних хвиль відбувається лише у невидимій для ока ультрафіолетовій частині спектра.

Ковалентні кристали напівпровідників (типу кремнію) на відміну від іонних кристалів (діелектриків) *прозорі в інфрачервоній області спектра,* тому що енергія квантів цієї частоти (10^{12}…10^{14} Гц) недостатня для збудження вільних електронів. Тому в інфрачервоній техніці й кремній, і германій на частотах 10^{11}…10^{13} Гц використовують як *прозорі матеріали* оптичних елементів (лінз). Таким чином, типові напівпровідники Ge і Si в інфрачервоному діапазоні відіграють роль «майже ідеальних» діелектриків.

У той же час звичайні для оптичних елементів скло й іонні кристали в *інфрачервоній ділянці спектру* не застосовуються, тому що вони сильно відбивають і поглинають електромагнітні хвилі (причина полягає в тім, що в інфрачервоному діапазоні знаходяться власні частоти коливань кристалічної решітки, що й призводить до поглинання цих хвиль).

Таким чином, не слід розділяти речовини на діелектрики і напівпровідники, а слід розрізняти напівпровідникові і діелектричні властивості кристалів, що мають відповідну енергетичну щілину в спектрі електронних станів.

3.7. Узагальнення - квазічастинки

1. Кристал – це сукупність регулярно розташованих і *сильно взаємодіючих* один з одним атомів. Однак коливання атомів поширюються по кристалу у вигляді *слабко взаємодіючих* хвиль із хвильовими векторами k і частотами $\omega_j(k)$. Кожній хвилі ставиться у відповідність осцилятор з частотою $\omega_j(k)$.

2. Для пояснення особливостей твердих тіл необхідно уявити, що в них є «сховані» стани, які нагадують за властивостями різні відомі агрегатні стани речовини, а саме: *газ* квазічастинок (коливання атомів), квантову *рідину* (електрони у металі) і навіть електронно-діркову *плазму* (у напівпровідниках).

3. Квазічастинки – це *колективні рухи* багатьох частинок твердого тіла, наприклад коливання атомів кристалічної ґратки. Хоча у кожному коливанні беруть участь усі атоми, цей рух усе ж таки має атомний масштаб, оскільки середня енергія кожного коливання (фонона) приблизно дорівнює k_BT.

4. У *квантових системах* розподіл виражається як функція енергії, кратності виродження і кількості частинок системи. Для частинок, кількість яких у будь-якому стані необмежена, окремий випадок статистики – це розподіл Бозе – Ейнштейна (частинки називаються *бозонами*). Якщо частинки підлягають принципу Паулі (тобто у певному стані може перебувати лише одна частинка), то справедливим є розподіл Фермі – Дірака, а частинки називаються *ферміонами*.

5. Класичним прикладом бозону є *фотон* – електромагнітна хвиля, що може розповсюджуватись як у вакуумі, так і в кристалі-діелектрику. Фотон, так само, як і електрон, демонструє дуалізм, виявляючи деколи властивості частинки. Характеристикою корпускулярних властивостей об'єкта є імпульс, а хвильових властивостей – хвильовий вектор. Вони пов'язані співвідношенням де Бройля: $p = \hbar k$, причому це співвідношення можна читати і обернено: $\hbar k = p$. Спін фотона – *цілий*, він дорівнює одиниці: так що фотон може перебувати тільки в двох спінових станах: +1 і –1. Два спінові стани фотона означають відповідно праву і ліву колові поляризації хвилі; цей факт є важливим для розуміння електрооптичних та магнітооптичних ефектів.

6. Іншим прикладом бозонів є фонон. Кожній *хвилі* коливань атомів у кристалі, дотримуючись ідей де Бройля, можна також зіставити *частинку* з

енергією E, рівною $\hbar\omega_j(k)$, і з імпульсом p, рівним $\hbar k$. Така *квазічастинка* й зветься *фононом*. Це елементарна порція пружної енергії з частотою ω, подібно тому як фотон – елементарна порція світлової (електромагнітної) енергії.

7. Зіставлення: «*хвиля* $\rightarrow$ *квантовий осцилятор* $\rightarrow$ *фонон*» улаштовується тим, що енергія збудженого стану кожного *квантового осцилятора* E_n дорівнює цілому числу $\hbar\omega_j(k)$: $E_n = n\hbar\omega_j\ (n + ½)$, де $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$ (тут n – число фононів визначеного виду з імпульсом $p = \hbar k$ і енергією $E = \hbar\omega_j$). *Середнє* число фононів з *імпульсом* p і *енергією* E за даної температури визначається розподілом Бозе – пропорційне $[\exp(\hbar\omega/k_BT) - 1]^{-1}$. Таким чином, сукупність *зв'язаних між собою* гармонічних осциляторів, якою описують коливання атомів у кристалах, можна виразити сукупністю так званих нормальних (не зв'язаних між собою) осциляторів, число яких дорівнює числу степенів вільності системи.

8.. Модель фононів дозволяє у багатьох випадках розглядати будь-яке тверде тіло як «судину» з ув'язненим у неї «газом фононів». Фонони, як і частинки звичайного газу, рухаються від «стінки до стінки», зіштовхуючись один з одним. Газ фононів – *основний тепловий резервуар твердого тіла*, однак, він відрізняється від звичайного газу: число фононів у твердому тілі *не постійно* (у той час як число молекул звичайного газу в судині – постійно). Фононів тим більше, чим більш інтенсивний тепловий рух атомів, тобто чим вище температура. За високих температур число фононів пропорційно температурі T, а у діапазоні низьких температур (із наближенням до абсолютного нуля) їх число прагне до нуля пропорційно T^4 – четвертому ступені температури.

9. Фонони бувають акустичні й оптичні. За низьких температур, коли необхідний квантовий опис властивостей кристалу, теплових *оптичних фононів вкрай мало*, тому що теплової енергії не вистачає на утворення оптичного фонона. Тому в діапазоні низьких температур саме *акустичні* фонони визначають теплоємність і теплопровідність. Очевидно, що фонон не може залишити кристал, оскільки він являє собою рух атомів кристала.

10. Від фотонів фонони відрізняються, по-перше, порівняно *малою швидкістю*: їх швидкість – це швидкість звуку, тобто вона на чотири порядки за величиною нижче за швидкість світла. По-друге, відрізняються фонони від фотонів також *розходженням у числі типів хвиль*. Пружна хвиля (фонон) може

мати одну з *трьох* типів поляризації ($L + 2T$), а світлова хвиля (фотон) – одну з двох поляризації ($2T$).

11. У просторі імпульсів за низької температурі ($T < \theta_D$) теплові фонони займають малу область поблизу центра першої зони Бріллюена. З підвищенням температури число фононів зростає, і чим температура вище, тим *простір імпульсів* більш однорідно заповнюється фононами. У діапазоні низьких температур головний внесок у коливальну енергію кристала вносять *довгі акустичні хвилі*. Енергія відповідних їм осциляторів мала, і тому вони легко збуджуються. Навпаки, короткі акустичні хвилі й оптичні хвилі за низької температури практично не збуджуються: на їх порушення в діапазоні температур $T < \theta_D$ не вистачає теплової енергії.

12. Магнон або спінова хвиля – квазічастинка, яка існує в кристалічних речовинах із впорядкованим розташуванням спінів: феромагнетиках, антиферомагнетиках, феримагнетиках. Магнон – елементарне магнітне збудження у кристалі, за якого спін одного із електронів має протилежну проекцію відносно основного стану. Це збудження може рухатися від одного вузла кристалічної ґратки до іншого завдяки обмінній взаємодії й характеризується квазіімпульсом та енергією. Властивості магнонів описуються статистикою Бозе. У кристалах із багатьма атомами в елементарній комірці кристалічної ґратки існують акустичні й оптичні гілки магнонів, названі так за аналогією із відповідними гілками фононів.

13. Існування магнонів підтверджується експериментами з розсіювання нейтронів, електронів і світла в магнетиках, під час яких збуджуються спінові хвилі. Модель магнонів застосовують у фізиці твердого тіла для пояснення не тільки магнітних, але і теплових, і високочастотних властивостей магнетиків. Наприклад, підвищена теплоємність C феромагнітного кристала нижче температури Кюрі (зокрема максимум C у точці Кюрі) і зумовлена тим, що, крім фононного внеску в теплоємність, робиться такий самий внесок від магнонів.

14. Магнони взаємодіють один з одним і з іншими квазічастинками. Існування магнонів підтверджується експериментами з розсіюванням нейтронів, електронів і світла – усі ці процеси супроводжуються народженням магнонів.

15. Вільні електрони у просторі можуть мати будь-яку енергію – їх енергетичний спектр безперервний. Однак електрони, що належать ізольованим атомам, відповідно до квантової механіки, мають певні *дискретні* значення енергії. Згідно постулату Бора, в ізольованому атомі енергія електрона може приймати тільки строго дискретні значення (відповідно, можна вважати, що електрон знаходиться на одній з *орбіталей*). У кількох атомах, об'єднаних хімічним зв'язком (наприклад, у молекулі), електронні орбіталі розщеплюються у кількості, пропорційній кількості атомів, утворюючи так звані *молекулярні орбіталі.* Подібний же дискретний електронний спектр притаманний також і для наночастинок, що утримують у собі десятки атомів.

16. У макроскопічному кристалі – твердому тілі зі жорстко зв’язаними атомами – кількість можливих електронних орбіталей стає дуже великою, так що енергетичний спектр електронів складається з окремих дозволених *енергетичних зон*, розділених зонами заборонених енергій. Оскільки різниця енергій електронів, що знаходяться на сусідніх орбіталях, стає дуже маленькою, то енергетичні рівні розщеплюються до практично безперервних дискретних наборів (енергетичних зон). Одна з них називається *валентною* зоною, в ній за температури 0 К у діелектриках і напівпровідниках електронами зайняті всі енергетичні стани. За підвищенням енергії наступна за валентною є зона *заборонена* для електронних станів, а далі за нею розташована зона *провідності*. У металах зоною провідності називається найвища дозволена зона, в якій знаходяться електрони провідності.

17. В основі зонної теорії лежать ряд наближень: по-перше, вважається що тверде тіло являє собою ідеально періодичний кристал; по-друге, припускається, що рівноважні положення вузлів кристалічної решітки фіксовані (ядра атомів під час швидкого руху електронів практично нерухомі – це адіабатичне наближення); нарешті, багатоелектронна система зводиться до одноелектронної (вплив на даний електрон всіх інших описується деяким усередненим періодичним полем).

18. Зонна теорія є основою сучасної теорії твердих тіл. Вона дозволяє зрозуміти природу і пояснити найважливіші властивості провідників, напівпровідників і діелектриків. Значення забороненої зони (енергетична щілина Eg між зонами валентності і провідності) є ключовою величиною у зонної теорії, вона визначає оптичні та електричні властивості кристалів.

19. У різних кристалах, а також у різних формах одного й того ж кристала, енергетичні зони розташовуються по-різному. За взаємним розташуванням цих зон речовини ділять на три великі групи:

• *провідники* – у яких зона провідності і валентна зона перекриваються, утворюючи одну зону, яка й називається зоною провідності; таким чином, електрон може вільно переміщатися між ними, отримавши будь-яку допустимо малу енергію (у разі додання до провідника різниці потенціалів, електрони зможуть вільно рухатися з точки з меншим потенціалом в точку з великим, утворюючи електричний струм);

• *діелектрики* – де зони не перекриваються і відстань між ними становить понад 3 еВ; для того, щоб перевести електрон з валентної зони у зону провідності потрібна значна енергія, і тому діелектрики практично не проводять електричний струм;

• *напівпровідники* – в них зони не перекриваються, але відстань між ними становить менш як 3 еВ; для того, щоб перевести електрон з валентної зони у зону провідності потрібна енергія менша, ніж для діелектрика, тому чисті (власні, нелеговані) напівпровідники слабо пропускають струм.

20. У більш загальному підході до побудови теорії твердого тіла виявляється, що передбачення фізичних ефектів методами зонної теорії набагато ширше її вихідних наближень. Наприклад, малі коливання атомів навколо рівноважних положень, що можуть бути описані як фонони, вводяться згодом як збурення електронного енергетичного спектра. Однак ряд багатоелектронних фізичних явищ, таких, як феромагнетизм, надпровідність, і таких, де виграють роль *екситони*, не можуть бути послідовно розглянуті в рамках зонної теорії.

4. Метали

Найважливішою електричною властивістю металів є велика електропровідність. Але необхідно зауважити, що крім металів провідниками електричного струму можуть бути і інші тверді тіла, а також рідини і плазма – іонізований газ. Однак метали і їх сплави, безумовно, найважливіші провідникові матеріали, застосовувані в електротехніці, електроніці і приладобудуванні. Метали, завдяки їхній високій провідності, використовують для виготовлення провідних сполук у мікросхемах, проводів, кабелів, обмоток трансформаторів, хвилеводів, анодів генераторних ламп і т.д.

Твердими провідниками, крім металів, є деякі модифікації вуглецю і оксиди (зазвичай, вони використовуються за високих температур). У ряді випадків виникає необхідність у застосуванні матеріалів зниженого опору – надпровідників і кріопровідників. З іншого боку, знаходять широке застосування і матеріали підвищеного опору, застосовувані для виготовлення резисторів і електронагрівальних елементів.

До рідких провідників відносяться розплавлені метали, а також різні електроліти. Для більшості металів температура плавлення висока; тільки ртуть, а також деякі спеціальні сплави (наприклад, сплави системи індій–галій) можуть бути використані як рідкі провідники за нормальної температури.

Механізм протікання струму в металі – як у твердому, так і в рідкому стані – обумовлений рухом практично вільних електронів, унаслідок чого їх називають провідниками з електронною електропровідністю.

4.1. Визначальні особливості металів

Термін «метал» – грецького походження: «*metallon*» означає «шахта». Металам притаманні характерні металічні властивості: висока електрична провідність, здатність добре відбивати світлові хвилі (блиск), пластичність та висока теплопровідність.

До металів відносяться як деякі хімічні елементи (прості речовини), так і їх сплави, а також металічні сполуки, у тому числі інтерметаліди. Іноді металами називають і інші речовини, що мають ті або інші металічні властивості, наприклад, так називані «синтетичні метали» (інтеркалати), «органічні метали» і ін. Зі 112 елементів у періодичній системі Менделєєва

89 відносять до металів. Границя між металами і неметалами у Періодичній таблиці проводиться по діагоналі від B до At. Деякі елементи, наприклад, германій (Ge) і сурму (Sb), кваліфікувати важко; але вірніше вважати Ge напівпровідником, а Sb – напівметалом. Цікаво відзначити, що олово (Sn) існує як у металевій (β-Sn), так і в напівпровідниковій (α-Sn) модифікації. З іншого боку, у Ge, Si, P і деяких інших «неметалах» в умовах підвищеного тиску існують модифікації з металічною електропровідністю. Але із зонної теорії випливає, що в умовах досить високого тиску усі речовини можуть набувати металічних властивостей. Тому питання про віднесення того або іншого елемента до металів або неметалів варто вирішувати не тільки на підставі розгляду фізичних властивостей простої речовини, але і з урахуванням її хімічних властивостей. Іноді для елементів, що лежать на границі між металами і неметалами, застосовують термін «напівметали» (див. розділ 3.5).

Раніше характерними ознаками металів вважалися тільки блиск, пластичність і ковкість. Однак металічний блиск характерний і для деяких неметалів, наприклад, для напівпровідників. Пластичність також не є визначальною властивістю металів, оскільки відомі і крихкі метали. Тому найбільш характерною фізичною ознакою металів треба вважати негативний температурний коефіцієнт електричної провідності, тобто зниження електричної провідності металу із підвищення температури.

Метали характеризуються особливим видом зв'язку – металічним зв’язком (див. розділ 1.1), за якого кристалічні решітки утворені позитивними іонами, тоді як їх валентні електрони делокалізовані по всьому просторі решітки. Тому метали можна представити у виді остова з позитивних іонів, зануреного в «електронний газ», що компенсує сили взаємного відштовхування позитивних іонів.

За будовою електронних оболонок метали поділяються на чотири групи:

– *s*-метали: усі *s*-елементи, крім H и He;

– *p*-метали: елементи третьої групи (крім B), а також Sn, Pb, Sb, Bi, Po;

– *d*-метали: «перехідні елементи»;

– *f*-метали: також «перехідні елементи», але лантаноїдної групи.

Метали перших двох груп іноді називають «простими». З цих груп виділяються деякі більш вузькі групи: з *s*-металів – лужні метали та лужноземельні елементі, з *d*-металів – метали платинової групи. Група

рідкоземельних елементів включає як d-, так і *f*-метали (підгрупа Sc і лантаноїди).

Більшість металів кристалізується в одному з трьох структурних типів, а саме – у кубічному і гексагональному щільному упакуванні, а також в об'ємноцентрованій кубічній решітці (див. розділ 1.3). У щільних упакуваннях кожен атом (або іон) на рівних відстанях має 12 найближчих сусідів. В об'ємноцентрованих кубічних ґратках у кожного атома є 8 рівновіддалених сусідів, а ще 6 сусідів розташовані на трохи більшій (на 15%) відстані. Тому координаційне число в цій структурі вважають рівним 14 (8 + 6). Міжатомні відстані в кристалічній структурі металів характеризуються «металічним іонним радіусом».

Після плавлення метали зберігають свої електричні, теплові й оптичні властивості. Поблизу температури плавлення у рідких металах спостерігається приблизно такий же ближній порядок, як і в кристалічних металах. Однак з підвищенням температури цей ближній порядок порушується аж до повного розупорядкування.

Фізичні властивості металів змінюються в дуже широких межах. Так, температура плавлення лежить у межах від –39°С (Hg) до +3380°С (W), а густина може бути від 0,53 г/см^3 (Li) до 22,5 г/см^3 (Os). Питомий електричний опір ρ за температури 25°С має значення від 1,6 (Ag) до 140 (Mn) мкОм.см. Температурний коефіцієнт ρ міняється в межах від $4\cdot10^{-3}$ К$^{-1}$ (Hg) до $9\cdot10^{-3}$ К$^{-1}$ (Be).

У металів спостерігається термоелектронна емісія – здатність випускати електрони за високої температури. Емісія електронів виникає також під дією електромагнітного випромінювання у видимій і ультрафіолетовій областях спектра (фотоелектронна емісія), а також під дією зовнішніх електричних полів високої напруженості (тунельна, або автоелектронна емісія). Під час бомбардування поверхні металів електронами відбувається вторинна електронна емісія**,** а внаслідок іонного бомбардування – іонно-електронна емісія. Нарешті, у разі взаємодії поверхні метала с плазмою спостерігається вибухова електронна емісія. Перепад температури викликає в металах появу електричного струму – термо-ЕРС, (ЕРС = електрорушійна сила).

Випромінювання оптичного діапазону майже цілком відбивається поверхнею металів, внаслідок чого вони непрозорі і мають характерний металічний блиск. Відбите від поверхні металів площинно-поляризоване

світло стає еліптично-поляризованим. Деякі метали, наприклад золото (Au), у виді тонкої фольги, просвічуються.

Для використання металів у якості конструкційних матеріалів найважливіше значення має поєднання механічних властивостей – пластичності і в'язкості – зі значною міцністю, твердістю і пружністю. Ці властивості залежать не тільки від сполуки і чистоти металу, але і від досконалості його кристалічної решітки (від наявності дефектів), а також від інших особливостей структури, обумовлених попередньою термічною і механічною обробкою металу.

Механічні властивості металів на практиці визначаються наявністю дефектів, у першу чергу – дислокацій (див. розділ 1.2), тому що переміщення дислокацій по площинах кристалічної ґратки з найбільш щільною упаковкою є основним механізмом пластичної деформації металу. Взаємодія дислокацій с іншими дефектами збільшує опір пластичній деформації. У процесі деформації число дислокацій зростає, відповідно росте й опір деформації (деформаційне зміцнення, або наклеп). Напружений стан і наклеп після деформації ліквідуються методом відпалу. Ріст напруги у місцях «згущення» дислокацій викликає зародження тріщин – зародків руйнування. Найважливіша характеристика механічних властивостей металів – модуль пружності, або модуль Юнга – механічна напруженість, яка відповідає одиничній механічній деформації.

4.2. Електропровідність металів

Основною властивістю будь-якої речовини стосовно електричного поля є перенесення електричного заряду – електропровідність. Це – здатність матеріалу проводити електричний струм під впливом постійної (яка не змінюється у часі) електричної напруги. Якщо речовина міститься в електричному полі з напруженістю E, В/м, то наявні у речовині вільні заряджені частинки – носії заряду – під дією сили $F = qE$, де q – заряд частинки, здобувають прискорення. У металах це заряд електрона: $q = e$. Прискорення зарядів напрямлено у бік вектора E – для носіїв, що мають позитивний заряд + q (наприклад, додатні іони або електронні дірки), або в зворотному напрямку – для носіїв з негативним зарядом – q. Виниклий при цьому упорядкований у просторі рух електричних зарядів (на відміну від їх хаотичного теплового руху) являє собою електричний струм у речовині.

Для електронної провідності ($q = e$), коли у речовині існують вільні носії заряду тільки одного виду, густина струму j, тобто електричний заряд, що протікає за одиницю часу через одиницю площі, перпендикулярної до вектора E, дорівнює:

$$j = Ne\upsilon, \qquad (4.1)$$

де N, $м^{-3}$, – кількість вільних носіїв заряду (концентрація носіїв) в одиниці об'єму речовини; υ, м/с – середня швидкість упорядкованого руху носіїв, що виник під дією електричного поля (дрейфова швидкість). Ця швидкість пропорційна напруженості поля E:

$$\upsilon = uE, \qquad (4.2)$$

де u – коефіцієнт пропорційності, названий рухливістю носіїв заряду, $м^2/(В·с)$.

З урахуванням виразу (4.2), рівняння (4.1) можна подати у вигляді

$$j = \sigma E = E/\rho, \qquad (4.3)$$

де σ [См/м] = Neu – питома електрична провідність; ρ (Ом·м) = $1/\sigma$ – питомий електричний опір (См – сименс – одиниця виміру провідності в системі одиниць СІ).

Рівняння (4.3) являє собою диференціальну форму закону Ома. Питому провідність σ (або питомий опір ρ) визначає густину струму в речовині за заданої

напруженості електричного поля, тобто кількісно характеризує явище електропровідності – електричного перенесення заряду.

Параметри ρ або σ визначають також розсіяння (втрати) електричної енергії в речовині. Відповідно до диференціальної форми закону Джоуля–Ленца густина утвореної теплової енергії p, Вт/м^3 (енергія, що перетворюється в теплоту за одиницю часу і в одиниці об'єму речовини), дорівнює

$$p = E^2/\rho = \sigma E^2. \qquad (4.4)$$

Від формул (4.3) і (4.4) можна перейти до формул для провідності G, опору R і потужності P, що розсіюється у тілі будь-яких розмірів і форми, виготовленому з відповідного матеріалу.

$$P = U^2 G = U^2/R. \qquad (4.5)$$

Для вимірювання питомого опору провідників ρ на практиці користуються позасистемними одиницями. Наприклад, одиницею питомого опору в СІ є Ом·м. Але, крім того, для вимірювання ρ провідникових матеріалів, крім одиниці СІ, часто використовують позасистемну одиницю Ом·мм^2/м, оскільки площу перетину провідника S вимірюють у квадратних міліметрах (мм^2), а довжину провіднику l – у метрах (м):

$$1 \text{ Ом·м} = 10^6 \text{ мкОм·м} = 10^6 \text{ Ом·мм}^2/\text{м}.$$

Зручно виражати питомі опори провідників саме у позасистемній одиниці – мкОм·м, оскільки при цьому зберігаються звичні числові значення ρ. Діапазон значень ρ металевих провідників за нормальної температури 300 К становить від 0,016 мкОм·м для срібла і до 10 мкОм·м для деяких резистивних сплавів, тобто він охоплює всього три порядки. Питома провідність σ провідників виражається в одиницях, обернених одиницям ρ – См/м.

Температурна залежність провідності. Електропровідність металів істотно змінюється зі зміною температури (рис. 4.1). Температурна залежність провідності за звичайних температур має вигляд $\sigma(T) \sim T^{-1}$, але за низьких температур ця залежність слабшає. У разі глибокого охолодження залежність $\sigma(T)$ досягає насичення, рівень якого залежить від концентрації «статичних» дефектів структури. У металах з *феромагнітними домішками* $\sigma(T)$ може *знижуватись* під час охолодження (ефект Кондо).

Для застосувань у електротехнічних та електронних приладах, крім високої провідності, важливо також те, що метал має високу електронну теплопровідність λ_e, Вт/(м·К), (рис. 4.1). Теплопровідність металів зумовлюється саме наявністю високорухливих електронів і тому вона пропорційна величині провідності σ.

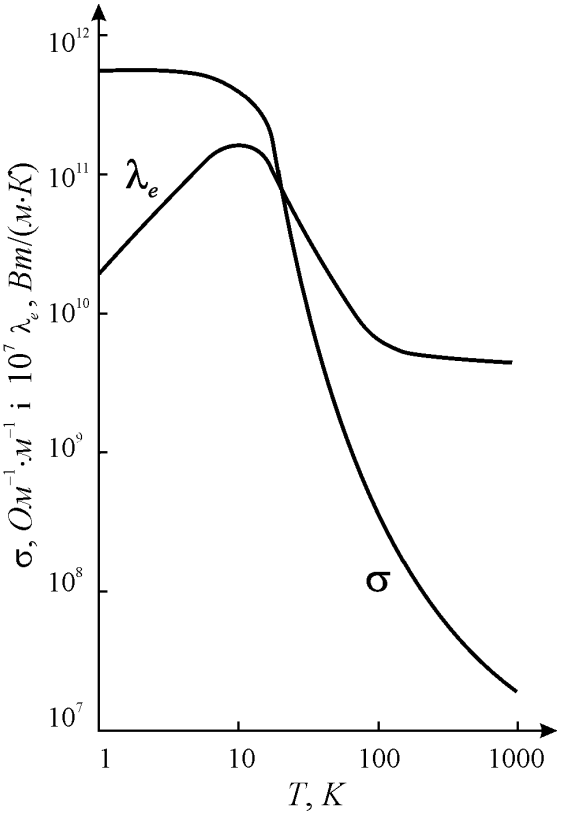


Рис. 4.1. Температурна залежність провідності σ та електронної теплопровідності λ_e на прикладі міді

Однаковість відношення λ_e/σ для різних металів називають законом Відемана–Франца. Оскільки за звичайних температур значення λ_e майже не залежить, а провідність $\sigma(T) \sim T^{-1}$, то й відношення $(\lambda_e/\sigma T)$ мало залежить від температури. Це відношення має однакове значення для багатьох металів і називається числом Лоренца: $L_O = (\lambda_e/\sigma T)$. Для більшості металів за температури 300 К число $L_O \approx 2 \cdot 10^{-8}$ $(В/К)^2$.

Частотна залежність електропровідності. Аж до оптичного діапазону електромагнітних хвиль електропровідність металів суттєво не змінюється з частотою, тому що електрони провідності мають малу масу. Завдяки високій електропровідності метали майже цілком відбивають електромагнітні хвилі: їх коефіцієнт відбиття $R = [(n-1)/(n+1)]^2 \approx 1$, де коефіцієнт заломлення $n = (\varepsilon\mu)^{1/2}$.

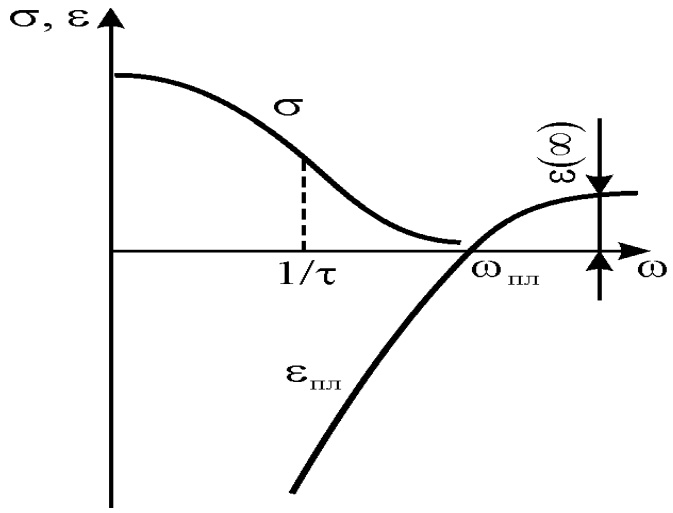


Рис. 4.2. Частотна залежність провідності σ та плазмового внеску в ефективну діелектричну проникність $\varepsilon_{пл}$ в околиці плазмового резонансу в металах (в ультрафіолетовій частині спектру електромагнітних хвиль)

Через малу інерцію легких і рухливих електронів віддзеркалення світла від металів зберігається до оптичного діапазону. Оскільки в діапазоні оптичних частот магнітна проникність $\mu = 1$, то повне відбиття ($R \approx 1$) означає дуже велике значення $\varepsilon_{еф} \approx n^2$ – ефективної діелектричної проникності металу.

Однак вже ультрафіолетовому (УФ) діапазоні електромагнітного спектра проявляється інерція зв'язаного «ансамблю» електронів металу (плазми), і на частоті $\omega_{пл}$ спостерігається плазмовий резонанс. Частота цього резонансу (розташованого біля 10^{16} Гц) обернено пропорційна часу релаксації електронів у плазмі: $\omega_{пл} = 1/\tau_{рел}$. У результаті в УФ діапазоні провідність металу швидко зменшується із підвищенням частоти (рис. 4.2), і метал поступово стає прозорим для жорстких електромагнітних хвиль (рентгенівський діапазон).

Механізм перенесення заряду. Електрони переходять у вільний стан з валентних оболонок атомів металу, а іони утворюють найбільш енергетичну вигідну кристалічну решітку, причому концентрація вільних електронів в металах виявляється досить великий (число атомів в одиниці об'єму приблизно дорівнює 10^{23} см$^{-3}$). Електрони розглядаються як пружні частинки, що практично не взаємодіють, практично не мають об'єму і хаотично пересуваються по кристалу в тепловому русі. Припущення про те, що електрони не взаємодіють один з одним, на перший погляд суперечить існуванню кулонівського відштовхування між ними. Але слід взяти до уваги також і кулонівське тяжіння електронів до позитивно заряджених іонів решітки

кристала. Облік спільної дії всієї періодичної структури кристала на вільні електрони, як показує квантово-механічний аналіз, робить це припущення більш обгрунтованим, хоча і показує його наближений характер. Електронний газ знаходиться в термодинамічній рівновазі з кристалічною решіткою, що встановлюється завдяки зіткненням реніям рухомих електронів з іонами решітки. Електрони у металі завжди перебувають у русі, причому вони рухаються навіть за найнижчих температур (близько абсолютного нуля). Рух електронів хаотичний і різні електрони рухаються з різними швидкостями. У металі найбільше таких електронів, що рухаються з ферміївською швидкістю υ_F ~ 10^6 м/с. Значення цієї швидкості можна визначити, дорівнявши кінетичну енергію електрона енергії Фермі, скориставшись співвідношенням $m_e\upsilon_F{}^2/2 = E_F$.

В ідеальному металі з нескінченною провідністю електричне поле не може існувати. До реального металу можна прикласти лише дуже малу напруженість полю, інакше величезний електричний струм призведе до плавлення металу. За наявності зовнішнього електричного поля у металі тече струм, тобто рух електронів стає напрямленим – на хаотичний рух електронів накладається дрейф. Для розрахунку цього струму потрібно оцінити середню дрейфову швидкість $\upsilon_{ср}$ електронів (швидкість їх хаотичного руху не залежить від поля). Оскільки густина струму j – це кількість електрики, що проходить за одну секунду через одиницю площі провідника, то, відповідно до цього визначення: $j = -n_e e\upsilon_{ср}$.

Якщо густина постійного струму досить велика, наприклад j = 1 А/см^2, то розрахунки свідчать про середню швидкість дрейфового руху електронів $\upsilon_{сер} \le 10^{-3}$ см/с. Таким чином, напрямлений рух електронів у металах відбувається дуже повільно не тільки порівняно зі швидкістю їх безладного руху, але навіть за макроскопічних масштабів.

Рухливість носіїв заряду. Між прикладеною до металу різницею потенціалів і тим струмом, який спричиняє дія поля, існує пряма пропорційність – закон Ома. Записаний у диференціальній формі цей закон має вигляд

$$j = \sigma E. \qquad (4.6)$$

Коефіцієнтом пропорційності між густиною струму j і напруженістю електричного поля Е є питома провідність σ – густина струму в полі одиничної

напруженості. Використовуючи вираз (4.6) для густини струму, можна встановити, що середня дрейфова швидкість $\upsilon_{ср}$ електронів у провіднику пропорційна діючій на них силі:

$$\upsilon_{ср} = (\sigma/e^2 n_e)E = uE.$$

Величину $u = \sigma/e^2 n_e$ – швидкість частинки, зумовлену впливом одиничної напруженості поля, – називають рухливістю**.** Розмірність рухливості $u = \upsilon/E$ дорівнює у СІ [u] = м^2/(с·В); але при цьому почасти губиться фізичний зміст цієї одиниці. Якщо і далі поступитися фізичним змістом, то одиницю рухливості в системі СІ можна записати як [u] = Тл$^{-1}$, оскільки В·с = Вб (вебер), а Вб/м^2 = Тл (тесла, одиниця магнітної індукції в системі СІ). Інша можлива одиниця рухливості у системі СІ також буває незручна для простої інтерпретації:
$[u] = А \cdot с^2 \cdot кг^{-1}$.

Навпаки, у гаусівський системі одиниць CGSE рухливість оцінюється одиницею с/г (секунда/грам), що більш проста, і, отже, більш зрозуміла за змістом. Справді, рухливість характеризує лінійне збільшення швидкості υ (м/с) під впливом сили *f:* $\upsilon = u \cdot f$. Сила $f = ma$ у СІ має розмірність Н = ньютон, що виражається в Гаусівській системі як 1 Н = 10^3 г·10^2 см/с^2, то і рухливість $u = \upsilon/f$ має просту розмірність: с/г.

Саме рухливість характеризує силу опору середовища, через яку дрейфують електрони в електричному полі. Не будь цієї гальмівної сили електрони в електричному полі рухалися б з прискоренням (як у вакуумі), а не з постійною середньою швидкістю, як вони рухаються в кристалі. Таким чином, ***рухливість – ступінь несвободи електронів*** у кристалі.

Аналогія протікання струму в провіднику з рідиною, що тече по трубі, свідчить про те, що електрони в провіднику рухаються з «тертям». Таким чином, є й причини, що гальмують рух електронів усередині металу. Аналізуємо ці причини. Рухливість и виражають через питому провідність σ, а провідність – через рухливість:

$$\sigma = n_e e^2 u \ . \qquad (4.8)$$

Потреба виражати одну характеристику металу (провідність σ) через дві інші (n_e й u) зумовлена тим, що кожна з них визначає істотно різні незалежні характеристики металевого стану. Справді, кількість вільних електронів в одиниці об’єму n_e майже не змінюється зі зміною температури, вона мало

залежить від стану зразка металу (монокристал або полікристал, дуже чистий зразок металу, або з невеликою кількістю домішки). Навпаки, інший параметр – рухливість u – може змінюватися в сотні й тисячі разів зі зміною тільки температури. Крім того, очищення металу від домішок також у багато разів збільшують рухливість. Важливо відзначити, що обидві характеристики – і кількість електронів в одиниці об'єму n_e, і рухливість u – допускають незалежне вимірювання.

Ефект Холла. Одним з найбільш прийнятних методів вимірювання концентрації електронів n_e у провіднику є метод, у якому використовується ефект Холла – виникнення різниці потенціалів у пластині провідника (або напівпровідника), поміщеній в магнітне поле за умови, що по ній тече струм (рис. 4.3).

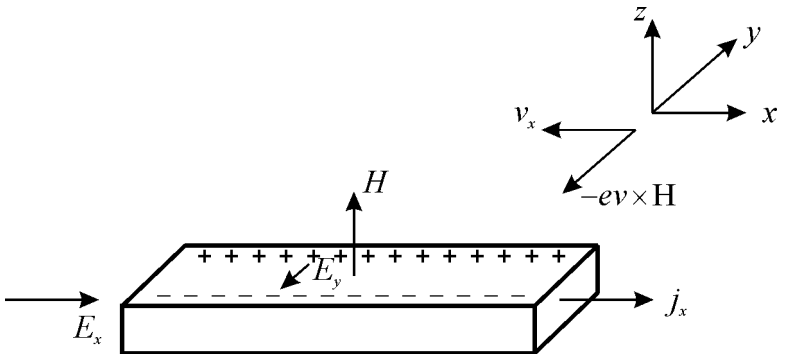


Рис. 4.3. *Схема експерименту Холла*.

Причина ефекту Холла полягає в тому, що з боку електричного і магнітного полів на електрон діє сила Лоренца

$$f_{Лор} = e\,(\boldsymbol{E} + [\upsilon\,\boldsymbol{B}]), \qquad (4.9)$$

під впливом якої електрон прагне рухатися в напрямку, перпендикулярному до векторів $\boldsymbol{E}$ і $\boldsymbol{B}$. Оскільки в цьому напрямку провідник розімкнутий, то й перерозподіл зарядів призводить до появи гальмівної сили – напруженості поля в напрямку осі y (осі координат позначено на рис. 4.3).

Після перетворень дістаємо для y-компоненти полю:

$$E_y = (1/n_e ec)\, j. \qquad (4.10)$$

Оскільки заряд електрона e і швидкість світла c відомі, а параметри j і H можна вимірювати безпосередньо, то формула (4.10) дозволяє визначити кількість електронів в одиниці об'єму провідника. Подібні вимірювання показують, що в металах – добрих провідниках – густина електронів досягає $n_e \sim 10^{23}$ см$^{-3}$. Найбільша густина електронів спостерігається в берилії (n_e ~

$2{,}5\cdot10^{23}$ см$^{-3}$) і алюмінії ($1{,}8\cdot10^{23}$ см$^{-3}$); найменша густина – у цезії ($0{,}9\cdot10^{22}$ см$^{-3}$) і рубідії ($1{,}1\cdot10^{22}$ см$^{-3}$). У металі, що має найвищу електропровідність, у сріблі $n_e = 5{,}9\cdot10^{22}$ см$^{-3}$.

Відповідність густини електронів густині іонів підтверджують зроблені вище висновки: від кожного атома металу відірвався і вільно рухається по кристалу один (або декілька) електронів. Це ще один доказ відносної «вільності» електронів у металах, особливо якщо врахувати, що наведені дані про концентрації електронів узгоджуються не тільки з електричними, але і з іншими вимірюваними (наприклад, електронної теплоємності).

Знаючи кількість електронів в одиниці об'єму, можна обчислити рухливість електронів у металі за формулою (4.8). Для міді, наприклад, рухливість $u = 2\cdot10^{13}$ с/г за кімнатної температури (електрони міді – одні з найбільш рухливих електронів у металах за нормальних умов). Якщо ж порівнювати цю рухливість з рухливістю електронів тієї ж міді, але за дуже низьких температур, то рухливість $2\cdot10^{13}$ с/г виглядає малою: близько абсолютного нуля рухливість електронів у тисячі разів більша.

Магнітоопір (або магніторезистивний ефект). Магнітоопір – це зміна електричного опору матеріалу в магнітному полі. У загальному випадку в разі зміни магнітного поля завжди спостерігається ефект деякої зміни електричного струму (за незмінної електричної напруги). Таки чином, всі речовини тією чи іншою мірою демонструють ефект магнітоопору. Слід зауважити, що у напівпровідниках відносна зміна опору в магнітному полі може бути у десятки і сотні разів більшою, ніж у металах.

Магнітоопір речовини залежить від орієнтації досліджуємого зразка відносно магнітного поля. Справа утому, що магнітне поле не змінює проекції швидкості електронів на напрямок магнітного поля, але завдяки силі Лорентца закручує їх траєкторії у площині, перпендикулярній до магнітного поля. Це пояснює, чому поперечне поле діє сильніше від поздовжнього.

Пояснити цей ефект можна, якщо розглянути траєкторії заряджених частинок у магнітному полі. Нехай крізь зразок проходить струм j_x уздовж осі x (рис. 4.3). Електрони мають теплову швидкість і, оскільки електронний газ є виродженим, то середня швидкість електронів дорівнює ферміївській швидкості (швидкості частинок на рівні Фермі), яка суттєво перевищує швидкість їх напрямленого руху (дрейфу). Без магнітного поля носії заряду рухаються

прямолінійно між двома зіткненнями. Але у зовнішньому магнітному полі H (перпендикулярному до електричного струму) траєкторія електронів буде являти собою ділянку циклоїди довжиною l (це довжина вільного пробігу). Тому за час вільного пробігу (час між двома зіткненнями) уздовж поля E електрон пройде шлях менший, ніж l, а саме $l_x \approx l \cdot \cos\varphi$. Це відповідає зменшенню дрейфової швидкості, або рухливості, а отже, і електропровідності електронного газу, тобто опір має зростати. Відносну різницю між опором за наявності магнітного поля й опором без магнітного поля називають магнітоопором. На основі магніторезистивного ефекту в електронних приладах створюють датчики магнітного поля.

Час і довжина вільного пробігу електронів. Знаючи рухливість, можна оцінити дві дуже важливі характеристики електронів металу: *час* і *довжину* вільного пробігу електронів. Саме для цього й потрібно було виразити розмірність рухливості и у системі CGSE: с/г. Звідси випливає, що час вільного пробігу $\tau = m_e u$ (де m_e – маса електрона) має розмірність секунди. Величину τ називають по-різному, однак найчастіше вживають терміни, узяті з різних галузей фізики: *стала часу* – з механіки; *час вільного пробігу* – з молекулярно-кінетичної теорії газів; *час релаксації* – з теорії розсіювання.

Аналіз руху частинки «з тертям» показує, що відразу, як тільки починає діяти зовнішня сила (у розглядуваному випадку – електричне поле), електрон починає рухатись із прискоренням, його швидкість зростає, але одночасно збільшується і сила тертя, що пропорційна швидкості. Через час, який приблизно дорівнює $\tau = m_e u$, сила гальмування цілком компенсує зовнішню, прискорювальну силу, і частинка рухається зі сталою швидкістю. Таким чином, стала часу характеризує час установлення стаціонарного режиму руху, тобто руху зі сталою швидкістю.

Стала часу для електронів, що рухаються у металі, має досить мале значення: $\tau \approx 2 \cdot 10^{-14}$ с. У постійному електричному полі помітити період вільного руху електрона неможливо: після ввімкнення провідника в електричне коло негайно починає діяти закон Ома. Проте, незважаючи на надзвичайну малість сталої часу τ електронів, період їх «вільного» руху все ж можна спостерігати, і навіть побічно виміряти величину τ. Для цього треба дослідити поводження металів у надвисокочастотних полях, як то було вже показано (див.

рис. 4.2). З частотної залежності провідності – дисперсії $\sigma(\omega)$ – можна експериментально знайти τ для різних металів.

З мікроскопічного погляду рух електронів «з тертям» можна уявити як чергування польоту під дією електричної сили, що прискорює електрон, і його зіткнення, під час якого електрон частково або повністю віддає енергію, здобуту під дією сили. За такого підходу τ – це середній час між двома зіткненнями, а з добутку цього часу і ферміївської швидкості υ_F електронів можна оцінити довжину вільного пробігу δ – середню відстань, що проходить електрон між зіткненнями: $\tau\upsilon_F = \delta$.

Щоб пояснити природу опору провідників, треба визначити, чому електрон у кристалі має кінцеву довжину вільного пробігу, і яке її числове значення. В ідеальному кристалі (у кристалі без дефектів), у якому кожен іон є нерухомим на своєму місці, електрон рухається зовсім безперешкодно, ігноруючи навколишні іони. Пришвидшуючись під впливом прикладеного поля, він збільшує свою енергію доти, доки не зіштовхнеться з межею зразка. Однак в реальному кристалі коливання іонів і статичні дефекти структури перешкоджають руху електрона. Із формули для провідності $\sigma = n_e e^2 u$ і визначення сталої часу $\tau = m_e u$ випливає:

$$\sigma = n_e e^2 \tau / m_e. \qquad (4.11)$$

Якщо і чисельник, і знаменник цієї формули помножити на υ_F, то вираз для питомої електропровідності набуде іншого вигляду:

$$\sigma = n_e e^2 \delta / m_e \upsilon_F. \qquad (4.12)$$

Оскільки добуток маси електрона m_e на ферміївську швидкість є ферміївський імпульс ($p = m_e \upsilon_F$), то формулі (4.12) можна надати такого вигляду:

$$\sigma = n_e e^2 \delta / p.$$

Як буде показано у наступному розділі 4.4, площа поверхні Фермі в простих випадках (лужні метали, мідь, срібло й ін.) являє собою сферу радіуса p і дорівнює: $S_F = 4\pi p^2$. Тому формулу для провідності можна переписати так:

$$\sigma = e^2 S_F \delta / h^3 \qquad (4.13)$$

де h^3 – об'єм одного енергетичного стану у просторі імпульсів.

Значення цієї формули полягає у тім, що вона з очевидністю показує: перенос заряду в металі здійснюють електрони, розташовані поблизу поверхні Фермі – тільки вони можуть сприймати від електричного поля його енергію: безпосередньо над станами, у яких вони знаходяться, є дозволені стани, вільні від інших електронів. Формула (4.13) не зміниться, якщо врахувати складну динаміку електронів провідності, що рухаються в періодичному полі іонів кристалічної ґратки, коли поверхня Фермі не сфера. При цьому, однак, не можна так просто виразити S_F через число електронів в одиниці об'єму n_e.

Скін-ефект. На високих і надвисоких частотах (10^8…10^{11} Гц) електромагнітне поле проникає у провідник на невелику глибину і тим швидше загасає, чим вища частота, чим більші питома провідність і магнітна проникність. Наслідком є нерівномірний розподіл густини струму *по перетину провідника* – поверхневий ефект *(або скін-ефект)*.

Глибиною проникнення δ_{skin} називають таку відстань углиб провідника, за якої амплітуда хвилі зменшується в e раз. З рівнянь Максвелла для глибини проникнення можна отримати такий вираз:

$$\delta_{skin} = (2/\omega\sigma\mu\mu_{0)}^{1/2}, \qquad (4.14)$$

де ω – колова частота; σ – питома провідність; μ – відносна магнітна проникність провідника. Відносна магнітна проникність для більшості добре провідних металів близька до одиниці. Але у феромагнітних матеріалах, де значення $\mu \sim 10^3$, глибина проникнення значно менша. Мінімальна глибина проникнення ($\delta_{skin} \to 0$) тільки в надпровідниках, у яких $\sigma \to \infty$.

У радіотехніці і особливо в техніці надвисоких частот (НВЧ) використовують поняття про опір квадрата поверхні *провідника* R_s*, Ом,*

$$R_s = 1/\sigma\delta_{skin}. \qquad (4.15)$$

Справа у тому, що всередині лінії передавання надвисокочастотні коливання поширюються як електричні та магнітні поля. Вони не передаються по металевих стінках ліній передачі, а поширюються у діелектричному просторі між стінками. Якщо стінки хвилеводів були б виконані з ідеальних провідників ($\sigma = \infty$), то НВЧ сигнали взагалі не проникали б у стінки напрямлюючого

провідника. Близький до цього випадок реалізується на практиці застосуванням надпровідних матеріалів.

У звичайних випадках стінки хвилеводу не є ідеальними провідниками, і тому мікрохвильові поля, хоча і слабко, але проникають у стінки хвилеводу. Глибина проникнення, як видно з формули (4.14), залежить як від частоти мікрохвильових коливань, так і від провідності металу, з якого виготовлені провідники лінії передавання (стінки хвилеводу). Наприклад, для міді за частоти 10 ГГц глибина проникнення становить усього 0,5 мкм. Звідси випливає, що поверхня провідників значно впливає на якість лінії передавання. Недосконала поверхня призводить до втрат – помітного загасання сигналу, що поширюється по хвилеводу НВЧ. Для адекватного перенесення потужності мікрохвильових коливань необхідно, щоб стінки ліній передавання мали товщину, яка дорівнює приблизно 10 скін-шарам, що за частоти 10 ГГц становлять менше за 10 мкм.

Таким чином, головною причиною втрат НВЧ енергії за рахунок скін-ефекту є недостатньо велика електропровідність металу. У разі надпровідності скін-ефекту не виникає.

Кріопровідність металів. Високе значення провідності металу є сприятливим чинником для зниження загасання хвиль у хвилеводах і розширення частоти їх застосування у діапазоні міліметрових хвиль, а також для збільшення добротності резонансних структур НВЧ.

У разі низьких температур (див. рис. 4.1) провідність металів істотно зростає. Більш того, багато металів (їх близько 50) за досить низьких температур стають надпровідниками. Провідність надпровідників деякої критичної температури $T_к > 0$ (температури фазового переходу) стає нескінченною ($\sigma = \infty$), тобто нижче від цієї температури електричний опір на низькій частоті дорівнює нулю ($\rho = 0$). Одночасно в нуль перетворюється і відносна магнітна проникність надпровідника: $\mu = 0$. Надпровідність використовують у кріогенній (охолоджуваній) електроніці.

Але, крім надпровідності, успішно використовують і явище кріопровідності, тобто досягнення вельми малого опору деякими металами за кріогенних температур (77…4 К). Цей опір ρ може бути у сотні й тисячі разів меншим, ніж ρ за нормальної температури. Метали з особливо сприятливими характеристиками, які використовують в діапазоні кріогенних температур, називають кріопровідниками (або гіперпровідниками). З фізичного погляду явище

кріопровідності не подібне до явища надпровідності. Застосування кріопровідників у металевих резонаторах НВЧ та інших мікрохвильових приладах істотно підвищує їхні робочі параметри.

Якщо не зважати на надпровідність, то за гелієвої температури найменший опір має мідь. Поширені й дешеві алюміній та мідь можуть працювати як кріопровідники разі охолодження гелієм (4 К) або рідким воднем (20 К). У разі використання кріопровідності за азотної температури значні переваги має ***берилій***. Берилій і його сполуки токсичні; але берилій, охолоджений рідким азотом (77 К), має найменше можливе значення ρ, причому робота з рідким азотом значно простіша, ніж робота з рідким воднем або гелієм.

Шкідливий вплив домішок та механічних пошкоджень у процесі оброблення металу (наклепу) в умовах кріогенних температур позначається на електропровідності металу набагато відчутніше, ніж за нормальної температури. Тому метал кріопровідника має бути добре очищеним і не мати наклепу (бути у відпаленому стані).

4.3. Теплові властивості металів

Відповідно до класичної електронної теорії металів твердий провідник зображають у вигляді системи, що складається з вузлів кристалічної іонної решітки, всередині якої міститься електронний газ, що складається з колективізованих (вільних) електронів. У колективізований стан від кожного атома металу відокремлюється один або кілька електронів.

Уявляючи метал як систему, у якій позитивні іони утворюють стійкі решітки за допомогою мобільних електронів між ними, можна пояснити природу всіх основних властивостей металів: пластичності, ковкості, значної теплопровідності та великої питомої електричної провідності. У металах, як у твердому, так і в рідкому стані, є велика кількість вільних електронів (електронів провідності), що є носіями заряду під час проходження крізь метал електричного струму. В умовах нормальної температури концентрація електронів провідності у сріблі становить $n_e = 5{,}9 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$, у міді $n_e = 8{,}5 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$ і в алюмінії $n_e = 8{,}3 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$ (рекордсменом за концентрацією електронів є берилій, у якого $n_e = 25 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$). За нормальної температури рухливість електронів у металах складає $u = (2\ldots7) \cdot 10^{-5}$ м^2/(В·с).

Теплопровідність металів. Теплота передається через метал здебільшого тими самими вільними електронами, що визначають і електропровідність метале. Теплопровідність металів велика, оскільки кількість електронів в одиниці об’єму металу дуже велика. Тому зазвичай значення коефіцієнта електронної теплопровідності λ_e металів набагато більше, ніж $\lambda_ф$ діелектриків, де теплопровідність переважно фононна.

Очевидно, що за інших рівних умов, чим більша питома електрична провідність σ металу, тим більший і його коефіцієнт теплопровідності λ. З підвищенням температури, коли рухливість електронів у металі і відповідно його питома провідність σ зменшуються, відношення коефіцієнта теплопровідності металу до його питомої електричної провідності λ/σ має зростати. Математично це виражається законом Відемана–Франца–Лоренца:

$$\lambda/\sigma = L_0 T,$$

де Т – абсолютна температура; L_0 – число Лоренца, яке дорівнює:

$$L_0 = (\pi^2/3)\,(k_B/e)^2. \qquad (4.16)$$

Підставляючи у формулу (4.16) значення постійної Больцмана $k_B = 1{,}38 \cdot 10^{23}$ Дж/К і заряду електрона $e = -1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл, маємо для числа Лоренца значення $L_0 = 2{,}45 \cdot 10^{-8}$ В^2/К^2.

Закон Відемана–Франца–Лоренца для більшості металів добре підтверджується за температур, близьких до нормальної температури, або трохи підвищених. Наприклад, для міді за нормальної температури, підставляючи у формулу (4.1) $\sigma = 57 \cdot 10^6$ См/м і $\lambda = 390$ Вт/(м·К), дістаємо за температури $T = 293$ К параметр $L_0 = 2{,}54 \cdot 10^{-8}$ В^2/К^2, що досить близький до теоретичного значення. За нормальної температури для алюмінію $L_0 = 2{,}1 \cdot 10^{-8}$, для свинцю й олова – $2{,}5 \cdot 10^{-8}$, для заліза – $2{,}9 \cdot 10^{-8}$ В^2/К^2.

Однак у діапазоні низьких температур коефіцієнт Лоренца в рівнянні (4.8) вже не залишається незмінним: так, для міді з охолодженням він проходить через мінімум, але з наближенням до абсолютного нуля знову стає близьким до теоретичного значення L_0.

Теплоємність металів. Метали, незважаючи на велику і майже не залежну від температури електронну теплопровідність, за звичайних умов ($T \sim 300$ К) мають дуже малу електронну питому електронну теплоємність $C_{ел}$.

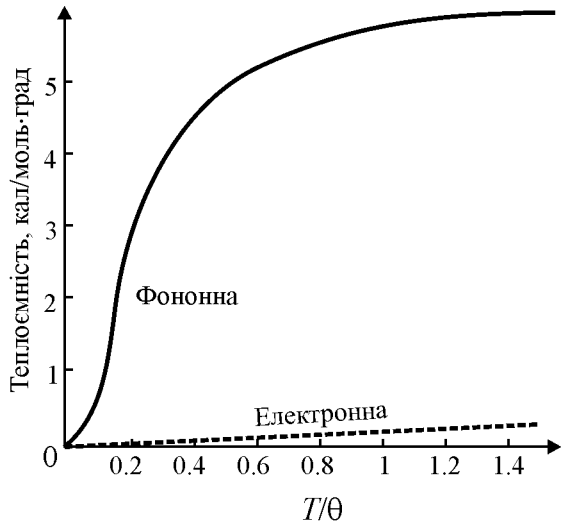


Рис. 4.3. Температурна залежність фононної і частина теплоємності металу змінюється з температурою лінійно, а фононна при низьких температурах знижується відповідно до законові T^3

Цю особливість металів також необхідно враховувати в розрахунках динамічних властивостей приладів електроніки підвищеної потужності. Теплоємність металу визначається коливаннями його кристалічної решітки – фононами. Проте електронний внесок у теплоємність металів зростає прямо

пропорційно абсолютній температурі: $C_{ел} = \xi T$. Тому теплоємність електронного газу металу стає істотною як за дуже низьких (кріогенних) температур, так і за досить високих, коли фононний внесок у теплоємність швидко стає дуже малим.

Термоелектрорушійна сила. У разі з'єднання двох різних металів (або напівпровідників) між ними виникає контактна різниця потенціалів, зумовлена різницею значень роботи виходу електронів і значень концентрації вільних електронів дотичних металів.

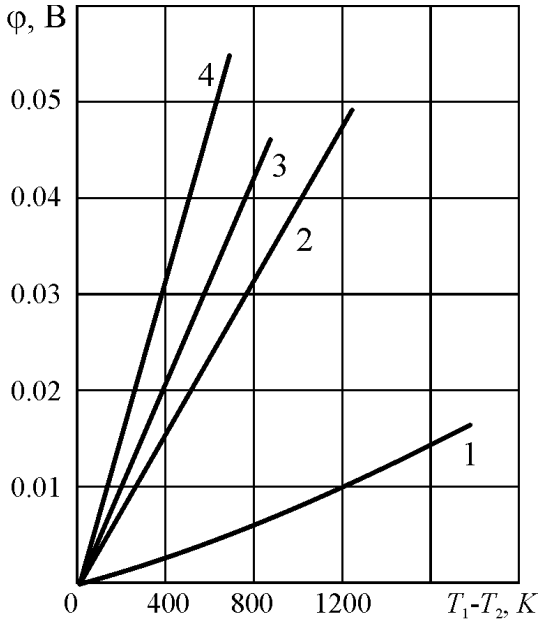


Рис. 4.4. Залежності термо-ЕРС потенціала φ від різниці температур спаїв для термопар: *1* – платинородій-платина, *2* – хромель-алюмель; *3* – мідь-копель, 4 – хромель-копель

Якщо температури точок дотику двох металів різні (температури «спаїв», як часто говорять, маючи на увазі застосування розглянутого явища у термопарах), то сума різниць потенціалів у замкнутому колі з цих металів дорівнює нулю. Якщо ж один зі спаїв металів А і В має температуру T_1, а другий T_2, причому $T_1 \neq T_2$, то між спаями виникає термо-ЕРС:

$$U = (k_B/e)(T_1 - T_2) \ln(n_A/n_B),$$

де n_A і n_B – концентрація вільних електронів у металах А і В відповідно; k_B і e – постійна Больцмана і заряд електрона. Цю формулу можна записати у вигляді

$U = \alpha(T_1 - T_2)$, де α – сталий для пари провідників коефіцієнт, названий коефіцієнтом термо-ЕРС). Таким чином, термо-ЕРС має бути пропорційною різниці температур спаїв (рис. 4.4).

Термопари, складені з двох різних металів або сплавів, широко використовують для вимірювання температур. У термопарах застосовують провідники, що мають великий і стабільний коефіцієнт термо-ЕРС. Навпаки, у вимірювальних приладах і еталонних резисторах необхідно застосовувати провідникові метали і сплави з можливо меншим коефіцієнтом термо-ЕРС, щоб уникнути появи у вимірювальних схемах паразитних термо-ЕРС, що могли б спричинити похибки під час точних вимірювань.

Коефіцієнт теплового лінійного розширення провідників визначається як

$$TK_l = l^{-1}dl/dT,$$

де l – довільний лінійний розмір виробу з матеріалу. Цей коефіцієнт необхідно знати з погляду сумісної роботи різних сполучених матеріалів у тій або іншій конструкції. Нехтування цим знанням може призвести до розтріскування, або порушення вакуум-щільної сполуки зі стеклами, керамікою й іншими матеріалами у разі зміни температури і т. ін. Знання TK_l необхідне також для розрахунку температурного коефіцієнта електричного опору проводу

$$TK = TK_\rho - TK_l. \qquad (4.17)$$

Для чистих металів зазвичай $TK_l < TK_\rho$, тобто для них можна вважати приблизно $TK_R = TK_\rho$. Однак для сплавів, що мають малий TK_ρ, формула (4.17) має практичне значення.

Значення TK_l твердих металів зростає з підвищенням температури і наближенням до температури плавлення. Тому за нормальної температури легкоплавкі метали зазвичай мають порівняно високі, а тугоплавкі метали порівняно низькі значення TK_l.

Унаслідок деформації металів значно змінюється їх електричний опір. Це явище використовують у ***тензометрії.*** Тензометричні сплави застосовують для датчиків деформації під дією механічних зусиль (зазвичай розтягання) різних конструкцій. Дія таких датчиків ґрунтується на зміні опору під час розтягання тензометричного елемента. Коефіцієнт тензочутливості визначають з виразу $K_p = (\Delta R/R):(\Delta l/l)$, де $\Delta R/R$ – зміна опору R унаслідок деформації Δl елемента

довжиною l. У більшості випадків K_p = 1,6 – 2,2, винятком є нікель, коефіцієнт якого K_p = 10.

Основним матеріалом для тензометричних датчиків, що працюють за порівняно невисоких температур, є константан. Для високотемпературних датчиків застосовують сплави системи Fe – Cr – Ni.

Механічні властивості провідників характеризуються границею міцності під час розтягання, відносним подовженням під час розриву, крихкістю, твердістю й іншими параметрами. Механічні властивості металевих провідників великою мірою залежать від механічного і термічного оброблення, наявності домішок і т. ін. Відпал призводить до істотного зменшення міцності але до збільшення відносного подовження.

4.4. Електронні властивості металів, поверхня Фермі

Класична електронна теорія металів (теорія Друде). Висока електропровідність і теплопровідність металів, а також характерний металічний блиск свідчать про те, що електрони в металі поводяться як вільні. До такого ж висновку приводить аналіз закону Ома: якою б малою не була напруга на ділянці металевого провідника, вона завжди викликає струм, сила якого пропорційна напрузі, причому коефіцієнт пропорційності $1/R$ такий самий, як і для великих значень струму і напруги. Якби електрони в металі були зв'язані з конкретними іонами, розміщеними у вузлах кристалічної ґратки, то спостерігалося б деяке граничне значення напруженості електричного поля, з якого й починав би виконуватися «звичайний» закон Ома. Інакше кажучи, за малої напруженості електричного поля електропровідність провідника була б меншою, ніж за великої. Те, що таке явище не спостерігається, свідчить на користь моделі вільних електронів.

Проводилися дослідження з визначення відношення заряду до маси носіїв заряду в металах. У цих експериментах котушки з металевого дроту (мідного, алюмінієвого і срібного) приводилися у швидке обертання, а потім різко гальмувалися. Вільні носії заряду за цих умов мали б рухатися по інерції. Дійсно, під час гальмування котушок реєструється електричний струм; відповідний розрахунок дає для відношення e/m_e значення, близьке до відношення заряду до маси для вільних електронів ($1{,}76 \cdot 10^{11}$ Кл/кг). Таким чином, прямі експериментальні дані підтверджують припущення про те, що електричний струм у металах зумовлений напрямленим упорядкованим рухом вільних електронів під дією зовнішнього електричного поля.

Відповідно до цього закону твердий провідник є системою, що складається з вузлів кристалічної іонної решітки, усередині якої міститься електронний газ з усуспільнених (вільних) електронів. У вільний стан від кожного атома металу переходить від одного до двох електронів. До електронного газу можна застосовувати закони статистики звичайних газів.

Під час вивчення хаотичного (теплового) руху електронів, напрямленого під дією сили електричного у теорії Друде, був виведений закон Ома. У разі зіткнень електронів з вузлами кристалічної ґратки енергія, нагромаджена під час прискорення електронів в електричному полі, передається іонній основі

провідника, унаслідок чого він нагрівається (закон Джоуля–Ленца).

Таким чином, класична електронна теорія металів давала змогу аналітично описати і пояснити отримані експериментально основні закони електропровідності та втрат електричної енергії в металах. Виявилося можливим також пояснити і зв'язок між електропровідністю і теплопровідністю металів. Крім того, деякі експерименти підтвердили гіпотезу про електронний газ у металах, а саме те, що внаслідок скривлення траєкторії електронів у металевій пластинці, поміщеній в поперечне магнітне поле, виникає поперечна електрорушійна сила і змінюється електричний опір провідника.

Отже, від інших твердих тіл метали відрізняються тим, що в них є вільні електрони, які не «прив'язані» до атома, а рухаються по всьому металу. З вільними електронами пов'язані не тільки електричні властивості металів, але й інші властивості, наприклад, *пластичність*. Припустивши, що електрони металу – класичний газ, Друде запропонував модель металу у вигляді «посудини», що містить «газ» вільно циркулюючих електронів, і вивів формули для високочастотної електропровідності $\sigma(\omega)$ та електронної теплопровідності λ_e. У сучасних позначеннях:

$$\sigma = \sigma_0/(1 - i\omega\tau); \quad \sigma = ne^2\tau/m; \quad \lambda_e = L\sigma_0,$$

де n – кількість електронів у 1 см^3; $\omega = 2\pi\nu$ – частота електричного поля; σ_0 – провідність на низькій частоті; τ – час вільного пробігу електронів; L – універсальна постійна (число Лоренца); T – температура. Частотну залежність σ було показано на рис. 4.2, а закон Відемана–Франца, з якого випливає число Лоренца, буде розглянуто в підрозділі 4.3.3.

Таким чином, уявляючи метал як систему, у якій позитивні іони скріплюються за допомогою вільно мобільних електронів, легко зрозуміти природу всіх основних властивостей металів: пластичності, ковкості, високих значень теплопровідності й електропровідності.

Однак виявилися і ***суперечності*** деяких висновків теорії Друде з експериментальними даними. Вони полягали у розбіжності температурної залежності питомого опору, що спостерігається в експерименті і теорії; у невідповідності теоретично отриманих значень теплоємності металів експериментальним даним. Теплоємність металів, що спостерігається, значно менша від теоретичної залежності Друде і така, начебто електронний газ майже

не поглинає теплоти під час нагрівання металевого провідника. Ці суперечності можна подолати, розглядаючи деякі положення з позицій квантової механіки.

Таким чином, модель вільних електронів виявилася неспроможною щодо деяких теоретичних очікувань, особливо щодо теплоємності електронного газу, тобто кількості енергії, необхідної для того, щоб підвищити температуру газу. Експеримент показав, що енергії потрібно значно менше, ніж згідно з теоретичними очікуваннями. Головний недолік моделі Друде полягає у припущенні, що електрони у металі вільні так само, як і молекули ідеального газу.

Квантовий розподіл в електронному газі металу. На відміну від класичної електронної теорії в квантовій механіці показано, що електронний газ у металах за звичайних температур перебуває у стані *виродження*. У такому стані енергія електронного газу майже не залежить від температури, тобто тепловий рух майже не змінює енергії електронів. Тому на нагрівання електронного газу теплота не витрачається, що і виявляється під час вимірювання теплоємності металів. Стану, аналогічного звичайним газам, електронний газ набув би за температури кілька тисяч градусів (коли всі метали були б уже розплавлені).

Згідно квантової статистики, в електронному газі однакову швидкість і напрямок руху можуть мати не більше двох електронів. Електрони заповнюють усі дозволені стани за швидкістю (тобто, імпульсом), але вище, ніж цього вимагає принцип заборони (Паулі), не підіймаються. Як показано на рис. 4.5, зайнята ділянка простору швидкостей є безліччю станів, обмежених сферичною поверхнею. Швидкості електронів газу зображуються крапками в ділянці простору швидкостей (або імпульсів), обмеженій ***поверхнею Фермі,*** що являє собою межу між «зайнятими» і «незайнятими» швидкостями в електронному газі за абсолютного нуля. Кожна крапка відповідає електрону зі швидкістю *V*, всі електрони з тією же швидкістю зобразяться крапками на сфері радіуса *V*.

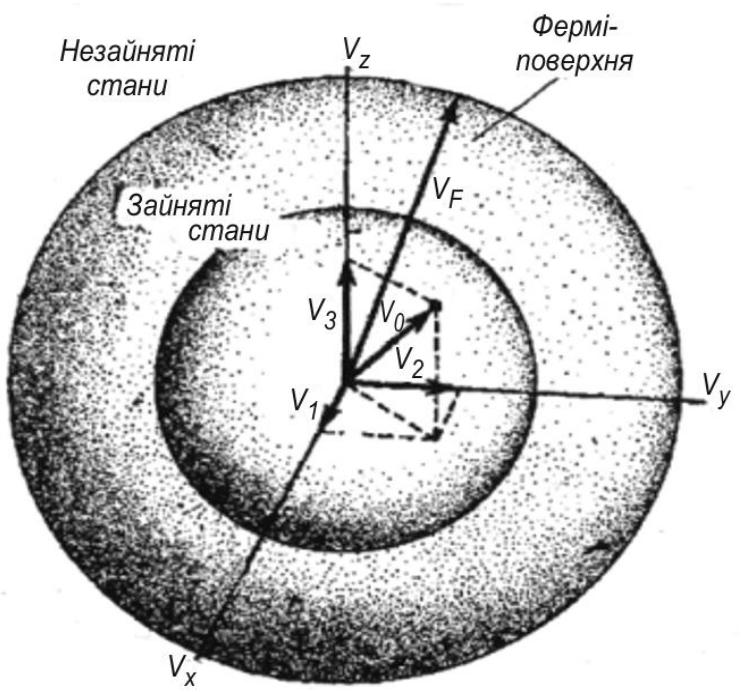


Рис. 4.5. «Простір швидкостей» – тривимірна система координат, стан руху електронів (показано окремими крапками)

Електронам з іншими швидкостями будуть відповідати крапки на сферах інших радіусів. Зайняті стани – усередині сфери, усі незайняті стани розміщені поза окресленою сферою. Поверхня Фермі є межею між «заповненими» і «незаповненими» швидкостями в електронному газі; найвища «заповнена» швидкість є швидкістю Фермі, що позначається через V_F.

Така теорія електронного газу в металі дозволяє успішно пояснити більшість електронних властивостей металів. Зокрема, принцип заборони пояснює малу теплоємність електронного газу (див. рис. 4.3). У процесі нагрівання металу електрони нижніх станів не можуть збільшити свою швидкість, оскільки стани, розміщені над ними, уже зайняті. Таким чином, термічно збуджуються тільки електрони зі швидкостями *поблизу поверхні Фермі* – лише вони можуть піднятися в незайняті стани, що вище над рівнем Фермі.

Квантовий розподіл за швидкостями в електронному газі істотно відрізняється від *класичного* розподілу молекул за швидкостями у звичайному газі, описуваного функцією Максвелла – Больцмана. Класичний розподіл молекулярних швидкостей в ідеальному газі *суттєво змінюється* зі зміною температури: якщо температура низька, то максимум розподілу буде вужчим, ніж за високої температури, а з її підвищенням температури цей максимум зміщується у бік великих швидкостей (див. рис. 3.1, *а*). Навпаки, для квантового розподілу електронного газу в металах густина станів за абсолютного нуля (рис.

3.1, *б*, пунктирна крива) густина станів мало відрізняється від розподілу за кімнатної температури (рис. 3.1, *б*, суцільна крива).

Однак для вивчення електричних і теплових властивостей металів використовують розподіл не за швидкостями, а за енергіями.

Енергетичний рівень Фермі. У розділі 3 вже розглядалась квантова статистика електронів, у тому числі і в металах. Для визначення кількості вільних носіїв заряду в металі або напівпровіднику необхідно знати кількість енергетичних рівнів (станів) у зоні провідності, фактично зайнятих електронами, і кількість вільних рівнів енергії (станів) у валентній зоні. Залежна від температури і енергії імовірність $f(T,E)$ перебування електрона на енергетичному рівні E визначається функцією розподілу Фермі–Дірака

$$f(E,T) = \{\exp[(E - E_F)/k_BT] + 1\}^{-1},$$

де k_B – постійна Больцмана; T – абсолютна температура; енергія E_F – рівень Фермі. З наведеної формули видно, що функція розподілу для рівня $E = E_F$, коли $T \neq 0$, дорівнює $f = ½$. Таким чином, рівень Фермі – це такий енергетичний рівень, імовірність заповнення якого за температури, відмінної від абсолютного нуля, дорівнює ½.

В основному стані, за температури $T = 0$ К:

– для енергій, що розміщені *нижче* від рівня Фермі, функція розподілу Фермі–Дірака дорівнює одиниці, тому що $E < E_F$ і $\exp[(E - E_F)/k_BT \to 0$. Це означає, що всі рівні, які лежать нижче від рівня Фермі, за температури абсолютного нуля зайняті електронами;

– для енергій, що розміщені *вище* від рівня Фермі, функція розподілу Фермі–Дірака дорівнює нулю, оскільки $E > E_F$ і за $T \to 0$ значення $\exp[(E - E_F)/ k_BT \to \infty$, $f(T,E) \to 0$, тобто за температури абсолютного нуля всі рівні, що лежать вище від рівня Фермі, вільні.

Таким чином, у металах за температури $T = 0$ рівень Фермі *поділяє зону провідності навпіл* – на заповнену частину зони і на порожню частину зони – без яких-небудь енергетичних щілин між цими частинами.

Наскільки класична статистика Максвелла – Больцмана відрізняється від статистики Фермі – Дірака демонструє рис. 4.6. Однак цю статистику використовують лише тоді, коли потрібно враховувати квантові ефекти, причому частинки (у цьому разі – електрони) не відрізняються одна від одної.

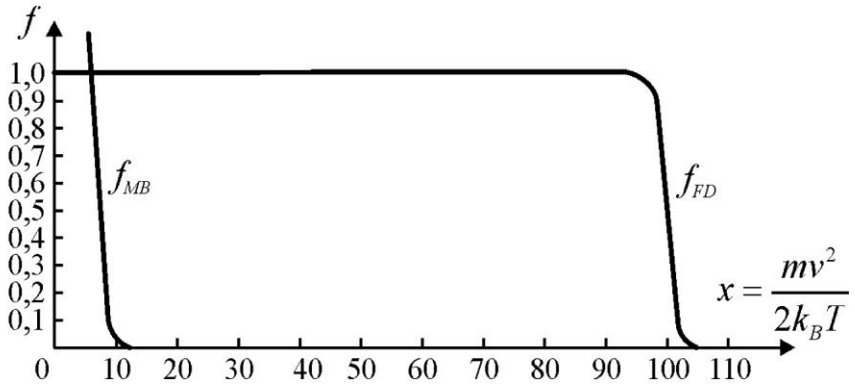


Рис. 4.6. Порівняння розподілу Максвелла–Больцмана f_{MB} і Фермі–Дірака f_{FD} в околі кімнатної температури

Квантові ефекти виявляються в тому разі, коли концентрація частинок n більша від квантової концентрації n_q, за якої відстань між частинками близька до довжини хвилі де Бройля, тобто коли хвильові функції частинок дотикаються, але не перекриваються. Ця ситуація відповідає металам. Унаслідок електростатичного відштовхування вільні електрони в металі ніколи не наближаються один до одного: кожен електрон оточений вільною порожниною, у яку інший електрон не може ввійти. Але ця порожнина частково заповнюється позитивним зарядом від кристалічної ґратки, тому цей позитивний заряд екранує електрон від усіх інших. Таким чином, завдяки електричній силі відштовхування електрони, рухаючись всередині металу, рідко зіштовхуються.

Квантова концентрація залежить від температури. Статистику Фермі–Дірака у напівпровідниках зазвичай застосовують у разі низьких температур, але для металів і кімнатна (нормальна) температура вже низька, тому що енергія Фермі в металах велика. Як видно з рис. 4.6, функція Фермі за температури 300 К для металу змінюється тільки у вузькому діапазоні біля енергії Фермі.

На відміну від ідеального газу, у якому додаткова енергія поглинається *всіма молекулами*, у металі поглинене тепло передається лише відносно не багатьом частинкам *поблизу фермі-поверхні*. Ось чому для підвищення температури електронного газу потрібно значно менше теплоти (див. на рис. 4.3 електронну теплоємність $C_{\text{ел}}$).

Зауваження щодо зонної теорії металів. Зонну теорію було розглянуто вище (у підрозділі 3.5). Встановлено, що електрон має одночасно властивості як частинки, так і хвилі, причому в разі тісного розташування іонів у решітці хвильові властивості електрона обов’язково виявляють себе.

Застосування одноелектронної зонної теорії з «блохівськими» хвильовими функціями добре справджується для металів із *s*- і *p*-електронами, орбіталі яких мають велику просторову довжину і значне взаємне перекриття. Але для металів з *d*- і *f*-орбіталями застосовувати зонну теорію потрібно обережно. У цих металах і сплавах електрони провідності можуть мати *підвищену ефективну масу,* та й інші фізичні властивості таких кристалів стають специфічними.

Детальніше зони у металах були розглянуті у підрозділі 3.5, де наведено конкретні приклади: енергетичні спектри одного із самих «простих» за електронною структурою металів – натрію (рис. 3.23), а також досліджено зонну структуру для найпоширенішого провідника – міді (рис. 3.24).

У кристалах довжина хвилі електрона залежить від його імпульсу (для зручності розрахунків використовується не довжина хвилі λ, а хвильове число k, що дорівнює кількості хвиль, які укладаються на деякій відстані, і виражається формулою $k = 2\pi/\lambda$). Очевидно, що хвильове число електрона прямо пропорційне його швидкості. Рух електрона можна досить точно описати, урахувавши зв’язок між хвильовим числом електрона і його енергією; крива цієї залежності схожа на залежність енергії від швидкості. Тому частіше говорять про *фермі-поверхні* у просторі хвильових чисел – замість простору швидкостей, як на рис. 4.5.

Скривлення поверхні Фермі під впливом кристалічної решітки змінює густину дозволених станів поблизу неї, а це впливає на електричні, теплові і магнітні властивості металу. Чим більше електронів розташовано поблизу поверхні Фермі, тим більше електронів може збільшити свою енергію під час нагрівання тіла, а отже, і електронів, що орієнтують свої спіни в магнітному полі, що приводить до збільшення парамагнітного ефекту в металі.

Таким чином, «простір хвильових чисел», що характеризує енергію залежно від хвильового числа, більш зручний метод для зображення руху електрона в решітці, ніж «простір швидкостей». Рівень Фермі вказує на найвищий енергетичний стан, зайнятий електронами. Зайняті стани розміщуються нижче, а незайняті вище від цього рівня. Хвильове число, за якого крива перетинає рівень Фермі, указує на положення фермі-поверхні в просторі хвильових чисел.

Метали завжди мають електрони на «незаповнених» рівнях – вище від заборонених енергетичних щілин. Саме тому вони є добрими провідниками

електрики. Тобто метали мають таку поверхню Фермі, від якої електрони завжди можуть бути легко переведені на дозволені і незаповнені вищі енергетичні рівні. В будь-якому провіднику струм переноситься тими вільними електронами, які під дією електричного поля легко прискорюються, переходячи на дозволені але незаповнені стани.

Для металу характерним є те, що його здатність проводити електричний струм зменшується у разі підвищення температури. Це зумовлено тепловими коливаннями кристалічної решітки. Електрони, що прискорюються, розсіюються на теплових коливаннях кристалічної решітки, і тому швидкість електронів зменшується. Підвищення температури підсилює теплові коливання і тим самим скорочує вільний пробіг електронів між двома зіткненнями з коливаннями ґратки. Навпаки, зниження температури металу збільшує інтервали між зіткненнями як і час релаксації, що й призводить до збільшення електропровідності.

Електропровідність будь-якого металу може бути обчислена, якщо відомі форма поверхні Фермі і час релаксації для всіх електронів на цій поверхні. Поверхня Фермі дозволяє оцінити провідність металом тепла або звуку за різних умов. Нарешті, знання форми поверхні Фермі потрібне для пояснення кристалічної будови металу, поглинання і відбиття світла, властивості надпровідності за низьких температур і багатьох інших фізичних властивостей.

Носіями електричного заряду в металах є вільні електрони, названі також електронами провідності. Електрони провідності – типові квазічастинки. За своїми властивостями вони досить істотно відрізняються від звичайних електронів (у вільному просторі), хоча заряд електрона провідності збігається із зарядом електрона у вакуумі. Енергія електрона-квазічастинки є складною періодичною функцією імпульсу. Фіксованим її значенням у імпульсному просторі відповідають *поверхні однакової енергії.* Залежність форми цих поверхонь і їх розмірів від значення енергії визначає закон дисперсії квазічастинки. Для електрона у вільному просторі поверхні однакової енергії – це сфери. Для електрона провідності у металі поверхні однакової енергії можуть бути складними.

Поверхня Фермі «відгороджує» частину імпульсного простору, зайняту електронами в основному стані. Більшість електронів розміщуються усередині неї, і лише іноді – ззовні (у смузі k_BT, див. рис. 4.6). Поверхні Фермі різних металів дуже несхожі одна на одну. В одних металах вони нагадують більярдні

кулі (K, Na, Rb, Cs), в інших – складні конструкції різної форми (Au, Ag, Cu, Zn, Cd і ін.). Одну з простих фермі-поверхонь – кристала міді – показано на рис. 4.7.

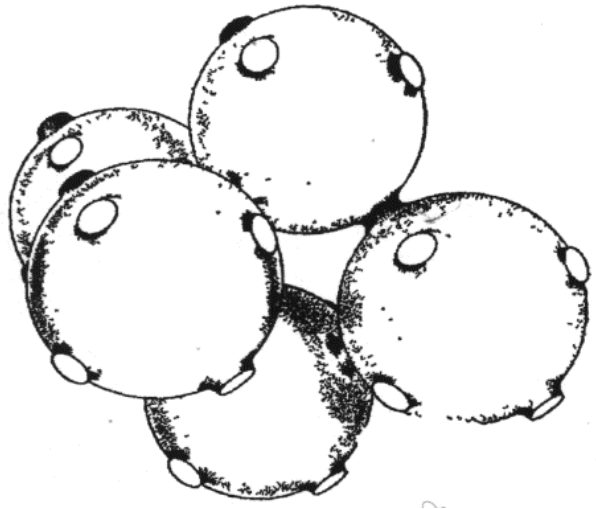


Рис. 4.7. Розширена зонна схема міді, що складається з повторюваних поверхонь Фермі першої зони. Кожні поверхні Фермі з'єднуються в області контакту

Приклад цей обрано тому, що мідь має одне з найвищих значень провідності і широко застосовується в електротехніці й електроніці. Кожні поверхні Фермі з’єднуються в ділянці контакту.

Підвищення енергії будь-якого кристала (зокрема металу) можна описати як народження квазічастинок. Підвищити енергію вільних електронів металу можна, тільки перемістивши щонайменше одну частинку з-під поверхні Фермі у зовнішню ділянку імпульсного простору. Але поява електрона поза поверхнею Фермі завжди супроводжується появою *вільного місця в зоні заповнених станів – дірки*, яку можна трактувати як своєрідну квазічастинку – античастинку для народженого електрона. Таким чином, підвищення енергії вільних електронів металу завжди супроводжується народженням двох квазічастинок. Називаючи дірку античастинкою, мають на увазі можливість рекомбінації: у разі повернення електрона «на своє місце» (під поверхню Фермі) метал знову виявляється в основному стані, оскільки обидві квазічастинки – електрон і дірка – зникають.

У металах – добрих провідниках – підвищення температури лише незначно змінює розподіл електронів в імпульсному просторі. З-під поверхні Фермі вибираються лише електрони, розміщені безпосередньо під нею, і віддаляються на малу від неї відстань. Ось чому так важливо визначити і досліджувати найближчий окіл поверхні Фермі – ту ділянку імпульсного простору, у якій існують квазічастинки – електрони і дірки.

Зміна енергії частинки дорівнює швидкості частинки, помноженій на зміну імпульсу. Тому для досить повного опису електронного енергетичного спектра металів потрібно знати форму поверхні Фермі та значення швидкості електронів, розміщених на цій поверхні.

Механізм проходження струму крізь провідник – складний. За рахунок напруженості електричного поля електрони нескінченно малими порціями збільшують свій імпульс (і енергію) і, зіштовхуючись з чужорідними атомами, дислокаціями, границями кристалітів, фононами – з будь-якими дефектами кристалічної решітки – віддають їм здобутий від поля імпульс. Для електронів у цілком заповнених зонах такий процес неможливий: принцип заборони Паулі заважає їм перебудовуватися усередині однієї зони, а для переходу із зони у зону потрібна кінцева – причому за атомними масштабами велика – енергія. У перенесенні заряду в разі проходження електричного струму можуть брати участь лише електрони з частково заповнених зон, що й є в металах. Заряд переноситься електронами з енергією, близькою до максимальної, – саме над такими електронами і є вільні стани.

Вплив магнітного поля. «Витягти» квазічастинку з кристала, щоб вивчити її властивості, принципово неможливо, оскільки вона являє собою *колективне збудження всього кристала*. Можна лише теоретично встановити зв’язок між динамікою (законом дисперсії) квазічастинок і властивостями кристала, а потім вимір цих властивостей застосовувати як індикатор енергетичного спектра. Для цього природно використовувати такі властивості, які найбільш чутливі до закону дисперсії. З різних властивостей металів передусім слід відзначити ті, котрі кристал виявляє в сильному магнітному полі.

Поки на електрон не діють ніякі зовнішні сили, він перебуває у певній точці імпульсного простору (але «спокій» у просторі імпульсів не означає фактичної «зупинки» електрона – він рухається у кристалі, і середня кінетична швидкість його руху досягає в металах 10^6 м/с). Коли метал помістити у магнітне поле, то на електрон починає діяти сила, напрямлена перпендикулярно до його швидкості (сила Лоренца). Складна залежність енергії від імпульсу робить складним і рух електронів у магнітному полі. Однак підсумком досліджень зміни руху електронів у магнітному полі є визначення *форми*

поверхні Фермі і швидкостей електронів, розміщених на ній. За цих умов аналізується рух тих електронів, енергія яких дорівнює ферміївській.

Характер руху електрона провідності в магнітному полі можна визначити з урахуванням, по-перше, того, що магнітне поле *не змінює енергії електрона* (вектор сили Лоренца напрямлений перпендикулярно до вектора швидкості електрона), а по-друге те, що на електрон, який рухається уздовж магнітного поля, сила Лоренца зовсім не діє. Тому електрон з енергією, що дорівнює ферміївській, у магнітному полі рухається *по поверхні Фермі*. Траєкторія електрона в імпульсному просторі – це зазвичай замкнута крива, по якій електрон виконує періодичний циклічний рух (рис. 4.8). У деяких випадках траєкторія електрона прагне до нескінченності, і рух стає аперіодичним.

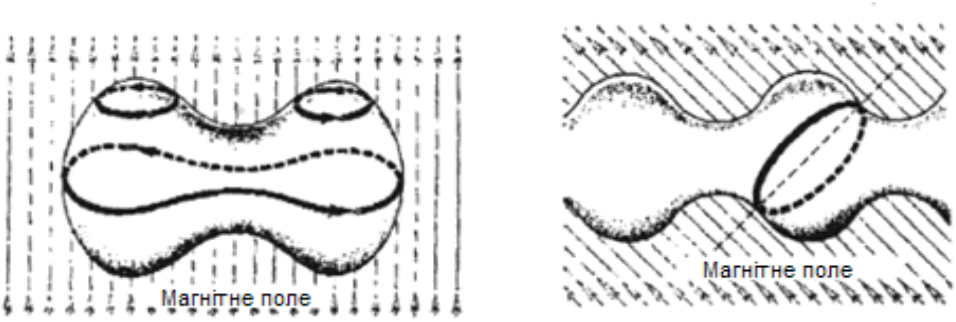


Рис. 4.8. Траєкторії електрона в імпульсному просторі – криві, що характеризують перетин поверхні Фермі площиною, перпендикулярною до напрямку магнітного поля (траєкторія замкнута – електрон робить по ній періодичний рух)

Визначивши траєкторію в імпульсному просторі, можна передбачити, як зміниться згодом швидкість електрона, а, отже, і його траєкторія в реальному просторі. Цей рух зручно розглядати як суму двох рухів: уздовж магнітного поля (він майже не відрізняється від руху електрона, коли на нього не діє сила Лоренца) і в площині, перпендикулярній до магнітного поля. Саме останній рух і становить значний інтерес, оскільки він істотно залежить від закону дисперсії.

Виявляється, що проекція траєкторії на площину, перпендикулярну до магнітного поля, і є повернеою на 90° траєкторією електрона в імпульсному просторі. Для того, щоб розміри обох траєкторій збіглися, треба порівняти масштаби реальної й імпульсної систем координат. Перевідний множник дорівнює c/eH (c – швидкість світла; e – заряд електрона; H – напруженість магнітного поля). Елементи траєкторії електронів у координатному просторі можна вимірювати, що й дозволяє вимірювати елементи поверхні Фермі.

Форма поверхні Фермі. Жоден з методів дослідження поверхні Фермі

не є універсальним. Деякі з них дозволяють описати лише окремі деталі поверхні Фермі – перемички, куточки, заокруглення. Із цих багатьох деталей поверхні Фермі можна відтворити і всю поверхню, але це нелегко зробити, особливо якщо поверхня Фермі складним чином пронизує імпульсний простір.

Вивчати форму поверхні Фермі найбільш ефективно на основі ***гальваномагнітних*** явищ, що ґрунтуються на об'єднанні ефектів, пов'язаних із проходженням постійного струму крізь провідник, поміщений у постійне магнітне поле. Провідність металу в заданому напрямку пропорційна шляху, на якому заряд здобуває енергію від електричного поля. Оскільки в площині, перпендикулярній до магнітного поля, траєкторія електрона подібна до його траєкторії в імпульсному просторі, то і провідність, і електроопір у сильному магнітному полі підпорядковуються закону дисперсії електрона.

Оскільки ідеальних металів немає, то електрони мають *кінцеву довжину вільного пробігу*. Якщо вона все ж велика, то *залежно від напрямку* магнітного поля електроопір металу може змінюватися *у багато разів*. Досліджуючи цю залежність експериментально, можна установити ряд важливих характеристик закону дисперсії електронів провідності – визначити «напрямки відкритості», з'ясувати, як саме відносно кристалофізичних осей розміщується «гофрований циліндр», зображений на рис. 4.8, які його поперечні розміри і т. ін. Це дозволяє відтворити контури поверхні Фермі – «побачити» її в цілому, отримати її загальний абрис. Деталі цієї поверхні дозволяють розглянути інші способи, наприклад, циклотронний резонанс і поглинання ультразвуку металом. Широко використовуються і інші методи дослідження поверхні Фермі, рис. 4.9.

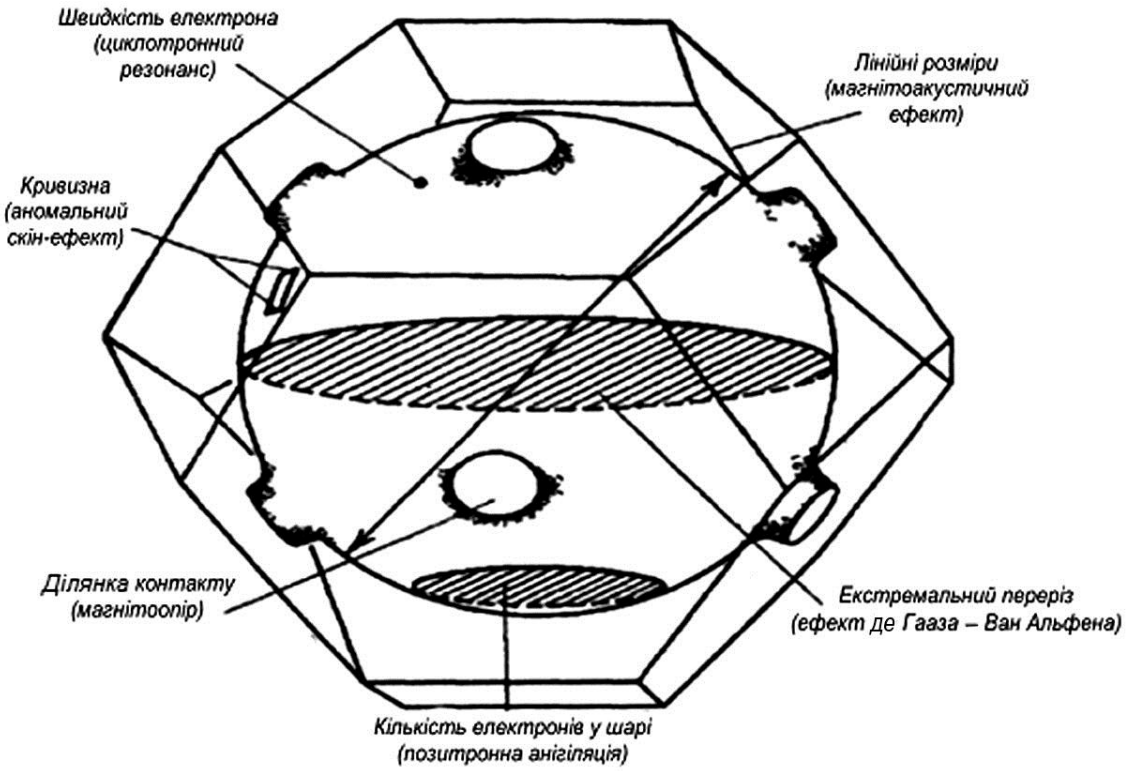


Рис. 4.9. Побудова поверхні Фермі в металі за допомогою різних експериментальних методів

Крім циклотронного резонансу, це поглинання ультразвуку металом (магнітоакустичний ефект), аномальний скін-ефект, ефект де Гааза–Ван Альфена, дослідження магнітоопору; вивчення анігіляції позитронів у металі. Саме такою комбінацією декількох методів і можна визначити повну форму поверхні Фермі (рис. 4.9).

Уявлення про електрони провідності як про *газ частинок, що зрідка зіштовхуються*, у який занурено розміщені в чіткій послідовності позитивно заряджені іони, є в цілому правильним, але досить грубим. Річ у тім, що рух кожного окремого електрона залежить від руху інших електронів. Тому вільні електрони у металі схожі швидше на *рідину*, ніж на газ. Теоретичний апарат для опису властивостей «електронної рідини» розробив Ландау. Специфічні «рідинні» характеристики електронів, що входять у цей опис, визначити значно складніше, ніж «газові» (це стосується як закону дисперсії, так і кількості електронів в одиниці об’єму).

Відновити електронну структуру, використовуючи тільки експериментальні дані, можна лише у найпростіших випадках. У деяких металах залежність енергії від хвильового числа має настільки складний вигляд, що поверхня

Фермі розподіляється між п’ятьма або шістьма зонами Бріллюена, що призводить до дуже складної картини руху електронів. У таких випадках поверхні Фермі дуже складні (рис. 4.10) і тому доводиться користуватися наближеними розрахунками або пробними моделями.

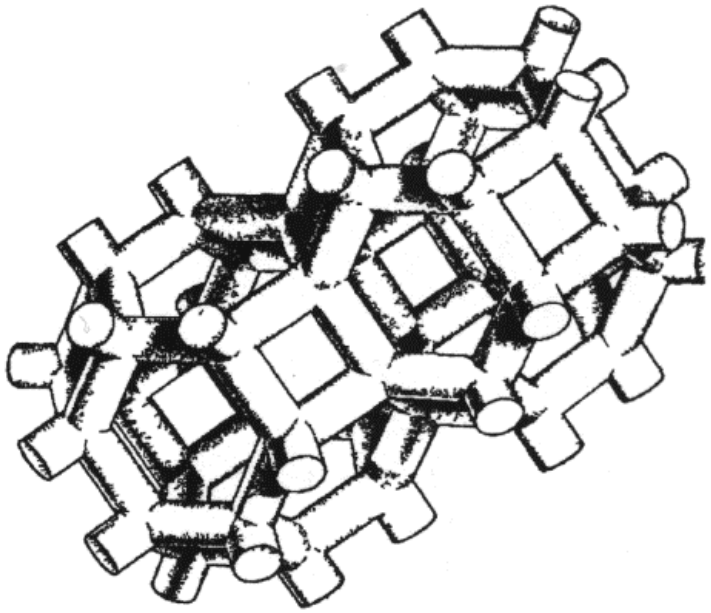


Рис. 4.10. Розширена зонна схема свинцю; області контактів між поверхнями відрізняються від відповідних областей для міді, рис. 4.7

Для теоретичного опису властивостей металів вдалою виявилася «модель майже вільних електронів». З’ясувалося, що в ряді випадків головною причиною ускладнення поверхні Фермі є інтерференційні ефекти, що виникають завдяки періодичності кристалів. Це розуміння дозволило побудувати моделі поверхонь Фермі полівалентних металів, а за допомогою різноманітних (зокрема й описаних вище) методів уточнити їхні кількісні характеристики.

4.5. Механізми розсіювання електронів у металах

Коли йшлося про середню довжину вільного пробігу або про середній час вільного пробігу, то терміни «середній» мав два змісти: усереднюються *всі електрони* (оскільки один розсіюється так, а інший трохи інакше), а також усереднюються *всі перешкоди*, на яких електрони розсіюються.

У природі не буває ідеальних кристалів. Кожне порушення періодичності решітки сприймається електроном як перешкода. Такими перешкодами можуть бути атом домішки, що випадково потрапив у кристал, границя кристаліту (зазвичай метал складається з безлічі маленьких кристаликів – кристалітів), вакансія – місце в кристалі, де за чіткої послідовності мав би міститися іон і т. ін. Таким чином, у реальному кристалі є безліч найрізноманітніших дефектів. Проте за звичайної (кімнатної) температури головна причина розсіювання електронів, а отже, й опору металу, – не дефекти кристалічної решітки, а тепловий рух іонів. Тільки за дуже низької температури (близько абсолютного нуля), коли теплового руху майже не буває, найбільш важливими центрами розсіювання стають дефекти структури.

Механізми розсіювання (зіткнення) електронів доцільно поділити на три класи:

- зіткнення електронів, що відбуваються через статичні порушення періодичності кристала;
- зіткнення електронів, зумовлені тепловим рухом кристалічної решітки;
- зіткнення електронів один з одним.

Розсіювання на дефектах кристала. Якщо можна було б створити ідеальний нескінченний кристал, то й у ньому електрони мали б кінцеву довжину пробігу (за рахунок теплового руху), щоправда, вона необмежено зростала б зі зниженням температури. Довжину пробігу, що була б в ідеальному кристалі, називають ідеальною довжиною пробігу $l_{ід}$, а опір ідеального кристала – ідеальним опором $\rho_{ід}$.

За температури абсолютного нуля в реальному кристалі електрони зіштовхуються тільки зі статичними порушеннями періодичності. Довжину пробігу, що залежить від цих зіткнень, називають залишковою довжиною пробігу

$l_{зал}$, а відповідний опір – залишковим опором $\rho_{зал}$. Опір називають залишковим тому, що він залишається навіть за температури абсолютного нуля.

Існує просте правило, відповідно до якого опір ρ реального металу є сумою ідеального і залишкового опорів (правило Матіссена):

$$\rho = \rho_{ід} + \rho_{зал} .$$

Експеримент засвідчує, що у двох зразках однакового металу залежності опору від температури дуже схожі (рис. 4.11), крива зміщена одна відносно одної на величину $\rho_{зал1} - \rho_{зал2}$ (цифра позначає номер зразка).

Сформулювати таке правило допоміг аналіз експериментальних кривих. Користуючись правилом Матіссена, для того щоб з'ясувати, яким є ідеальний опір металу, немає потреби створювати ідеальний зразок (та це і неможливо, хоча б тому, що його не можна зробити нескінченно великим). Треба побудувати криву, що зображує залежність опору від температури реального зразка $\rho(T)$, і екстраполювати її до абсолютного нуля. У такий спосіб можна знайти $\rho_{зал}$ для цього зразка: $\rho_{зал} = \rho(T \to 0)$; віднімаючи $\rho_{зал}$ із $\rho(T)$ можна отримати $\rho_{ід}$ металу.

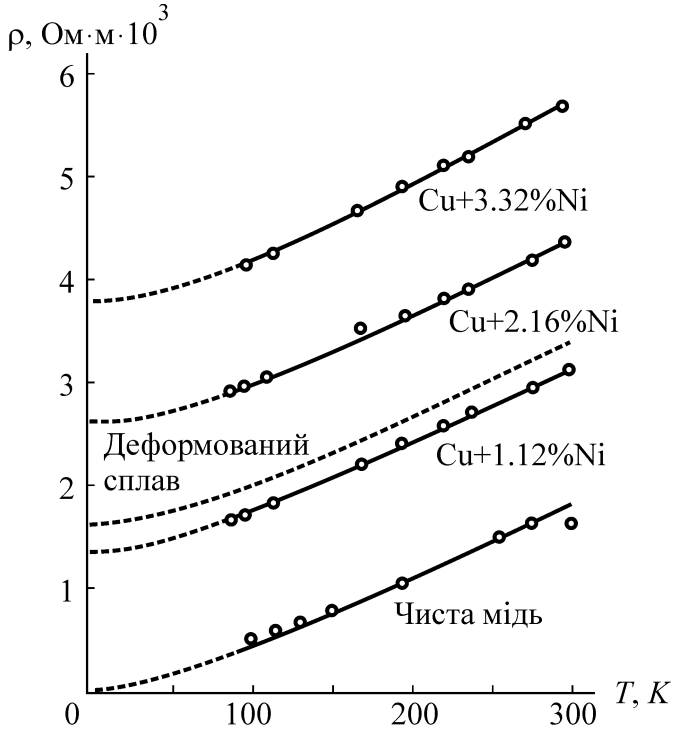


Рис. 4.11. Приклад експериментальної перевірки правила Матіссена

Опір, зумовлений різними механізмами розсіювання. Довжина вільного пробігу і час вільного пробігу мають простий зміст: $w \sim 1/\tau$ – імовірність зіткнення (розсіювання) «середнього» електрона за одиницю часу. Якщо в

кристалі кілька можливих причин розсіювання, то ймовірність зіткнення є сумою ймовірностей зіткнення з кожною перешкодою:

$$w = w_{зал} + w_{ід}.$$

Зіставляючи $w_{зал}$ – залишкову довжину пробігу і $w_{ід}$ – довжину пробігу в ідеальному кристалі, маємо

$$1/l = 1/l_{ост} + 1/l_{ід},$$

що еквівалентно правилу Матіссена, оскільки опір $\rho = 1/\sigma$, а коефіцієнт пропорційності між ρ і $1/l$ не залежить від механізму розсіювання. Таким чином, можна розділяти різні механізми опору, вивчаючи кожний окремо.

Розсіювання електронів на фононах. Термін «зіткнення» має потребу в уточненні – не слід розуміти його буквально, механічно. Насправді, і електрон – хвиля, і фонон – хвиля, і відбувається взаємодія цих хвиль – частинок і квазічастинок – із виконанням законів збереження енергії й імпульсу, рис. 4.12.

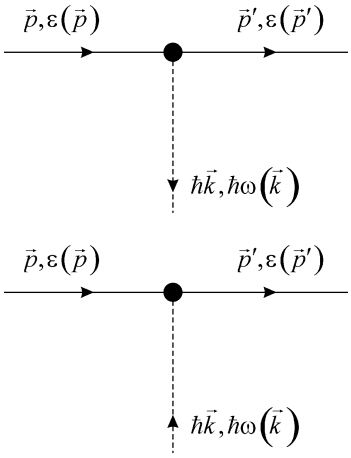


Рис. 4.12. Символічний опис механізмів розсіювання електрона на фононі

Суцільні лінії на рисунку зображують електрони, пунктирні – фонони; біля ліній показано імпульси й енергії електрона та фонона (зі штрихами – після зіткнення). У першому випадку буквального зіткнення не відбувається, а електрон народжує фонон. В другому випадку дійсно зіштовхуються електрон і фонон. Правда, при цьому фонон «гине». Можна перевірити, чи можливі зображені процеси з погляду законів збереження імпульсу й енергії. З точністю до позначень в обох випадках їх записують однаково:

$$E(p) + \hbar\omega = E(p + \hbar k). \qquad (4.18)$$

В електропровідності і теплопровідності в першу чергу беруть участь ті електрони, енергія яких близька до ферміївської. Слід зауважити, що енергія

Фермі значно перевищує енергію фонона: $E_F >> \hbar\omega = \hbar\omega_{max} = k_B\theta$. Дійсно, температура Дебая $\theta \sim 10^2$ К, а температура Фермі $T_F \sim 10^5$ К. Тому в формулі (4.18) можна знехтувати величиною $\hbar\omega$ і тому умови народження (загибелі) фонона з поглинанням імпульсу спрощуються:

$$E_F(p) = E_F(p + \hbar k).$$

Звідси видно, що процес «дозволений», тобто народження і загибель фонона електронною хвилею можливі. Переходячи до класичного опису, краще надавати перевагу не народженню (або загибелі) фонона, а випромінюванню (поглинанню) звукової хвилі. Випромінювання (поглинання) звукових хвиль можливе, якщо ферміївська швидкість більша від швидкості звуку в кристалі: $\upsilon_F >> \upsilon_{зв.}$. Ця умова завжди виконується: $\upsilon_F \sim 10^6$ м/с, $\upsilon_{зв} \sim 5 \cdot 10^3$ м/с.

Щоб зіткнення відбувалися, не досить виконання законів збереження. Потрібна реальна взаємодія між частинками, що зіштовхуються. Фонон – це квант коливань іонів металу. Електрон рухається в полі цих іонів. Коли іони зрушуються зі своїх положень рівноваги, то енергія взаємодії електронів з іонами змінюється. Зміна енергії електронів за рахунок зрушення іонів і є енергією електрон-фононної взаємодії.

Розрахунок показує, що та частина електричного опору, яка зобов'язана своїм походженням зіткненню з фононами, перетворюється в нуль разом з абсолютною температурою. Річ у тім, що рух колективу електронів описується середньою швидкістю, яка дуже мала. «Середній» електрон не може ні випромінювати звукові хвилі, ні народжувати фонони. Але він може розсіюватися на коливних іонах. Коли вдається створити умови, за яких середня швидкість напрямленого руху електронів стає більшою за швидкість звуку, то опір провідника різко зростає – «середній» електрон починає збуджувати фонони.

Розсіювання «середнього» електрона можна описати, не використовуючи уявлення про фонони. Такий підхід дозволить не тільки зрозуміти природу опору, але й оцінити ідеальну довжину вільного пробігу.

Тепловий рух порушує чітку періодичність: іони коливаються безладно і створюють причину розсіювання. Імовірність розсіювання w – це величина, обернено пропорційна довжині вільного пробігу $w = \upsilon_F / l_ф$, і вона тим більша, чим більший середній квадрат амплітуди коливань іона x^2.

Середню довжину вільного пробігу фонона $l_ф$ визначають за формулою

$$1/l_ф = N_i x^2,$$

де N_i – кількість іонів в одиниці об'єму. Ця формула означає, що ймовірність розсіювання пропорційна площі, що займає коливний іон у площині, перпендикулярній до швидкості електрона.

Розрахунок показує, що за високої температури ($T >> \theta$)

$$x^2/a^2 = k_B T/M\upsilon_{зв}^2,$$

де a – параметр кристалічної решітки і M – маса іону. За низької температурі, коли ($T << \theta_д$):

$$x^2/a^2 = k_B T^3/M\upsilon_{зв}^2\theta_д^2. \qquad (4.19)$$

Співвідношення (4.19) показує, що за всіх температур $x^2 << a^2$. Якби електрон розсіювався на невпорядковано розміщених атомах, то його довжина вільного пробігу дорівнювала б $(N_i x^2)^{-1}$, але в разі розсіювання на фононах вона значно більша.

Неефективність зіткнень електронів з коливними іонами – важливе явище. Воно – головна причина відхилень від закону Відемана–Франца. У разі зіткнення електрон змінює свою енергію на величину енергії фонона, а імпульс – на величину імпульсу фонона. Оцінка показує, що зміна модуля імпульсу за рахунок поглинання фонона дуже мала порівняно з імпульсом Фермі і підтверджує твердження, що для помітного відхилення електрону потрібна велика кількість зіткнень.

Вивчаючи теплопровідність, треба знати, як електрони втрачають тепло. Із кожним зіткненням електрон змінює свою енергію на величину, близьку до $k_B T$. Хоча електрони майже не збиваються зі шляху, зате вони легко втрачають теплову енергію. Тобто в разі зіткнень з фононами довжина вільного пробігу l_T відносно втрати тепла значно менша від довжини вільного пробігу l щодо втрати напрямку руху. Відношення їх $l_T/l << (T/\theta)^2$ – міра неефективності зіткнення електронів з фононами за низьких температур.

У випадках низьких температур ($T << \theta$) розсіювання на фононах – головна причина розсіювання, закон Відемана–Франца не має виконуватися. Цей висновок підтверджується експериментально.

За високих температур (T >> θ) більшість фононів мають енергію k_BT, а імпульс – ферміївський. Тому кожне зіткнення цілком збиває електрони з їх шляху. Природно, що коли $l_T \approx$ l, то закон Відемана – Франца виконується.

Зіткнення електронів між собою. Термін «газ» відповідає уявленню про мільярди частинок, що рухаються в різних напрямках з різними швидкостями; вони зіштовхуються одна з одною і змінюють напрямок, обмінюючись енергією і імпульсом. Електрони в металі теж зіштовхуються один з одним, що впливає на опір металів, якщо ці процеси супроводжуються перекиданнями із зони в зону.

Процеси перекидання під час міжелектронних зіткнень – часта подія, оскільки поверхня Фермі зазвичай розміщена недалеко від меж першої зони Бріллюена. Тому довжина вільного пробігу не містить характерного (для фононів) експонентного множника і пропорційна T^2. Таким чином, з наближенням температури до абсолютного нуля міжелектронна довжина вільного пробігу необмежено зростає.

І до, і після зіткнення всі стани з енергією, меншою ніж енергія Фермі, зайняті. А якими саме електронами вони зайняті визначити все одно не можна: всі електрони нерозрізнені. Нерозрізненість електронів – один з основних принципів квантової механіки. Нескінченна міжелектронна довжина пробігу за абсолютного нуля температури – наслідок цього принципу.

Оскільки опір пропорційний 1/l, то частина опору, зумовлена зіткненням електронів, пропорційна квадрату температури ($\rho_{ел} \sim T^2$). Правда, цей доданок (правило Матіссена) вдається надійно спостерігати тільки в перехідних металах, в інших металах цей механізм губиться на фоні більш значущих механізмів.

Таким чином, за високих температур ($T > \theta$) головна причина опору металів – це розсіювання на теплових коливаннях іонів (фононах) і тому закон Відемана–Франца виконується. За низьких температур ($T < \theta$) опір металу можна подати сумою трьох доданків:

$$\rho = \rho_{дом} + \rho_{фон} + \rho_{ел}. \qquad (4.20)$$

Перший додаток, що лежить від домішкив, $\rho_{дом}$ не залежить від температури, другий пропорційний T^5, а третій пропорційний T^2. Для «ідеального» металу опір визначається тільки фононною $\rho_{фон}$ і електронною $\rho_{ел}$

складовими. Дійсні властивості металів, які не пов’язані з технологією приготування досліджуваного зразка, можна визначити шляхом дослідження «ідеальної» частини опору.

Оскільки $\rho_{ід}$ зменшується зі зниженням температури, то природним є бажання зменшити $\rho_{дом}$. Мистецтво вирощування чистих зразків металів тепер настільки досконале, що довжина вільного пробігу перестає, по суті, бути мікроскопічним параметром. У найбільш чистих металах близько абсолютного нуля вона досягає декількох міліметрів. У тих же чистих зразках металів за кімнатних температур довжина пробігу електрона менше – близько 10^{-6} см. Однак в атомних масштабах і ця довжина пробігу не така вже й мала – приблизно сто атомних відстаней. Тому зіткнення не надто обмежують свободу руху електрона у металі.

4.6. Особливі електронні стани в металах

Основні принципи фізики твердого тіла закладено квантовою механікою, і не випадково багато властивостей твердих тіл піддаються розрахунку на ЕОМ за рівняннями квантової механіки. Проте у цьому розділі фізики твердого тіла, що став уже класичним, з'являються яскраві відкриття і зароджуються нові галузі дослідження.

В останні роки виявлено новий великий клас твердих тіл з аномальними властивостями – сполуки рідкісноземельних металів (що характеризуються недобудованими 4*f*-оболонками). Їх електронні властивості важко пояснити в межах існуючих уявлень. Ці речовини займають *проміжне положення* між магнітними і немагнітними матеріалами, між металами і діелектриками, а самі електрони в них – між *локалізованими* і *вільними*. Дослідження цих сполук допомагає вивчати природу властивостей як металів, так і магнетиків, уточнити умови появи і зонний «устрій» металевого та діелектричного станів, досліджувати можливі типи електронних станів у кристалах.

Метали з проміжною валентністю. Під час дослідження рідкісноземельних металів і актинідів головна увага приділяється явищам, відомим під загальною назвою «*проміжна валентність*» і «*важкі ферміони*». Ферміонами у фізиці називають частинки з напівцілим власним магнітним моментом – *спіном* – зазвичай це просто електрони у твердому тілі. Термін *«проміжна валентність»* або «нестабільна валентність» стосується і використання цього поняття в хімії.

Усі електрони атомів, що утворюють тверде тіло, можна поділити на дві групи: електрони, що залишаються *сильно зв'язаними* зі своїми атомами, і електрони, що *можуть залишити свій атом*: або вони переходять до іншого атома (наприклад, від атома Na до Cl під час утворення кристала кам'яної солі NaCl), або утворюють ковалентні зв'язки (наприклад, у кристалі германію), або колективізуються в усьому кристалі, як наприклад, електрони провідності в металах. У всіх цих випадках ідеться про *валентність* атома, тобто про кількість електронів, що відірвалися і відійшли від нього у процесі утворення твердого тіла з атомів. Наприклад, валентність Na дорівнює +1 як в іонному кристалі NaCl, так і в металевому натрії.

Останнім часом виявлено багато речовин, деякі електрони яких мають подвійну, *амбівалентну природу:* зберігаючи значною мірою локалізований (атомний) характер, вони водночас *частково* колективізуються. До систем з *валентною нестійкістю* (або проміжною валентністю) належать сполуки

рідкісноземельних металів і актинідів, тобто елементів, що мають недобудовані 4*f*- або 5*f*-оболонки. Ці сполуки мають унікальні фізичні властивості й аномальні характеристики, що пояснюються утворенням у них *важких ферміонів* – елементарних порушень типу електронів, але з ефективною масою, у $10^2 – 10^3$ разів більшою, ніж маса вільного електрона.

Дослідження цього феномену почалися з того, що в *металевому церії* був виявлений своєрідний фазовий перехід – γ–α-перехід. Найчастіше фазові переходи у твердих тілах супроводжуються *зміною симетрії кристала*, тобто зміною способу пакування атомів у ґратках, або ці переходи зв'язані, наприклад, з магнітним упорядкуванням у металах, або, нарешті, з упорядкуванням дипольних моментів у діелектриках. Однак γ–α-перехід у Ce є винятком, під час нього не відбувається ніякого упорядкування, симетрія решітки не змінюється, однак перехід супроводжувався великим *стрибком об'єму*, що доходить до 15 %.

Первинне пояснення цього явища полягало в тому, що під час γ–α-переходу в церії змінюється електронна структура іонного остова, тобто побудова внутрішньої, зазвичай стабільної, 4*f*-оболонки. Ця концепція з деякими доповненнями і змінами збереглася й дотепер і застосовується до багатьох інших систем. Виявлено досить широкий клас сполук, у яких спостерігається *валентна нестійкість*, що супроводжується сильними аномаліями майже всіх властивостей цих речовин.

Серед подібних систем за всіма особливостями досить близькими до магнітних, були виявлені речовини, що переходять у надпровідний стан. Це було несподіваним: антагонізм між магнетизмом і надпровідністю добре відомий (див. розділ 4.7). Але тут головне те, що не тільки нормальні, але й надпровідні властивості цих речовин виявилися досить незвичними; це привело до припущень, що це надпровідники нового типу, відмінні від усіх відомих.

До основних сполук із проміжною валентністю і з важкими ферміонами, у яких аномальні властивості виявляються більш вираженими, належать:

UBe_{13}, де атоми урану утворюють кубічну решітку, а кластери Be_{13} розміщені між ними: створюються майже правильні багатогранники – ікосаедри Be_{12} – із ще одним «зайвим» атомом Be в центрі;

$CeAl_3$, що має гексагональну решітку;

$CeCu_6$, що має орторомбічну структуру;

$CeCu_2Si_2$ з тетрагональною решіткою (якраз у ньому й виявлено *надпровідність* системи з важкими ферміонами);

UCd_{11} і U_2Zn_{17}. Ці останні дві сполуки – приклади систем, у яких важкі ферміони *співіснують з магнітним упорядкуванням*.

Наведені приклади не вичерпують усього класу сполук з важкими ферміонами. Крім них є досить багато (вже сотні) систем з менш важкими електронами, – це *сполуки з проміжною валентністю*.

Теплоємність металів з важкими ферміонами. Теплоємність є визначною характеристикою твердих тіл (див. розділ 2.7). Теплоємність звичайних металів за дуже низьких температур визначається електронами і лінійно залежить від температури: $C = \gamma T$. Водночас температурна залежність теплоємності для кристалічної решітки відповідає формулі Дебая: $C \sim T^3$. Тому з метою наочного опису залежності $C(T)$ використовують спеціальні координати (рис. 4.13, *а, б*).

У разі використання масштабу $C/T(T^2)$ на рис. 4.13 порівнюється поведінка звичайних металів (крива *1*) і металів з важкими ферміонами (крива *2*).

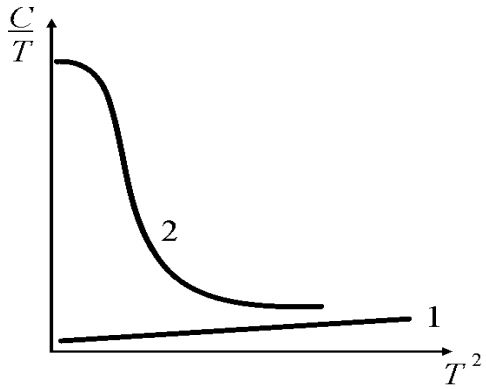


Рис. 4.13. Температурна залежність теплоємності звичайних металів (*1*) і систем з важкими ферміонами (*2*)

Значення температурних коефіцієнтів теплоємності γ для нормальних і «важкоферміонних систем за низьких температур наведено у табл. 4.1. У *звичайних* металах (Cu, Li) значення коефіцієнта пропорційності γ становить близько одиниці, у перехідних металах цей коефіцієнт на порядок більший: γ ~ 10 мДж/моль·$К^2$, у той же час у важкоферміонних об’єктах параметр γ більший на 2–3 порядки.

Як видно з таблиці, $CePd_3$ являє собою тільки *сполуку* з проміжною валентністю, але $CeAl_3$, $CeCu_6$, $CeCu_2Si_2$ і UBe_{13} – це вже *системи* з важкими ферміонами. Якщо описувати відповідну теплоємність так само, як її описано для нормальних металів, то значення коефіцієнта γ, що спостерігаються, відповідали б електронам з ефективною масою у 10^2…10^3 разів більшою від маси

вільного електрона. Слід також зазначити і незвичну температурну залежність теплоємності.

Таблиця 4.1

Коефіцієнт пропорційності $\gamma = C/T$ і магнітна сприйнятливість χ різних металів

Кристал	Cu	Li	$CePd_3$	$CeAl_3$	$CeCu_6$	$CeCu_2Si_2$	UBe_{13}
γ ($T\to0$), мДж/моль K^2	0,695	1,63	35	1620	1500	1000	1100
χ ($T\to0$), 10^{-3}од. СГСМ/моль	0,008	0,03	1,5	36	27	8	15

Магнітна сприйнятливість металів з важкими «ферміонами». У системах, в яких є локалізовані електрони з нескомпенсованим магнітним моментом, температурна залежність магнітної сприйнятливості підкоряється закону Кюрі: $\chi \sim 1/T$ (рис. 4.14, крива *2*), тобто χ *зростає* зі зниженням температури. Часто у таких речовинах за низьких температур настає магнітне упорядкування (феромагнітне, антиферомагнітне і т. ін.).

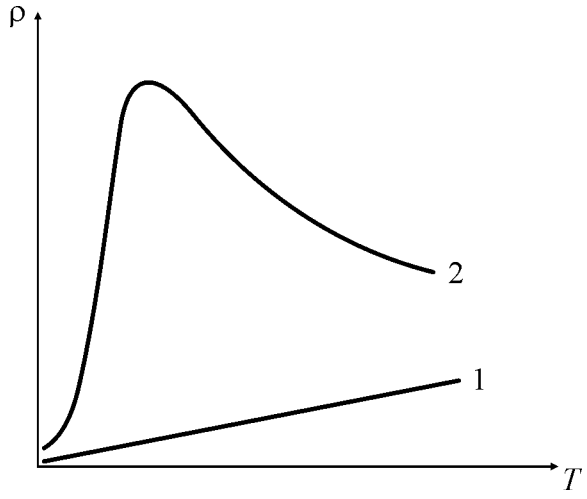


Рис. 4.14. Схематичне зображення температурної залежності магнітної сприйнятливості у різних металах: *1* – немагнітний метал, *2* – парамагнетик з локалізованими магнітними моментами, *3* – системи з важкими ферміонами

У звичайних металах електрони колективізовані і магнітна сприйнятливість металів майже не залежить від температури, $\chi \cong$ const (рис. 4.14, крива *1*). Тому величина магнітної сприйнятливості χ, як і коефіцієнт γ для теплоємності, пропорційна ефективній масі електрона.

Типову залежність сприйнятливості від температури в системі *з важкими ферміонами* схематично показано на рис. 4.14 (крива *3*). За низьких температур зростання χ зі зниженням температури припиняється (на відміну від парамагнетиків). Однак ніякого магнітного упорядкування в системах з

важкими ферміонами зазвичай не виникає (крім окремих випадків типу U_2Zn_{17}), тому сприйнятливість $\chi(T)$ виходить на режим, характерний для металів, тобто χ = const, але саме значення цієї константи *аномально велике* (табл. 4.1). Значення $\chi(0)$ у системах з важкими ферміонами відрізняється від відповідних значень у звичайних металах часто більше ніж у 1000 разів.

Відомо, що дуже великі значення магнітної сприйнятливості характерні тільки для феромагнетиків типу заліза поблизу точки магнітного упорядкування (див. розділ 5.3). Серед «немагнітних» речовин рекордне значення χ має метал Pd, де $\chi(T \to 0) = 0{,}7 \cdot 10^{-3}$ од.СГСМ/моль. Але Pd – уже *майже* феромагнітний метал: додавання у нього усього декількох відсотків заліза робить його типовим феромагнетиком.

Однак у $CeAl_3$, наприклад, магнітна сприйнятливість у 50 разів більша, ніж у Pd, хоч ніякого феромагнетизму в цьому сплаві немає. Деякі з цих систем замість того, щоб стати магніто-впорядкованими, як метали з таким же χ, стають *надпровідниками*.

Електропровідність металів з важкими ферміонами. У звичайних металах електричний опір ρ зростає з підвищенням температури, за високих температур – приблизно за лінійним законом. Опір чистих металів в ідеалі, якщо $T \to 0$, прагне до нуля (рис. 4.15, крива *1*), а за наявності домішок, якщо $T \sim 0$, спостерігається малий залишковий опір. У напівпровідниках або діелектриках, навпаки, опір зростає зі зниженням температури і, якщо $T \to 0$, стає нескінченним.

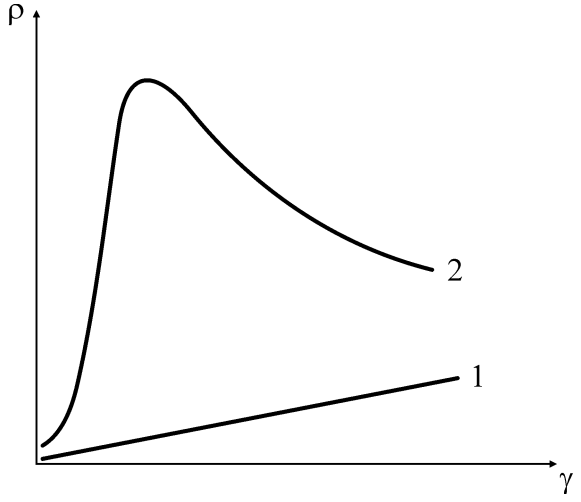


Рис. 4.15. Температурна залежність електроопору у металах: *1* – звичайні метали. *2* – метали з важкими ферміонами

Більшість кристалів з важкими ферміонами за зовнішніми ознаками є металами, але температурна залежність їх опору зовсім нетипова для звичайних металів (рис. 4.15, крива *2*): на залежності $\rho(T)$ за низької температури спостерігається максимум. Приблизно так само, хоча і зі слабшими аномаліями, поводяться також сполуки з проміжною валентністю. Пояснити теоретично незвичайне сполучення властивостей у таких кристалах надто складно: повний їх теоретичний опис – не вирішена до кінця проблема.

Зонна теорія і важкі ферміони. Усі властивості твердого тіла, відповідно до зонної теорії, залежать від співвідношення між кількістю електронів і кількістю вільних станів у зонах. Якщо електронів рівно стільки, щоб цілком заповнити певні зони, а наступні зони, з більшою енергією, залишаються порожніми, то такі кристали належать до діелектриків або напівпровідників (див. розділ 3.6). Незважаючи на те, що формально електронні стани делокалізовані, під дією слабкого електричного поля струм у такому кристалі протікати не може. Для появи електричного струму електрони мають пришвидшитися і збільшити свою енергію, тобто перейти на більш високий енергетичний рівень. Для діелектриків і напівпровідників реалізується випадок, коли вільних місць у зоні немає – усі вони заповнені відповідно до принципу Паулі: на кожному енергетичному рівні можуть бути тільки по два електрони з протилежними спінами.

Інше можливе поводження електронів реалізується у металах, коли після заповнення наявними електронами нижчих енергетичних рівнів яка-небудь з енергетичних зон виявляється заповненою лише *частково.* У цьому разі як завгодно слабке електричне поле може пришвидшити електрон, і речовина проявляє металічну електропровідність. Найвищий енергетичний рівень, зайнятий у металі за нульової температури, є рівень Фермі (див. розділ 4.4).

Для більшості твердих тіл зазвичай описують електронні стани *валентних електронів*: металів типу Na, Al, Pb, напівпровідників типу Ge і Si і таких типових діелектриків, як NaCl.

Однак є й інший можливий стан електронів кристала – коли вони залишаються зв’язаними зі своїми атомами і якийсь час обертаються навколо них, але й іноді переходять на сусідні атоми. Такий тип поводження умовно ілюструє рис. 4.16, *а*, на якому показано як траєкторію колективізованого (делокалізованого) електрона, так і електронів, локалізованих поблизу відповідних центрів. Звичайний опис мовою локалізованих станів використовують для внутрішніх електронних оболонок атомів, що мають порівняно малий радіус орбіти і, природно, слабко змінюються у разі об’єднання атомів у кристал.

У кристалі делокалізований електрон рухається в періодичному полі іонних остовів. Унаслідок цього утворюються дозволені й заборонені енергетичні зони. Але, оскільки змінюється енергетичний спектр (залежність енергії електрона E від його імпульсу p), то іншою стає і маса електрона: енергію поблизу дна зони можна записати у вигляді $E = p^2/m^*$, тобто в такому самому

вигляді, що й для вільного електрона, але з *ефективною масою* m^* замість маси вільного електрона m_e.

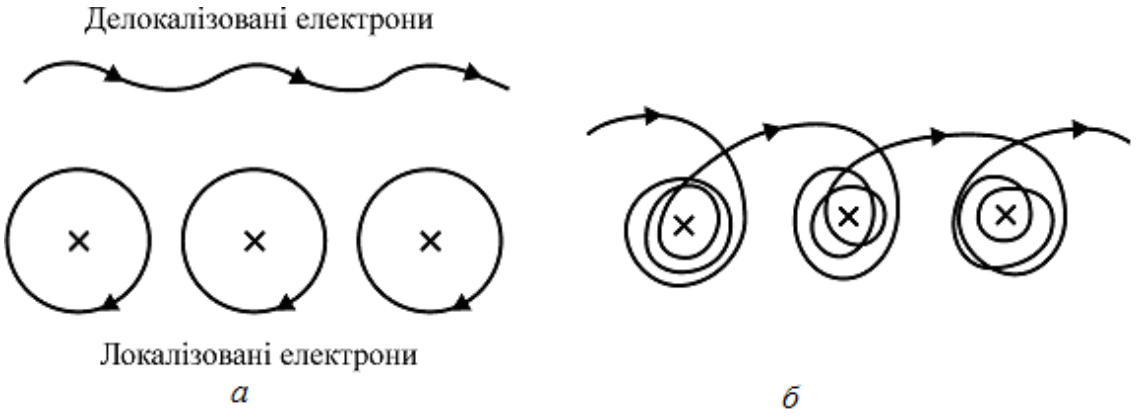


Рис. 4.16. Схематичне зображення руху електрона по локалізованих орбіталях і в колективізовану стані

Значення ефективної маси m^* тісно пов'язане із шириною зони ΔE: $m^* \sim 1/\Delta E$. Якщо імпульс пробігає певні значення (реально у кристалі $|p| \leq \hbar/a$, де $\hbar$ – стала Планка, a – міжатомна відстань), то значення енергії заповнюють смугу шириною $\Delta E \sim \hbar^2/2ma^2$, тобто *малій ефективній масі відповідає широка зона, а великий ефективній масі – вузька зона.*

Далі варто розглянути придатність того або іншого опису електронів у твердому тілі (делокалізовані електронні стани, колективізовані електронні стани або стани електронів, локалізованих на атомах).

Незважаючи на те, що тут обговорюється поводження металевих речовин, варто з'ясувати, *чи всі діелектрики однакові*. Кожна речовина, зокрема і будь-який діелектрик, індивідуально відрізняється від іншого певним набором ознак: зовнішнім виглядом, кольором, твердістю, провідністю і т. ін. Але неочевидно, чи однакова природа діелектричного стану в різних речовинах.

Відповідно до стандартної зонної схеми діелектрики – це речовини, у яких деякі зони зайняті цілком, а деякі, що розміщені вище і відділені від зайнятих енергетичною щілиною, – порожні. Але не всі діелектрики влаштовані саме так – *можлива інша природа діелектричного стану*.

Опис електронної побудови твердих тіл ґрунтується на уявленні, що електрон рухається у полі періодично розміщених атомів або іонів. Якщо електронів багато, то передбачається, що вони не заважають один одному, а просто послідовно займають припустимі стани (рівні енергії) відповідно до принципу Паулі.

Реально ж всі електрони взаємодіють один з одним, і необхідно порівнювати їхню середню енергію взаємодії U з характерною кінетичною

енергією електронів, мірою якої і є ширина зони ΔE. Якщо $U < \Delta E$, то застосовна проста зонна теорія. Якщо ж навпаки, $U > \Delta E$, то ситуація кардинально змінюється. Формально зона може бути заповненою частково, однак руху електрона, який потрібний для перенесення заряду, «заважають» інші електрони – електрони сусідніх атомів. Своїм впливом вони «замикають» кожен електрон на своєму атомі і роблять кристал діелектриком, хоча за зонною характеристикою він мав би бути металом. Це – *моттівські діелектрики*, названі так по імені англійського фізика Мотта. Ширина зони ΔE сильно залежить від міжатомного відстані a, точніше, від співвідношення між нею і радіусом відповідної орбіталі a_o: чим менше a_o/a, тим вужча енергетична зона. Тому існує, наприклад, не одна умова прояву діелектричного стану в кристалах, а принаймні дві: *повні заповнення енергетичних зон* у звичайній зонній схемі і *сильне відштовхування електронів*, що приводить до появи моттівських діелектриків.

За заданої температури T основні властивості металів визначаються електронами в діапазоні енергій k_BT поблизу рівня Фермі. Дійсно, у металах за температури $T = 0$ усередині сфери Фермі всі стани зайняті, а поза нею, якщо енергії $E > E_F$, – порожні (див. рис. 4.5). У разі підвищення температури ініціюється розподіл електронів за енергіями, тобто деякі електрони здобувають надлишкову енергію і переходять на незайняті місця вище від E_F. Відповідно під рівнем Фермі залишаються дірки. При цьому взаємодіють стани електронів лише у діапазони $k_БT$, поблизу E_F.

Метали з важкими ферміонами інколи поводяться як *моттівські діелектрики.*

Специфіка рідкісноземельних металів і їх сполук. Електронна структура рідкісноземельних сполук така: типова валентність рідкісноземельного атома в них як у металах, так і в сполуках становить 3+, тобто три зовнішні електрони відриваються від рідкісноземельного атома і спрямовуються у зону провідності (або утворюють хімічні зв'язки). У результаті залишається іон R^{3+}, що зазвичай утримує недобудовану 4*f*-оболонку. Наприклад: в іоні гадолінію Gd^{3+} замість 14 електронів, які вміщує 4*f*-оболонка, її заповнення лише часткове: $4f^7$, а в іоні диспрозію дев'ять електронів з 14: Dy^{3+} і $4f^9$ і т.д.

Оскільки *f*-стани розміщені дуже близько до ядра, то вони мають малий радіус: $a_0 \sim 0{,}4$ А. Він набагато менший від відстані між атомами у твердому тілі, що становить зазвичай близько 3 А. Тому *f*-електрони не беруть участі в хімічному зв'язку, їх стан можна вважати *локалізованим* і вони належать іонному кістяку. За аналогією з моттівськими діелектриками *f*-електрони можна

розглядати як такі, що розміщені далеко на «діелектричному боці» моттівського переходу. Сам характер хімічного зв'язку, тип кристалічних ґраток, наявність металевих або діелектричних властивостей визначаються тільки *трьома валентними електронами*.

Електрони *f*-станів визначають передусім *магнітні властивості* речовин (див. розділ 5.2). Якщо внутрішня *f*-оболонка заповнена частково, то магнітні моменти електронів (орбітальний і спіновий) зазвичай не компенсуються, і тому сумарний магнітний момент відмінний від нуля. Отже, такий іон є немовби елементарним магнітиком. Зрозуміло, що наявність таких іонів у кристалі призведе до того, що кристал за високих температур виявиться сильним парамагнетиком з локалізованими магнітними моментами, а за низьких температур ці моменти можуть упорядковуватися так, що речовина стає або феромагнетиком, або антиферомагнетиком, або формує більш складну магнітну структуру.

Валентна нестійкість рідкісноземельних елементів. Така нестійкість спричиняється валентними флуктуаціями. У звичайних рідкісноземельних сполуках валентність рідкісноземельного іона дорівнює 3+ і *f*-оболонка заповнена частково (тобто у ній менше ніж 14 електронів), але число цих електронів раніше завжди вважалося *цілим***.** Інколи деякі рідкісноземельні елементи у своїх сполуках (або й самі по собі) виявляють *аномальну валентність*: 4+ або 2+. Наприклад, серед речовин на основі церію є іонна сполука CeF_4, у якій церій явно чотиривалентний, а рідкісноземельний метал Eu (європій) навіть у своїй металевій модифікації має й такі властивості, що може здобути валентність 2+. Слід зауважити, що європій – основа найбільш типових магнітних напівпровідників: EuO і EuS, де європій двовалентний (див. розділ 8).

Аномальну валентність виявляють сполуки тих рідкісноземельних елементів, які містяться *на початку, в кінці* і точно *в середині* групи рідкісноземельних елементів. На початку періоду це сполуки Ce і рідше Pr, наприкінці періоду це Tm і Yb, а в середині періоду – Sm і Eu. Квантова теорія атомів дає цьому пояснення, з якого випливає, що особливу стабільність мають стани такого атома або іона, у яких електронна оболонка (у розглядуваному випадку це 4*f*-оболонка) або порожня, або цілком заповнена, або заповнена точно наполовину.

Виходячи з цього можна пояснити і появу *аномальної валентності* в сполуках зазначених елементів. Так, якби церій мав «нормальну» валентність 3+, то в його *f*-оболонці був би тільки *один f*-електрон. Однак з такою конфігурацією конкурує

конфігурація з *порожньою f*-оболонкою, тобто у певних ситуаціях стає вигідним відірвати від іона Ce ще один – четвертий електрон. У результаті виходить стан з чотиривалентним церієм, у якому *f*-оболонка порожня. Такий стан виявляється цілком «конкурентоспроможним», тобто має енергію, близьку до енергії звичайного тривалентного стану.

Аналогічні міркування показують, що, наприклад, для сполук на основі ітербію замість валентності 3+, за якої у 4*f*-оболонці було б 13 електронів, може бути вигідним стан Yb^{2+}, у якому *f*-оболонка *цілком заповнена*, тобто $n_f = 14$. Так само для європію з валентним станом $Eu^{3}+$ конкурентним (і часто переважним) виявляється стан $Eu^{2}+$ з *точно наполовину* заповненою *f*-оболонкою, $n_f = 7$.

Наявність близьких за енергією станів рідкісноземельних іонів з різною валентністю, які істотно різняться за властивостями, кардинально змінює характеристики відповідних речовин. Саме подібна *нестійкість валентного стану* іона і зумовлює в кінцевому підсумку появу цілого особливого класу систем *із проміжною валентністю* і, у деякому окремому випадку, *важких ферміонов*.

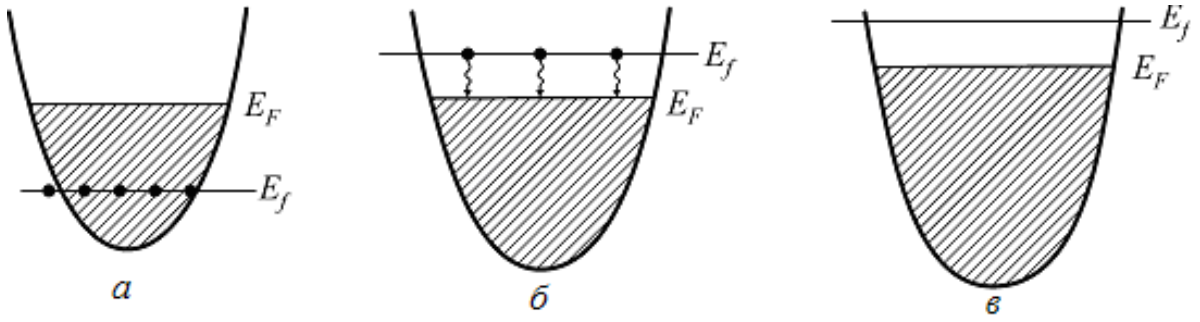


Рис. 4.17. Електронна структура *f*-металу, що ілюструє природу переходів зі зміною валентності: зона провідності, заповнена до рівня Фермі E_F, а *f*-рівень позначено як E_f

Можливі ситуації для металів показано на рис. 4.17, для напівпровідників – на рис. 4.18. *Звичайному стану* рідкісноземельної сполуки з *цілою валентністю*, тобто з цілим заповненням *f*-рівня на шкалі енергій, відповідає картина рівнів, показана на рис. 4.17, *а.* Видно, що для рідкісноземельного металу енергія *f*-рівня E_f набагато нижча від E_F – рівня Фермі.

Відповідно, у напівпровіднику *f*-рівень розміщений у забороненій зоні, нижче від дна порожньої зони провідності, рис. 4.18, *а*.

Системам з нестійкою валентністю відповідають ті випадки, коли *f*-рівень у металі E_f міститься *поблизу рівня* Фермі E_F, рис. 4.17, *б* (або *поблизу дна* зони провідності для напівпровідника, рис. 4.18, *б*). У такому разі зміна зовнішніх

умов (підвищення тиску, зміна температури сполуки) *f*-рівень може *зрушуватися відносно зони провідності*. Так, зі збільшенням тиску він рухається вгору, немовби «спливає».

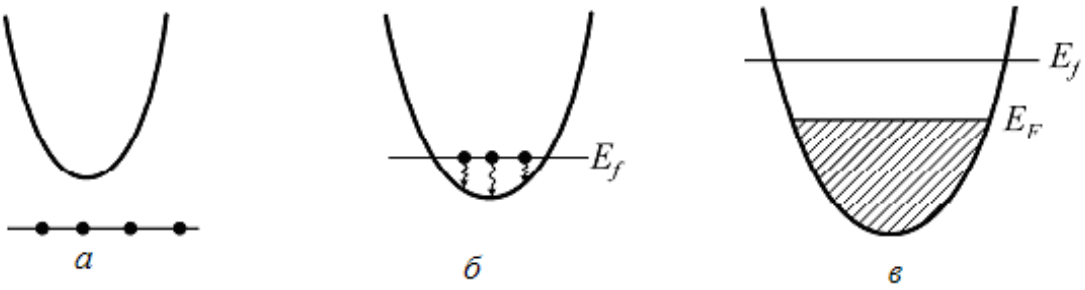


Рис. 4.18. Перехід зі зміною валентності сполуки, яка у вихідній фазі є напівпровідником з цілою валентністю

Якщо внаслідок такого зсуву *f-рівень* підніметься досить високо і перетне рівень Фермі в металі (див. рис. 4.17, *б*), або перетне дно зони провідності в напівпровіднику (рис. 4.18, *б*), то енергія електронів на зайнятому *f*-рівні стане *більшою,* ніж енергія деяких станів у зоні провідності, що розміщені між E_f і E_F і раніше порожніх. Проте це енергетично невигідно, і тому електрони почнуть *переходити* з *f*-рівня на порожні стани в зоні провідності над рівнем Фермі, рис. 4.17, *б*.

Якби цих порожніх місць було надто багато – стільки, щоб вони вмістили всі електрони, які перейшли в зону з *f*-рівнів, то складалась би ситуація з порожнім *f*-рівнем. Однак у більш загальному випадку виникає ситуація з такою кількістю *f*-електронів, що зменшилася лише на один для кожного атома – порівняно з первісною ситуацією. Завдяки цьому в зоні провідності виявляється на один електрон (на кожний атом) більше, рис. 4.17, *в* (у напівпровідниках з рідкісноземельним електроном – рис. 4.18, *в*). Це відповідає *збільшенню на одиницю валентності відповідного іона*.

Зміна електронних станів приводить до кардинальної зміни властивостей речовини. Часто це перехід з магнітного у немагнітний стан. Якщо у вихідній ситуації (рис. 4.17, *а*) на *f*-рівні був один локалізований електрон, то це зумовило б значний прояв магнітних властивостей. У такій системі існували б локалізовані магнітні моменти, а зі зниженням температури вони могли б упорядковуватися, приводячи, наприклад, до феромагнетизму. Коли ж відбувся *валентний перехід* і електрон покинув *f*-рівень, то одночасно зникнув і локалізований магнітний момент, тому ситуація, показана на рис. 4.17, *в*, відповідає вже звичайному *немагнітному металу*.

У випадку напівпровідника у вихідному стані зона провідності порожня (рис. 4.18, *а*), але після переходу (рис. 4.18, *в)* у зоні провідності виявиться досить багато електронів, що зможуть вільно рухатися у кристалі. Інакше кажучи, валентний перехід буде одночасно і переходом діелектрик – метал (див. розділ 9.4).

Є ряд систем, у яких новий стан електронів реалізується саме так, як було описано, тобто перехід зі зміною валентності не завершується цілком і зупиняється «на півшляху». Однак є також чимало сполук, що вже у звичайних умовах (за нормального тиску і температури) відразу перебувають у такому стані. Таких речовин відомо кілька сотень, і саме вони являють собою сполуки з нестійкою *f*-оболонкою. У цьому разі така *проміжна* фаза «не знає», скільки електронів їй вмістити, і тому проміжний стан демонструє особливі фізичні властивості. Саме у такому разі і формуються особливі електронні стани, що для сполук із проміжною валентністю виявляються як «напівважкі» ферміони.

Таким чином, стан із проміжною валентністю виникає тоді, коли *f*-рівень розміщений поблизу рівня Фермі і формально заповнений лише частково. Наприклад, з експериментів установлено, що *в середньому* на *f*-рівні перебуває 1/3 електрона. Звичайно, є можливість того, що у кристалі регулярно або хаотично розміщені атоми двох різних типів: з *f*-електронами і без них. Якщо *f*-електрон є на кожному третьому атомі, то у середньому на один атом припадає 1/3 *f*-електрона. Сполуки такого типу дійсно існують. До них належать, наприклад, важливі для електроніки сполуки Eu_3S_4 і Sm_3S_4, а також добре відомий магнетит Fe_3O_4.

За високих температур у Eu_3S_4 або Sm_3S_4 відбувається швидкий обмін електронами, тобто перехід $Eu^{2+} \longleftrightarrow Eu^{3+}$, що й зумовлює провідність металевого типу. Однак за низьких температур ці електрони «замерзають» на деяких центрах і відбувається сегрегація валентності, тобто іони Eu^{2+} і Eu^{3+} тепер відрізняються один від одного і займають у решітці фіксовані місця, чергуючись певним чином. Таке «заморожування» електронних переходів є фазовим переходом, що супроводжується перебудовою кристалічної решітки з утворенням над решітки, а також зміною електричних властивостей. Саме такий перехід реально відбувається в магнетиті Fe_3O_4 за температури 119 К. Цей перехід виявлено вже давно і, можливо, він став першим експериментально вивченим переходом типу діелектрик – метал (див. розділ 9.4). Таким чином, кристали з проміжним значенням середньої валентності можуть бути влаштовані просто як чергування іонів з різною, але *цілою* валентністю. Такі речовини тепер називають речовинами зі *змішаною валентністю*.

Системи ж із *проміжною валентністю* влаштовані по-іншому. Всі іони, усі центри їх кристалічної решітки цілком еквівалентні. Концентрація таких центрів велика – їх стільки ж, скільки елементарних комірок, тобто близько 10^{22} $см^{-3}$. Тобто це не домішка, а концентрована система, і рідкісноземельний іон міститься у кожній такій комірці. Проміжне заповнення *f*-рівня, тобто *дробове* число *f*-електронів на один центр може відбутися в тому випадку, якщо кожен центр *повсякчасно змінює* свій стан: він то захоплює електрон на *f*-рівень, якусь частину часу (наприклад, 1/3) утримує його, а потім викидає в зону провідності. Тоді ймовірність знайти цей іон у стані з *f*-електроном буде становити 1/3, а без нього – 2/3, тобто у середньому ймовірність заповнення *f*-рівня і буде 1/3.

Таку ситуацію ілюструє рис. 4.17, *б*. Якщо делокалізовані й локалізовані електрони рухаються так, як показано на рис. 4.16, *б,* то на цьому рисунку зображено саме цю ситуацію: *електрон рухається по зоні, потім захоплюється центром на орбіту, майже локалізовану, якийсь час обертається в ній і знову вискакує в зону провідності, щоб потім знову бути захопленим якимось іншим, а можливо і тим самим центром.*

Таким чином, у системах з проміжною валентністю всі центри еквівалентні, але на кожному з них відбуваються *валентні флуктуації*, що дають у середньому неціле заповнення *f*-стану. З квантово-механічного погляду це означає, що повна хвильова функція електрона Ψ є суперпозицією хвильових функцій *f*-стану Ψ_f і стану в зоні провідності Ψ_e, тобто $\Psi = \alpha\Psi_f + \beta\Psi_e$. «Ваговий коефіцієнт», з яким входить Ψ_f -функція, визначає імовірність знайти електрон на *f*-орбіталі, тому середня кількість *f*-електронів на кожен центр $n_f = |\alpha|^2$. Такий процес постійних переходів електрона з *f*-стану в зону провідності і назад характеризує імовірність такого переходу, або час життя електрона в *f*-стані. Через співвідношення невизначеності $\Delta t \Delta E = h$ кінцевий час життя стану означає невизначеність його енергії.

Пояснення особливостей систем з важкими ферміонами. Аномальне поводження *теплоємності* (див. рис. 4.13) порівняно зі звичайними металами випливає з того, що у металах основні електричні властивості за температури T визначаються електронами у діапазоні енергій k_BT *поблизу рівня Фермі.* Дійсно, у металах за температури $T = 0$ всередині сфери Фермі всі стани зайняті, а поза нею, за енергій $E > E_F$, всі стани порожні. Із підвищенням температури починається розподіл електронів за енергіями, тобто деякі електрони здобувають надлишкову енергію і переходять у порожні стани над рівнем E_F. Відповідно під рівнем Фермі залишаються дірки. При цьому істотно порушується *невелика кількість станів* електронів у діапазоні $k_BT << E_F$.

Однак у системах з важкими ферміонами кількість станів у смузі k_BT на *два-три порядки більша*, ніж у звичайних металах. Тому в стільки ж раз більше значення і коефіцієнта γ (див. табл. 4.1). Стають зрозумілими гігантські значення γ, що спостерігаються в системах з важкими ферміонами, а також трохи менші (внаслідок збільшення ширини *f*-зони), але все ж досить великі значення γ у сполуках із проміжною валентністю.

Щодо особливостей магнітних властивостей (див. рис. 4.14), то слід зазначити, що важкі ферміони нижче від деякої температури T^* виявляються виродженими, тобто займають свою «важку зону» відповідно до принципу Паулі, а вище за T^* вони невироджені, тобто поводяться як електрони зі спіном, не обов'язково напрямленим по полю. Отже, подібні флуктуації вирівнюють заповнення різних підрівнів і припиняють зростання магнітного моменту, тобто приводять до насичення магнітної сприйнятливості χ. Магнітні властивості важких ферміонів спричиняють і аномалії в температурному ході електроопору, рис. 4.15.

Таким чином, важкі ферміони виникають у таким системах, які містять недобудовані 4*f*-оболонки (або 5*f*-оболонки), коли такі оболонки нестабільні, тобто відчувається близькість валентної нестійкості. Ці ферміони мають рекордно великі значення ефективної маси, причому найважчі ферміони спостерігаються передусім у сполуках церію й урану – елементів, що містяться *на початку* 4*f*- і 5*f*-періодів. Серед речовин з важкими ферміонами є магнітні, є невпорядковані у нормальному стані, а є і надпровідники.

Механізм появи прямо на рівні Фермі зони важких електронів досить складний. Можна виокремити загалом різні можливості.

Одна з них – це ситуація, коли сам *f*-рівень виходить на рівень Фермі і в умовах низьких температур утворює зону внаслідок перемішування *f*-електронів з електронами провідності. У цьому варіанті важкі ферміони – це здебільшого самі *f*-електрони, що опинилися поблизу E_F і стали частково делокалізованими. Може відігравати роль і взаємодія *f*-електронів з іншими збудженнями у кристалі: або з фононами, або з легкими електронами провідності, а може й між собою. Усі ці три типи взаємодій можуть привести до додаткового *звуження* зони і, як наслідок, до *обважніння* маси.

У іншому дослідженному разі – *електрон-фононної взаємодії* – збільшення ефективної маси зумовлює «поляронний» ефект: електрон своїм полем деформує кристалічну решітку біля себе і потім рухається у кристалі, оточений «шубою» зі створеної ним же деформації ґратки.

Аналогічна взаємодія з електронами провідності може привести до утворення «електронного полярона» – подібної перебудови електронів поблизу важкого ферміона, що ще додатково збільшує його масу. Можливий механізм – «обважніння» за рахунок взаємодії *f*-електронів між собою. Саме взаємодія між електронами може зумовити навіть їх повну локалізацію, тобто те, що їх маса стане нескінченною (Моттівський діелектрик). Але якщо цю межу локалізації не перевищено, а тільки наближено, то речовина може залишитися металом, але з дуже вузькою зоною і з великою ефективною масою носіїв заряду.

Квантовий ефект Холла. Ефект Холла широко використовується для дослідження електронних властивостей матеріалів і в сенсорній електроніці. Звичайний ефект Холла – один з методів вимірювання *концентрації* електронів або дірок у провіднику або напівпровіднику. Цей ефект, вже розглянутий у розділі 4.1, полягає у виникненні поперечної різниці потенціалу у пластинці електропровідного матеріалу із густиною току j, вміщеній у магнітне поле з індукцією B (див. рис. 4.3). Під дією сили Лоренца електрони відхиляються від прямої траєкторії і виникає поперечне електричне поле E. Коефіцієнт пропорційності між E і jB називається сталою Холла: $R_H = B/(en)$, де B – магнітна індукція, e – заряд електрона, n – концентрація носіїв заряду (електронів або дірок) у зразку. Ефект Холла виникає як за низьких, так и за високих температур.

Квантовий ефект Холла спостерігається в умовах *низьких температур* у *сильних магнітних полях* та у *квазідвовимірному* (2*D*) *електронному газі*. В залежності від умов експерименту розрізняють *звичайний* квантовий ефект Холла (що призводить до квантування постійної Холла), *інтегральний* квантовий ефект Холла і *дробовий* квантовий ефект Холла (квантування зумовлено рівнями Ландау).

Відповідно до класичного опису, вільна заряджена частинка масою m у площині, перпендикулярній до вектора магнітної індукції B, рухається по колу радіуса $r = m\upsilon/Be$, обертаючись з частотою $\omega = Be/m$. У твердому тілі електрон має зіткнення з атомами (іонами) ґратки. Частота зіткнень $\nu_{зт} = \tau^{-1}$, де τ – час вільного пробігу. Рух електрона по колу у магнітному полі відбувається у випадку, коли $\omega/2\pi >> \nu_{зт}$ тобто, $Be/2\pi m >> \tau^{-1}$. Але ця умова виконується для невисоких температур ($\hbar\omega >> k_BT$) та в досить *сильних* магнітних полях, які називаються квантувальними.

Описувати рух у таких полях необхідно з використанням квантово-механічного підходу.

Характер руху часток у квантувальних полях значно відрізняється від класичного, особливо в 2*D*-системах. Як уже відзначалося, класична частинка рухається у магнітному полі по коловій траєкторії. Але для квантової частини, коли вона рухається в обмеженій ділянці, поняття траєкторії не існує. Оскільки рух частинки у магнітному полі обмежений, цей рух можна порівняти із рухом електрона у потенціальній ямі кінцевої глибини. Як показує розв'язання рівняння Шредінгера, рух у площині, перпендикулярній до вектора магнітної індукції B, обмежується колом радіуса $r = \sqrt{\hbar/Be}$. Енергія такого руху, як і всякого обмеженого руху, квантується.

Відповідно до рішення рівняння Шредінгера, можливі значення енергії дискретні:

$$E_m = \hbar\omega\,(m + ½),$$

де $m = 0, 1, 2 \ldots$. Ці значення енергії називаються *рівнями Ландау.*

Якщо вектор B спрямовано уздовж осі z, перпендикулярної до площини 2*D*-електронного газу (як на рис. 4.3), то можливі значення енергії руху вздовж осі z – це розмірні рівні E_n, а можливі значення енергії руху в площині xy – це рівні Ландау E_m. Повна енергія електронів 2*D*-газа дорівнює сумі: $E = E_n + E_m$.

Отже, енергія 2*D*-газу (макроскопічної системи) у досить сильному магнітному полі *цілком квантована* – так само, як і для атомів, квантових точок та інших мікрооб'єктів).

Існуванням рівнів Ландау пояснюється квантуванням постійної Холла. Цей ефект – один з макроскопічних проявів квантових властивостей речовини; він має важливе прикладне значення. Спостерігається ефект в умовах дуже низьких температур ($T \sim 1$ К) і у досить сильних полях (~ 5 Тл).

У ще більш сильних магнітних полях виявляється *дробовий* квантовий ефект Холла, що зв'язаний з кардинальною перебудовою внутрішньої структури двовимірної електронної системи.

Коли ефект Холла вимірюється за низьких температур і у зразку, що містить двовимірний електронний газ, у якому електрони здатні рухатися тільки у межах площини, виявляється, що опір Холла відхиляється від класичного поводження. У разі досить високих полів на графіку залежності напруги Холла від магнітного поля (рис. 4.19, *б*) спостерігається ряд плоских сходинок (плато). Саме це явище і назвали *квантовим ефектом Холла.*

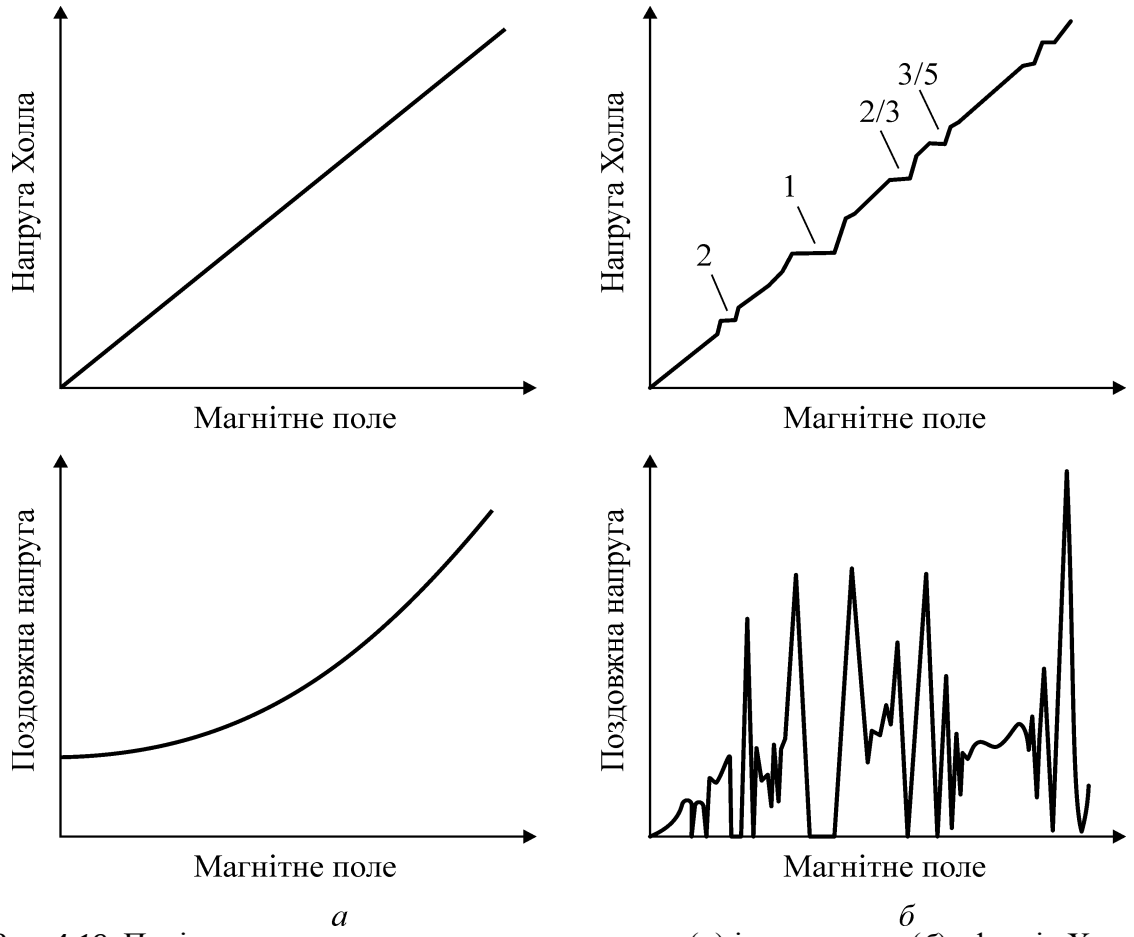


Рис. 4.19. Порівняльна характеристика класичного (*а*) і квантового (*б*) ефектів Холла

На самих плато (тобто на плоских сходинках) напруги Холла *поздовжня напруга* стає нульовою. Опір Холла на ділянках, що відповідають плато сходинок, виявляється квантованим і рівним

$$R_H = h/(ae^2),$$

де h – стала Планка, a – деяке ціле число. Такий ефект називається ***інтегральним квантовим ефектом Холла.*** Він незалежний від властивостей матеріалу.

Квант опору h/e^2, обмірюваний багаторазово з високою точністю із використанням квантового ефекту Холла, використовується натепер як «стандарт опору».

Крок квантування a може приймати дробові значення, такі, як 1/3, 2/3, 2/5, 3/5 і т.д. Взагалі параметр $a = p/q$, де p и q – цілі числа, причому q – непарні числа. Явище одержало назву ***дробового квантового ефекту Холла.*** Цей ефект обумовлений взаємодією електронів між собою, оскільки він спостерігається тільки в ультрасильних магнітних полях, коли область локалізації електрона в магнітному полі стає малою, а їх щільність стає високою.

Іншою ознакою квантового ефекту Холла (крім квантування опору R_H) є те, що *магнітоопір* R знижується до гранично малих значень. Наявність холлівського плато за значенням $i = 1/3$, наприклад, говорить про те, що енергія електронної системи в розрахунку на одну частку повинна випробувати стрибок , коли заповниться точно 1/3 рівня Ландау. Інакше кажучи, у спектрі енергії електронів при заповненні рівня на 1/3 повинна бути зазор.

Обидва ефекти зв'язані між собою.

Зникнення *поздовжнього* опору R є ознакою відсутності розсіювання енергії в системі. Це означає, що між основним станом системи і її першим збудженим станом повинний існувати енергетичний зазор. Саме це і дозволяє пояснити квантовий ефект Холла.

Електрони, що рухаються *перпендикулярно* до магнітного поля, під дією сили Лоренца змушені змінювати траєкторії руху на кругові орбіти. Вони виконують *циклотронний рух* з кутовою частотою $\omega_ц = eB/m$, називаною циклотронною частотою, де m – маса електрона. Тому дозволені енергетичні стани для таких електронів і стають квантованими.

Такі квантовані рівні енергії відомі як рівні Ландау; вони описуються рівнянням $E_a = (a + ½)\,\hbar\omega_e$ з параметром $a = 1, 2, 3, ...$ В ідеальній системі, що містить двовимірний електронний газ, ці рівні мають форму δ-функції, як це показано на рис. 4.20, *а*. Електрони можуть знаходитися тільки на енергетичних рівнях Ландау, але не в проміжках між ними. Відстань між сусідніми рівнями визначається циклотронною енергією $\hbar\omega_e$. З підвищенням температури двовимірний електронний газ стає «не ідеальним» і рівні Ландау розширюються (рис. 5.44, *б*). Тому для спостереження помітних рівнів потрібні досить низькі температури – відповідно до умови $k_BT << \hbar\omega_e$.

Саме існування зазорів між енергетичними рівнями електронів у магнітному полі і є основною умовою для виникнення квантового ефекту Холла. Справа в тім, що випадок двовимірного електронного газу істотно відрізняється від тривимірного газу електронів, що вільно рухаються в трьох вимірах. Рух у третьому вимірі, уздовж магнітного поля, призводить до додавання деякої кількості енергії до енергії рівнів Ландау і до заповнення, таким чином, зазорів між ними. Тому під час руху носіїв заряду у трьох вимірах не спостерігається ніяких енергетичних зазорів, і передумови появи квантового ефекту Холла послабляються.

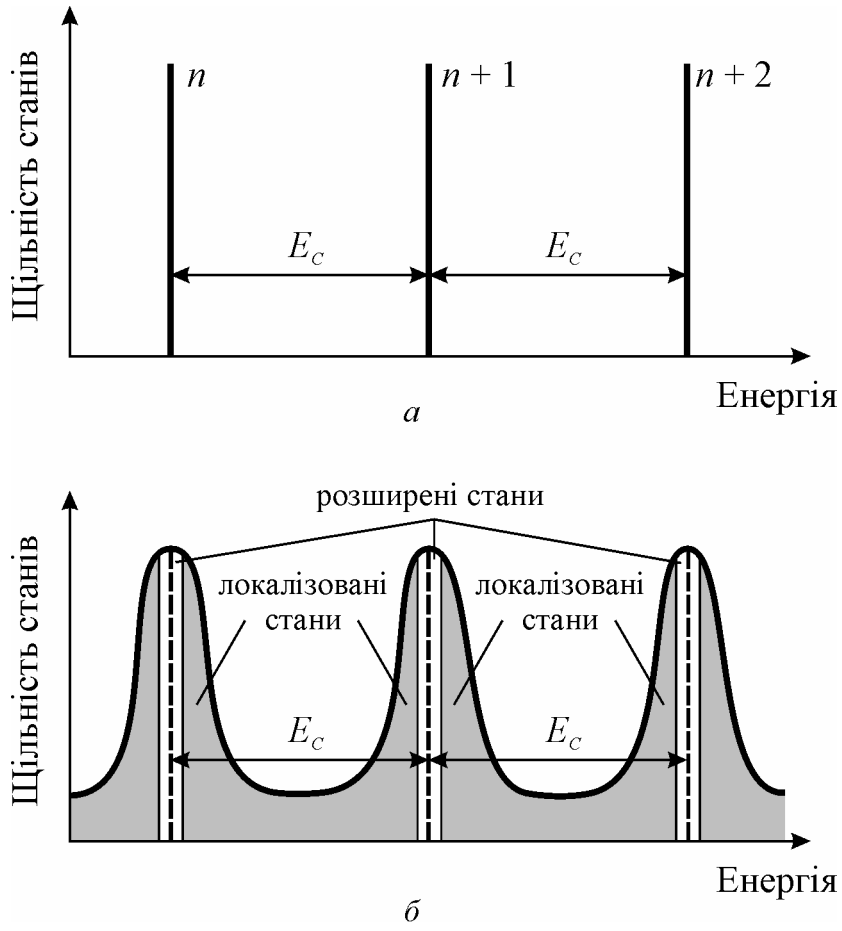


Рис. 4.20. Рівні Ландау: *а* – в ідеальній системі, що містить двовимірний електронний газ; *б* – розширення енергетичних зон біля рівнів Ландау у розупорядкованій системі

Крім двовимірності електронного газу необхідною умовою для експериментального спостереження квантового ефекту Холла є наявність у зразку, що досліджується, структурних недосконалостей або домішок. Саме вони викликають необхідне для спостерігання ефекту розширення дозволених енергетичних зон біля рівнів Ландау, як то показано на рис. 4.20, *б*.

Структурні дефекти перетворюють окремі тонкі рівні Ландау в смуги розширених станів, відділених смугами локалізованих станів. Слід зазначити, що *електрони самих локалізованих станів не беруть участь* у переносі носіїв заряду через структуру. Тільки електрони, що знаходяться у *розширених станах* здатні брати участь у переносі заряду. Границю між локалізованими і розширеними станами називають *границею рухливості.* Розширені стани оточують дефекти і простираються уздовж поверхневої границі зразка, формуючи так називані *граничні стани,* що являються фактично одномірними каналами для електричного струму. Реальні зразки

можуть мати складну топологію границь таких провідних каналів, яка відтворює рельєф зміни потенційної енергії.

Оскільки енергія Фермі E_F змінюється зі зміною магнітного поля, то вона може лежати як всередині смуги розширених станів, так і в межах діапазону локалізованих станів

1. Коли E_F змінюється у межах діапазону енергій локалізованих станів, то кількість електронів, що беруть участь у транспорті носіїв заряду, залишається постійною. Крім того, перенос носіїв заряду відбувається *без розсіювання енергії (дисипативно)*. У результаті звичайний (поперечний) опір Холла є постійним, але поздовжній опір різко змінюється та за деяких значень магнітного поля може звертатися в нуль (рис. 4.20, *б*).

2. Рівень Фермі лежить в області рухливих станів поблизу піку N-го рівня Ландау. Протікання по рухомих станам відбувається в смузі шириною k_BT поблизу рівня Фермі і супроводжується максимальною дисипацією. Концентрація носіїв в області рухливих станів на N-му рівні змінюється від 0 до N_H по міру проходження рівнем Фермі області рухомих станів. Цьому відповідає перехідний ділянку між плато холлівського опору з сусідніми значеннями N і $N + 1$.

Кванти магнітного потоку – це елементарні частинки, за допомогою яких магнітне поле взаємодіє із системою електронів. Для пояснення дробового квантового ефекту Холла необхідно припустити часткове заповнення рівнів Ландау. Крім того, інші енергетичні зони у разі часткового заповненні рівня Ландау повинні мати іншу, відмінну від рівнів Ландау природу. Походження дробового квантового ефекту Холла зв'язано із взаємодією між електронами. Тому він називається ефектом «багатьох часток», або ефектом електронної взаємозалежності: електрони, будучи ідентично зарядженими частинами, уникають розташовуватися близько друг до друга. У результаті відштовхування електрони займають не всі, а лише частину рівнів Ландау у зразку, для того щоб триматися якнайдалі від своїх сусідів. Фактор заповнення 1/3, наприклад, означає, що тільки третина рівнів Ландау зайнята.

Якщо, однак, ще один електрон додається до одного з незаповнених рівнів, то енергія його відштовхування буде помітно більшою, тому що він буде ближче до своїх сусідів, чим всі інші електрони. Таким чином,

спостерігається енергетичний зазор між частково зайнятим станом і станом, розташованим вище. Через структурні дефекти локалізовані стани формуються у зазорі. Якщо енергія Фермі доходить до цього проміжку, то опір зразка падає до нуля, як і у випадку інтегрального ефекту.

Часткове заповнення рівнів Ландау означає, що електрони в двовимірному електронному газі, поміщеному в сильне магнітне поле, конденсуються в новий колективний стан – у квантову рідину. *Квант магнітного потоку й електрон* ***співіснують як квазічастинка***, що несе дробовий заряд. Такі частинки не підкоряються ні статистиці Фермі-Дірака, ні статистиці Бозе-Ейнштейна.

Більшість квантових ефектів спостерігаються у мікроскопічних умовах, але квантовий ефект Холла є *макроскопічним квантовим ефектом*. Він дозволяє вимірювати фундаментальні фізичні постійні з тією ж точністю, що і в прецизійних і вельми складних експериментах фізики елементарних частинок завдяки дивовижній стабільності квантованного холлівського опору. Оскільки квантовий ефект Холла не залежить від розмірів зразків, впливу меж (границь), а також ступеня досконалості структур (тобто наявності великої кількості домішок і дефектів), не залежить від типу матеріалу, в якому знаходиться 2*D*-електронний газ, не залежить від температури і сили вимірювального струму, а визначається виключно фундаментальними фізичними постійними, то стало можливим використання квантового холлівського опору в якості еталону.

4.7. Надпровідність металів і сплавів

Надпровідність є одним з «кооперативних» ефектів в ансамблі електронів провідності і її не можна пояснити в межах простих моделей «незалежних електронів». У техніці надпровідність цікава в тому сенсі, що у надпровідниках відсутній скін-ефект і це суттєво знижує втрати енергії. Крім того, як було встановлено Джосефсоном, на контактах різних надпровідників, розділених тонким шаром діелектрика, можливі ефекти генерації НВЧ та реалізація різноманітних чутливих сенсорних пристроїв.

Надпровідність було виявлено близько 100 років тому під час порівняння опору провідників платини і ртуті. Зміну електричного опору ρ під час глибокого охолодження як ртуті (Hg), що є надпровідником, так і платини (Pt), що не належить до надпровідників, показано на рис. 4.21 (по осі абсцис відкладено абсолютну температуру, а по осі ординат – відношення питомого опору за певної температури до питомого опору ρ за $T = 273$ К).

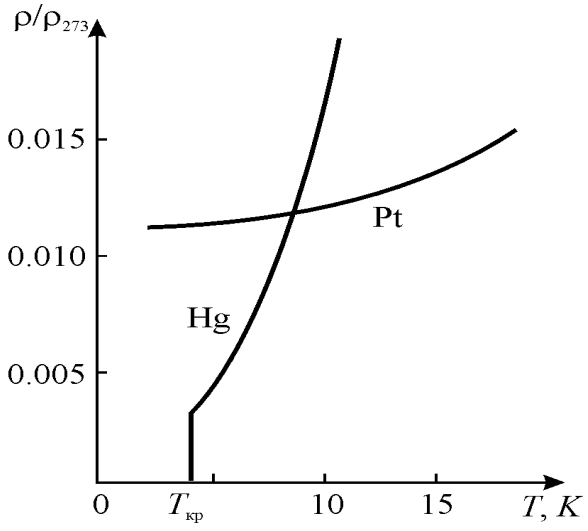


Рис. 4.21. Порівняння температурної залежності відносного питомого опору платини і ртуті

Температурний хід опору надпровідника показує, що за температури, нижчої від критичної, його опір перетворюється в нуль: ρ = 0 (відповідно електропровідність σ = ∞). Це явище було вперше виявлено у ртуті за температури $T_к \sim 4$ К, але в деяких металах і сплавах температура фазового перетворення у надпровідний стан вища: для свинцю $T_к \sim 7$ К, для ніобію $T_к \sim 9$ К. У сплаві Nb_3Sn температура переходу $T_к \sim 18$ К. У сплаві Nb_3Ge відзначалася найбільша досягнута в металах температура надпровідного фазового переходу: $T_к \sim 23$ К.

Теорія металевих об'ємних (3*D* – тривимірних) надпровідників була створена набагато пізніше, відповідно до цієї теорії температура надпровідного переходу не може перевищувати 25 К. Це випливає з механізму електрон-фононної взаємодії у 3*D* структурі, у результаті якої можуть утворюватись *куперівські пари* електронів, що здатні поширюватися в кристалічних ґратках металів без втрат енергії.

І дійсно, у результаті багаторічних досліджень ні в чистих металах, ні в металевих сплавах не вдалося досягти більш високої температури надпровідного фазового переходу. Тому впровадження надпровідників в енергетику, електротехніку і мікрохвильову техніку неодмінно потребує охолодження відповідних пристроїв до *температури рідкого гелію*. Ця обставина призводить до дуже високої вартості кріогенних пристроїв. Проте як у кріоелектротехніці та кріоенергетиці, так і в кріоелектроніці та кріомедичній апаратурі застосовувалися і застосовуються надпровідні сплави типу Nb_3Sn з гелієвим охолодженням.

У *мікрохвильовій кріоелектроніці*, однак, використовують переважно металевий ніобій (у резонаторах і хвилеводах). У пристроях, побудованих на ефекті Джосефсона, свинець, олово та інші чисті метали-надпровідники охолоджуються рідким гелієм. Сучасний перехід кріоелектронних приладів до охолодження електронних і електротехнічних пристроїв рідким азотом (77 К), що у 100 разів є більш економічним, став можливим після відкриття ефекту *високотемпературної надпровідності*.

Нульовий опір надпровідників. Температуру фазового переходу у надпровідний стан називають *критичною температурою* $T_к$. Серед найбільш відомих чистих металів–надпровідників часто використовують свинець, ніобій та деякі інші. Найкращі (за звичайних умов) металеві провідники, такі як мідь, золото, срібло, опір яких є мінімальним порівняно з іншими металами, надпровідниками не становляться. За низьких температур вони є лише кріопровідниками.

Більшу частину класу надпровідників становлять сплави і різні багатокомпонентні сполуки; їх загальна кількість сягає кількох тисяч і продовжує збільшуватися. Про це, зокрема, свідчить і кількість речовин, що входять до сім'ї високотемпературних надпровідників, яку складають складні три-, чотири-, і навіть п'ятикомпонентні сполуки. Натепер завдяки техніці високих тисків уже вдалося перевести у надпровідний стан і такі справжні діелектрики, як твердий азот і кисень, причому фізики очікують найвищої $T_к$ у

твердому водні (поки що надпровідного стану «металевого водню» не досягнуто).

Вплив магнітного поля. Було встановлено, що надпровідність руйнується не тільки від підвищення температури, але й під дією магнітного поля, яке також названо критичним $H_к$. Цей вплив як фазову діаграму залежності надпровідного стану *S* і нормального стану *N* від «нормалізованої» температури (відношення $T/T_к$) та напруги «нормалізованого» магнітного поля $H/H_к$ показано на рис. 4.22.

Графік (рис. 4.22) характерний для надпровідників *першого роду*. Для надпровідників *другого роду*, які тут не розглядаються, ситуація щодо впливу магнітного поля значно складніша.

Надпровідний стан реалізується за низьких температур та невеликих магнітних полів. Річ у тім, що магнітне поле впливає на орієнтацію спінів електронів (для надпровідності спіни взаємодійних електронів повинні мати протилежну орієнтацію).

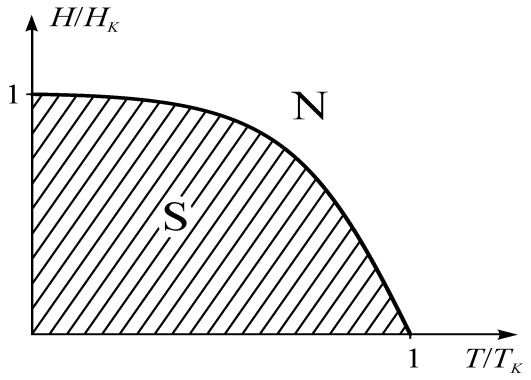


Рис. 4.22. Фазова діаграма надпровідника – залежність існування надпровідної фази *S* від відносної температури $T/T_к$ та відносного магнітного поля $H/H_к$; показана границя надпровідної *S* і нормальної *N* фаз

Ефект Мейснера. Надпровідник у разі зменшення температури нижче від критичної $T_к$ повністю витискує із себе магнітне поле. Класична надпровідність є несумісною з магнітним полем.

Для з’ясування поведінки «ідеального провідника» у полі, що не руйнує його ідеальної провідності, розглядаються дві можливості, рис. 4.23. Нехай спочатку магнітного поля немає, а ідеальний провідник знаходиться у надпровідній фазі: $T < T_к$. Під час внесення цього провідника у магнітне поле воно у провідник не проникне, тому що під час дії поля *H,* відповідно до правила Ленца, виникають поверхневі струми, що створюють поле, напрямлене проти зовнішнього поля; таким чином повне поле у провіднику дорівнює нулю.

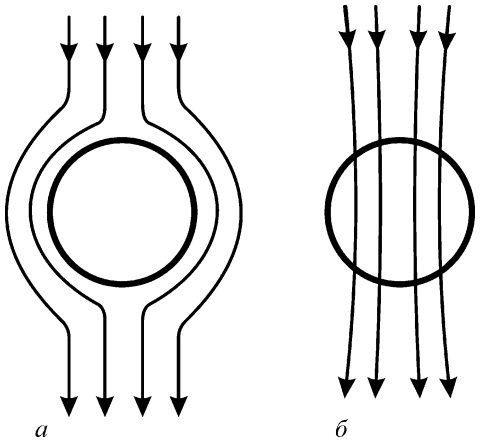


Рис. 4.23. Металеве кільце у магнітному полі: *а* – поле включене у надпровідному стані (після охолодження кільця); *б* – поле включене у нормальному стані (до охолодження кільця)

Це можна підтвердити і на основі рівняння Максвелла, яке пов'язує виникнення електричного поля **E** зі зміною магнітної індукції $\boldsymbol{B}$: rot **E** = – (1/c) $\partial\boldsymbol{B}/\partial t$. Але в ідеальному провіднику поле **E** = 0, оскільки діє закон Ома ($\boldsymbol{j} = \sigma\mathbf{E}$ або $\mathbf{E} = \rho\boldsymbol{j}$), а ρ = 0 – нульовий питомий опір, який не допускає існування електричного поля в ідеальному провіднику. Оскільки **E** = 0, то і $\partial\boldsymbol{B}/\partial t = 0$, тобто $\boldsymbol{B}$ = const. Якщо до внесення зразка у поле індукція у ньому дорівнювала нулю, то і після внесення у поле ця умова змінитися не може. Отже, в ідеальному провіднику, що вноситься у поле, $\boldsymbol{B} = 0$ (рис. 4.23, *а*).

Намагніченого стану можна досягти іншим шляхом, а саме: прикладанням магнітного поля до ідеального провідника за температури $T > T_к$ з подальшим його охолодженням його до $T < T_к$. Аналогічний розгляд з використанням рівняння Максвелла доводить, що в цьому випадку значення $\boldsymbol{B}$ у провіднику є скінченим, тобто $\boldsymbol{B} \neq 0$ (рис. 4.23, *б*). Таким чином, результат залежить від способу досягнення стану. Саме в такому сенсі варто розглядати ідеальний провідник або ідеальну провідність.

Водночас Мейснер і Оксенфельд прямим експериментом довели, що *незалежно від способу досягнення стану* надпровідника у зовнішньому магнітному полі за температури $T < T_к$ всередині надпровідника завжди $\boldsymbol{B} = 0$ (інакше цей результат трактується як рівняння нулю у середині надпровідника магнітної проникності: μ = 0). Це однозначно свідчить, що надпровідність як явище відрізняється від просто «ідеальної провідності». Надпровідність виникає, якщо напруженість магнітного поля менша за критичну ($\boldsymbol{H} < \boldsymbol{H}_{кр}$) і *не залежить від попередньої історії зразка*. Відповідний стан є рівноважним, термодинамічно стабільним і має характеризуватися у межах термодинамічних підходів.

Отже, можна зробити важливий висновок: надпровідність – це такий стан провідних систем, у якому одночасно і завжди виконуються обидві умови:

$$\rho = 0$$

$$\mu = 0.$$

Аномалія теплоємності в околі переходу. Енергію та ентропію надпровідника доцільно виражати через магнітні взаємодії, оскільки, по-перше, саме магнітне поле $\boldsymbol{H}$ здатне зруйнувати надпровідність і, по-друге, поверхневі струми надпровідника створюють магнітний момент $\boldsymbol{M}$, який повністю компенсує прикладене до надпровідника магнітне поле.

Джерелом магнітного моменту є як макро-, так і мікроскопічні електричні струми. Відповідно до ефекту Мейснера, магнітної індукції у надпровіднику немає: $\boldsymbol{B} = 0$, і тому магнітний момент масивного зразка надпровідника $\boldsymbol{M} = \mu_0 \boldsymbol{H}$, де μ_0 – константа розмірності у системі СІ. У разі прикладання магнітного поля робота запасається у вигляді вільної енергії надпровідника $F_S(\boldsymbol{H})$:

$$F_S(\boldsymbol{H}) = F_S(0) + \tfrac{1}{2}\, \mu_0 \boldsymbol{H}^2.$$

Критичне поле $\boldsymbol{H}_к$ переводить надпровідник у нормальний стан, коли надпровідність зникає і система стає нормальною з енергією F_N, отже,

$$F_S(\boldsymbol{H}_к) = F_N(0),$$

де $F_N(0)$ – вільна енергія нормального металу без прикладеного ззовні поля. Тому справджується рівняння

$$F_N(0) - F_S(\boldsymbol{H}_к) = \tfrac{1}{2}\, \mu_0 \boldsymbol{H}_к^2.$$

Це рівняння показує, що критичне магнітне поле $\boldsymbol{H}_к$ масивного зразка надпровідника можна обирати як міру вигідності надпровідного стану системи за температури $T < T_к$. Це поле визначає різницю енергій обох станів і тому називається *критичним термодинамічним полем.* Експеримент дає таку температурну залежність:

$$H_к(T) = H(0)(1 - T^2/T_к^2).$$

Згідно з термодинамікою, теплоємність C, що залежить від температури, виражається формулою

$$C(T) = T\, \partial S/\partial T,$$

де S – ентропія. За означенням вільна енергія F залежить від внутрішньої енергії U та ентропії: $F = U - TS$.

Розрахунки показують, що в точці температурного фазового переходу в надпровідний стан теплоємність змінюється стрибком. Це підтверджують численні експерименти (рис. 4.24). Дійсно, максимум теплоємності надпровідників у точці переходу існує, і виникає він на фоні очікуваного для

металів лінійного зростання *C*. У звичайному металі електрони як частинки з напівцілим спіном підлягають статистиці Фермі і $C \sim T$.

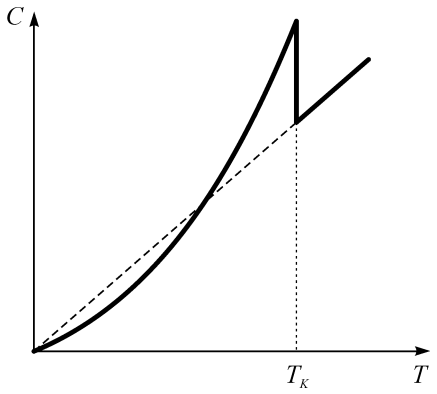


Рис. 4.24. Температурна аномалія теплоємності надпровідника при переході у нормальну фазу

Примітним фактом є не лінійна, а параболічна ($C \sim T^3$) залежність теплоємності від температури, нижчої за температуру фазового переходу – тобто у надпровідній фазі. Цей факт прямо вказує на те, що статистика електронів у надпровіднику змінюється – це вже статистика Бозе, характерна для частот із цілим спіном, якими є *куперівські пари електронів*.

Квантування магнітного потоку. Якщо взяти кільце з магнітного матеріалу і за допомогою магнітного поля індукувати в ньому струм (ефект Фарадея), то цей струм буде текти нескінченно довго, бо немає опору. Щоб створити такий струм, необхідно надпровідне кільце (за температури, вищої за температуру переходу, $T > T_к$) розмістити у зовнішньому магнітному полі так, щоб силові лінії поля перетинали кільце (рис. 4.25).

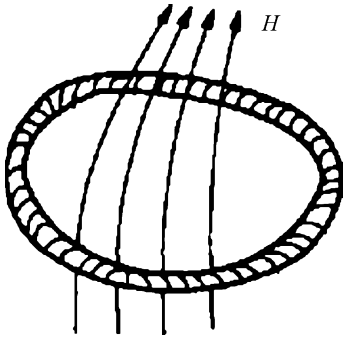


Рис. 4.25. Магнітний потік через надпровідне кільце

Потім температура знижується так, що стає меншою за $T_к$, і джерело, що створювало магнітне поле, вимикається. *У момент вимкнення* магнітний потік почне зменшуватись і індукувати у кільці ЕРС, яка внаслідок замкнутості «кільцевої мережі» згенерує струм у кільці. Цей струм буде перешкоджати зменшенню магнітного потоку, тому після вимкнення зовнішнього джерела

магнітного поля *магнітний потік залишиться на тому ж рівні*, бо буде визначатися вже полем струму надпровідного кільця.

Якби кільце мало опір R, то після вимкнення зовнішнього поля струм у кільці з індуктивністю L зник би за час $\tau \sim R/L$ з часовою залежністю $\exp(-t/\tau)$. Оскільки у надпровіднику $R = 0$, то $t = \infty$. Це означає, що магнітний потік став «замороженим» завдяки струму в надпровідному кільці. Більш того, «заморожений» магнітний потік набуває не довільного значення, а лише значень, кратних $\Phi_0 = 2{,}07 \cdot 10^{-7}$ Гс/см^2. Це – фундаментальна константа «*квант магнітного потоку*», яка може бути виражена через інші фундаментальні константи: $\Phi_0 = hc/2e$. Квантування магнітного потоку однозначно свідчить про квантову природу явища надпровідності.

Ефекти Джозефсона. Ці ефекти також свідчать про квантову природу надпровідності. Таких ефектів два (стаціонарний і нестаціонарний), і обидва вони належать до *слабкої надпровідності* – такої, коли два напівпровідники з'єднані якимось *не*-надпровідним прошарком. Таким «слабким з'єднанням» може бути тунельний перехід, тонко-плівкове звуження, і нарешті – просто торкання одного надпровідника до іншого за малої площини дотику (рис. 4.26).

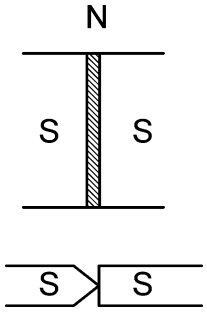


Рис. 4.26. Схематичне зображення контактів Джосефсона – слабкого з'єднання

Стаціонарний ефект Джосефсона – це проходження *невеликого* струму через слабке з'єднання навіть у тому разі, коли слабкий зв'язок являє собою діелектричний прошарок. За цих умов слабкий зв'язок не спричиняє електричного опору, оскільки рух електронів в обох надпровідниках, незважаючи на їх «роз'єднання», зумовлюється узгодженим когерентним рухом їх електронів. Слабке з'єднання *не заважає* надпровідним електронам бути в *єдиному квантовому ансамблі*. Інакше кажучи, хвильова функція електронів здатна проникати крізь слабке з'єднання однієї надпровідної ділянки в іншу – тобто інтерферує. Всі електрони макроскопічного тіла (яким є надпровідник) можна описати єдиною хвильовою функцією (як електрони окремих атомів).

Нестаціонарний ефект Джосефсона – це збільшення струму через слабке з'єднання таким чином, щоб на ньому з'явилась напруга V. Тоді у цій напрузі, крім постійної складової, з'являється і змінна складова, яка визначається частотою ν, що пов'язана з величиною напруги співвідношенням: $h\nu = 2eV$.

Частота цієї генерації дуже велика (знаходиться у діапазоні НВЧ) і лінійно залежить від прикладеної напруги. Тому нестаціонарний ефект Джосефсона використовують для генерації мікрохвиль у гігагерцевому діапазоні.

Електрон-фононна взаємодія. У надпровідниках спостерігається ізотопічний ефект – тобто температура фазового переходу залежить від *маси іонів* кристалічної ґратки. Ці експерименти однозначно вказують на активну участь решітки – коливань її іонного остова – у створенні надпровідного стану. Відповідно до результатів теоретичного аналізу взаємодія між електронами та коливаннями кристалічної решітки може зумовити додаткову взаємодію вже власне між електронами. За певних умов ця взаємодія буде мати характер притягання. Якщо притягання сильніше за міжелектронне кулонівське відштовхування, то у провіднику виникає ефективне притягання між носіями, результатом якого і буде надпровідність – як більш упорядкований стан.

Для спрощеного аналізу взаємодії електронів і фононів спочатку припустімо, що метал має температуру $T = 0$ – тобто теплових фононів немає (вважається, що решітку ніщо не збурює, або з нею ніщо не взаємодіє). Коли ж у кристалічній решітці рухається електрон, який має хвильовий вектор $\boldsymbol{k_1}$, то він може «налетіти» на нерухомий іон і завдяки процесу розсіяння перейти в інший енергетичний стан з хвильовим вектором $\boldsymbol{k_1'}$. У такому випадку кажуть, що електрон «народив» фонон (до розсіяння електрона фонона не було). Решітка є трансляційно інваріантною, і тому в ній має виконуватись закон збереження імпульсу:

$$\boldsymbol{k}_1 = \boldsymbol{k}_1' + \boldsymbol{q}.$$

Далі цей фонон може поглинути другий електрон з хвильовим вектором $\boldsymbol{k}_2$, змусивши його перейти в стан $\boldsymbol{k}_2'$. Оскільки фонон при цьому «народився» і зник, то мають бути однаковими спільні імпульси електронів до і після розсіяння:

$$\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2 = \boldsymbol{k}_1' + \boldsymbol{k}_2'.$$

Водночас вважають, що таке розсіяння відповідає електрон-електронному процесу, або, інакше, електрон-електронній взаємодії, яку можна охарактеризувати діаграмою, показаною на рис. 4.25.

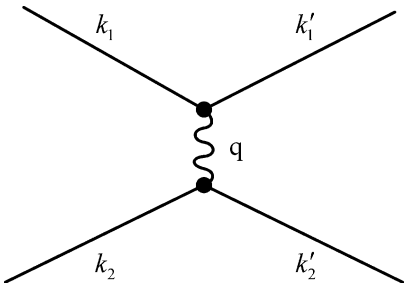


Рис. 4.27. Схема, що пояснює електрон-фононну взаємодію у надпровіднику

У момент, коли електрон переходить зі стану $\boldsymbol{k}_1$ у стан $\boldsymbol{k}_1'$, виникає коливання електронної густини з частотою

$$\nu = [E(\boldsymbol{k}_1) - E(\boldsymbol{k}_1')]/h,$$

де $E(\boldsymbol{k}_1)$ і $E(\boldsymbol{k}_1')$ – енергії початкового і кінцевого станів електрона.

Припустімо, що в результаті такого *коливання густини електронів* у деякому місці локально збільшиться їх кількість. Тоді й позитивні іони ґратки відчують тимчасовий потенціал притягання, що таким чином виникнув у цьому місці. Вони почнуть рухатися до нього і, маючи відносно велику масу, будуть за інерцією продовжувати рух навіть після компенсації локального збільшення від'ємного заряду, що, у свою чергу, призведе до *залишку позитивного заряду* в цьому ж місці. Тепер воно стає центром притягання для електронів, куди вони прагнутимуть перетекти з довколишніх ділянок. Усе це дозволяє характеризувати таку динамічну картину, як виникнення ефективної *міжелектронної взаємодії притягального характеру.*

Проте варто зауважити, що притягання за описаною схемою можливе лише в тому разі, коли коливання решіти вимушені і відбуваються у фазі із силою, яка їх спричинила (тобто у фазі з коливаннями, частота яких більша і які відповідають коливанням електронної густини). Цю умову можна задовольнити, якщо частота змушувальної сили менша за власну частоту іонної підсистеми, для якої характерною є частота Дебая ν_D, що визначає максимальну частоту коливань кристалічної решітки (їй відповідає мінімальна довжина хвилі, що дорівнює двом періодам решітки).

Для того щоб електрон міг перейти до стану $\boldsymbol{k}_1'$ з вихідного стану $\boldsymbol{k}_1$, насамперед, цей стан має бути вільним (принцип Паулі). Таке можливо, як відомо, лише поблизу поверхні (або в околі енергії) Фермі E_F, яку можна зобразити у вигляді сфери радіуса $\boldsymbol{k}_F$ у k-просторі (рис. 4.28).

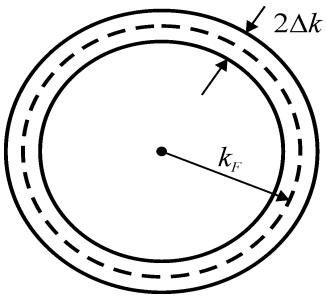


Рис. 4.28. Схематичне зображення поверхні Фермі у металі із поверхневим шаром, у якому можлива взаємодія куперівських електронів.

Тоді можна сформулювати правило *взаємодії електронів через фонони* (або із залученням фононів, або, нарешті, через взаємодію з ними), яке й покладено в основу теорії надпровідності: електрони, енергії яких відрізняються від енергії ферміївських електронів не більше, ніж на величину $h\nu_D$, притягуються один до одного. Решта електронів продовжують відштовхуватися. Взаємно притягуються лише ті електрони, енергетичні стани яких лежать у вузькому сферичному шарі, навколо ферміївської енергії; його товщина $2\Delta\boldsymbol{k}$ (рис. 4.28) відповідає енергії $2h\nu_D$.

Високотемпературна надпровідність. Не тільки в металах, але й у інших кристалах з енергетичною щілиною в електронному спектрі (напівпровідниках і діелектриках) провідність за низьких температур замість плавного зниження до нуля може іноді (через велику концентрацію носіїв заряду) перетворюватись стрибком у нескінченну величину. Енергетичний зв’язок куперівської пари електронів здійснюється електрон-фононною взаємодією, унаслідок чого нижче від температури фазового переходу електрони цієї пари не розсіюються на коливаннях решітки, що й зумовлює надпровідність.

Утворенню куперівських пар сприяє висока діелектрична проникність, яка різко зменшує кулонівське відштовхування електронів. Високе значення ε за гелієвих температур мають деякі параелектрики й сегнетоелектрики (див. розділ 7.6). Дійсно, надпровідні фазові переходи у діелектриках за досить низьких температур були спочатку виявлені у легованому титанаті стронцію (де $\varepsilon \approx 40\ 000$ за температури $T \leq 4$ К), а також у вузькощілинних сегнето-напівпровідниках (SnTe, $\varepsilon \approx 2000$). Хоча температура цих *надпровідних* переходів у таких діелектриках і напівпровідниках не перевищувала 0,3 К, сама *можливість* мати в них надпровідність принципово значуща. Цю можливість було використано для отримання високотемпературної надпровідності у змішаних оксидах зі структурою перовскіту (типовою структурою для сегнетоелектриків).

Спочатку були виявлені складні оксиди – вольфрамати типу A_XWO_3 (де А – іони лужного металу), де фазовий перехід у надпровідний стан спостерігався уже за вищої температури (до 7 К). Потім виявилося, що в інших складних оксидах надпровідний перехід відбувається навіть за температури $T = 13$ К, наприклад, у сполуці $LiTi_{2-x}O_4$ і в сегнетоелектрику $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$. Цей твердий розчин становить інтерес не тільки тому, що надпровідність виникає в речовині з *малою густиною носіїв заряду* та за відносно високої температури. Як і більшість керамічних матеріалів, $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ має хімічну і термічну стабільність; кераміку можна виготовити за стандартною технологією (зокрема й у вигляді тонких плівок). Плівки цього оксидного сегнетоелектрика-надпровідника вважалися перспективними для застосування в різних пристроях кріогенної (гелієвої) електроніки.

Нарешті удалося істотно підвищити температуру надпровідних фазових переходів у керамічних оксидних сполуках (спочатку до 40 К у керамічних твердих розчинах $La_xBa_{1-x}CuO_4$), а потім домогтися надпровідності, вищої від азотної температури (рідкий азот кипить за температури $T = 77$ К). Механізм цієї надпровідності біполяронний: полярони зв’язані в куперівські пари подібно до електронів у металевих надпровідниках.

Високотемпературну надпровідність (ВТНП) експериментально виявлено тільки в 1986 р., хоча в теоретичних працях це явище було передбачено для двовимірних (2*D*) і квазіодновимірних (1*D*) неметалевих структур. У цих структурах передбачався особливий механізм взаємодії електронів з фононами, що не має температурних обмежень. Відкриття високотемпературної надпровідності у полікристалічних оксидних сполуках, наприклад у сполуках $Y_xSr_{1-x}CuO_4$ ($T_к \approx 35$ К) або у $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($T_к \approx 100$ К), стало підставою для нової елементної бази електронної техніки. Натепер досягнуто «рекордної» температури появи надпровідності у складних оксидах: 164 К.

Завдяки відкриттю високотемпературної надпровідності можна сконструювати швидкодійні пристрої пам’яті ЕОМ, НВЧ перетворювачі й генератори, перебудовані електронні пристрої і т. ін. Теоретично не виключена можливість розроблення надпровідних матеріалів з робочою температурою понад 300 К (наявна експериментальна інформація суперечлива).

Історія дослідження надпровідності (включаючи ВТНП), яка схематично показана на рис. 4.29, підтвердила справедливість теоретичних очікувань для *низьковимірних систем*. Установлену теоретично межу для температури надпровідного фазового переходу в металах (25 К) уперше було подолано в керамічному неметалевому матеріалі, близькому до сегнетоелектриків, що має

перовскітну структуру. Як же відмічалося, це була суміш оксидів лантану, стронцію і міді, умовно позначена на рис. 4.29 як La–Sr–Cu–O, у якій надпровідність сягає температури 35 K. Цей результат був відзначений Нобелівською премією з фізики.

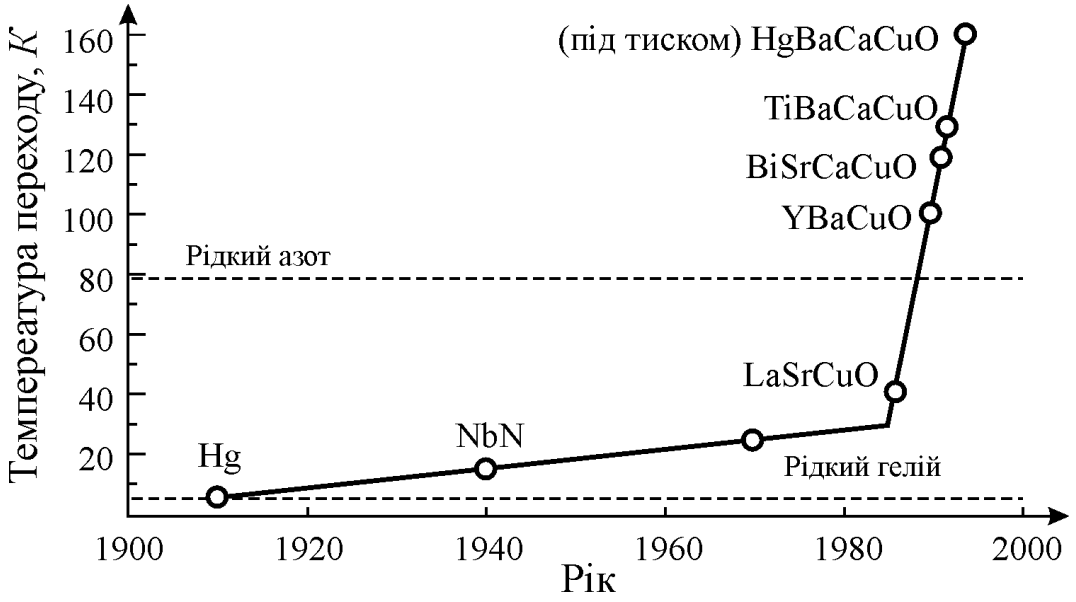


Рис. 4.29. Історія дослідження надпровідних матеріалів

Незабаром були знайдені десятки подібних полікристалічних і монокристалічних сполук – більш-менш стабільних у часі й досить стійких до атмосферних впливів. Для сполук ВТНП було досягнуто температури фазового переходу 155 K. Але цю сполуку (позначену на рисунку як Hg–Ba–Ca–Cu–O) можна синтезувати тільки під дуже високим тиском і її стабільність (тобто незмінність властивостей) важко забезпечити.

З багатьох ВТНП у мікрохвильовій техніці застосовують переважно склад, позначений як «1–2–3» з хімічною формулою $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. На рис. 4.29 це сполука Y–Ba–Cu–O, що має температуру переходу, трохи вищу за 100 K. Така температура переходу цілком достатня для застосування ВТНП складу «1–2–3» за температури 77 K, тобто в умовах охолодження рідким азотом. Технологію такого складу добре розроблено: Y–Ba–Cu–O у вигляді тонких полі- та монокристалічних плівок на діелектричних підкладках – кристалах з низькими НВЧ втратами: MgO, $LaAlO_3$, Al_2O_3 (сапфір) і т. ін.

Можливості застосування надпровідності в електроніці значно розширюються з відкриттям ВТНП (табл. 4.2). Головна причина полягає в тому, що вартість охолодження рідким азотом у сотні разів менша за вартість охолодження рідким гелієм. Більш того, підвищена робоча температура ВТНП (77 K) порівняно із звичайною надпровідністю (4 K) забезпечує застосування мікрохвильових приладів у космічній техніці.

Таблиця 4.2

Високотемпературні надпровідники в електронних приладах

Пасивні	Перемикальні	Активні
Захисні екрани	Модулятори	Детектори
Лінії передавання	Комутатори	Стробоскопи
Резонансні системи	Обмежувачі	Болометри

Для застосування у високочастотній та мікрохвильовій техніці надпровідники порівнюються за їхнім поверхневим опором R_S, що вимірюється в омах. Для звичайних металів величина R_S визначається скін-ефектом, тоді

$$R_S = (1/2\rho\mu_0\omega)^{1/2},$$

де ρ – питомий опір; μ_0 – магнітна розмірна константа і $\omega = 2\pi\nu$ – колова частота. Таким чином, R_S зростає зі збільшенням частоти як $\sqrt{\nu}$.

У надпровідниках, зокрема у високотемпературних, скін-ефекту немає, але діє інший ефект – глибина проникнення поля у надпровідник поблизу його поверхні. Причиною є наявність у напівпровіднику не тільки куперівських електронних пар, що не зумовлюють опору, але й звичайних електронів, які вносять такий опір. Було визначено, що на високих частотах R_S надпровідника не дорівнює нулю і суттєво підвищується зі збільшенням частоти: $R_S \sim \omega^2$.

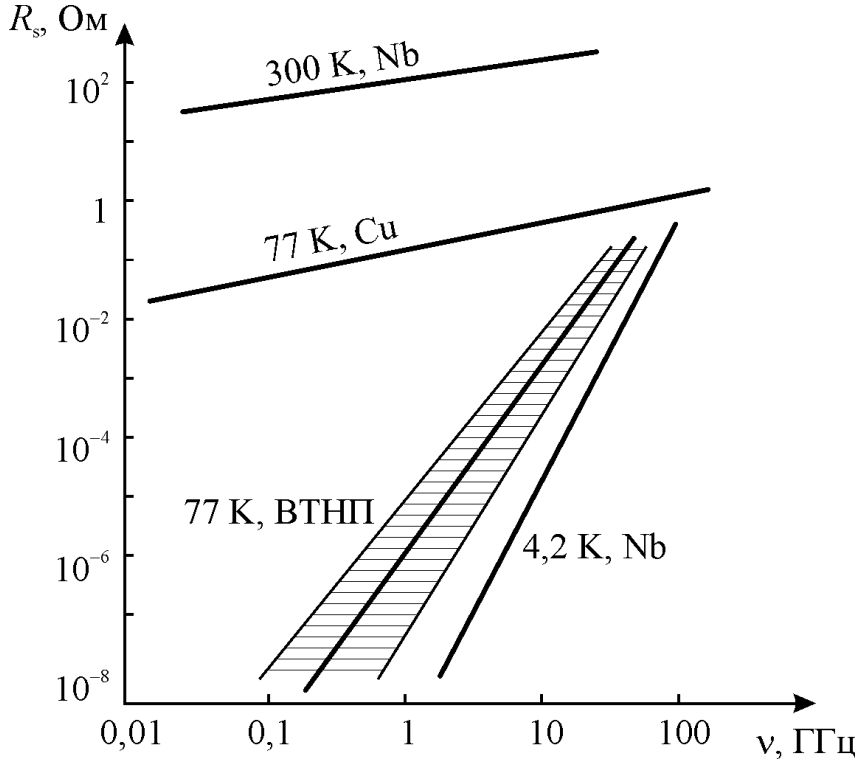


Рис. 4.30. Частотна залежність поверхневого опору в надпровідниках та міді.

Ці теоретичні розрахунки добре підтверджені експериментом. На рис. 4.30 порівнюються частотні характеристики найкращого провідника – міді (за

температури рідкого азоту 77 К), класичного металевого надпровідника ніобію як у звичайному стані (за нормальної температури 300 К), так і в надпровідному стані (за температури рідкого гелію 4,2 К). Найбільш важлива на цьому рисунку частотна залежність плівки ВТНП, що відповідає складу Y–Ba–Cu–O. Як і в надпровідному Nb, поверхневий опір ВТНП швидко зростає з підвищенням частоти (приблизно як $R_S \sim \omega^2$) і тому на міліметрових хвилях використання ВТНП недоцільне. Але за частот, нижчих за 20 ГГц, електроди з ВТНП мають значну перевагу порівняно з Cu (навіть охолоджуваною азотом до 77 К). Електроди з Nb були б ще кращими, але вони потребують охолодження гелієм.

Надпровідні плівки $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, нанесені на діелектричні підкладки, використовують замість металів у мікросмужкових та копланарних НВЧ пристроях, що дозволяє виготовляти рекордно високо добротні фільтри, фазообертачі з малими втратами енергії та інші пасивні пристрої. Відомі також розробки деяких активних пристроїв на ВТНП з використанням ефектів Джосефсона.

4.8. Узагальнення - метали

1. Механічні властивості металів характеризуються границею міцності під час розтягання, відносним подовженням під час розриву, крихкістю, твердістю й іншими параметрами; ці властивості великою мірою залежать від механічного і термічного оброблення, наявності домішок і т. ін. Відпал призводить до істотного зменшення міцності та збільшення відносного подовження. Уявляючи метал як систему, у якій позитивні іони скріплюються за допомогою вільно мобільних електронів, можна зрозуміти природу всіх основних властивостей металів: пластичності, ковкості, високих значень теплопровідності й електропровідності.

2. Більшість металів кристалізується в одному з трьох структурних типів: у кубічному і гексагональному щільному упакуванні та в об'ємноцентрованій кубічній решітці. У щільних упакуваннях кожен іон металу на рівних відстанях зазвичай має 12 найближчих сусідів. Міжатомні відстані в кристалічній структурі металів характеризуються «металічним іонним радіусом».

3. Найбільш характерною фізичною ознакою металів треба вважати *негативний температурний коефіцієнт електричної провідності*, тобто зниження електричної провідності металу із підвищення температури. Температурна залежність провідності має вигляд $\sigma(T) \sim T^{-1}$. У разі глибокого охолодження залежність $\sigma(T)$ досягає насичення, рівень якого залежить від концентрації «статичних» дефектів структури. У металах з феромагнітними домішками $\sigma(T)$ за низьких температур може знижуватись під час охолодження.

4. Електромагнітні хвилі і навіть випромінювання оптичного діапазону майже цілком відбивається поверхнею металів, внаслідок чого вони непрозорі і мають характерний металічний блиск.

5. Метал має високу електронну теплопровідність λ_e, Вт/(м·К), яка зумовлена наявністю високорухливих електронів. Тому теплопровідність пропорційна величині провідності σ. Однаковість відношення λ_e/σ для різних металів називають законом Відемана–Франца.

6. Електрони у металі завжди перебувають в русі; вони рухаються навіть за найнижчих температур (близько абсолютного нуля). Рух електронів хаотичний

і різні електрони рухаються з різними швидкостями. У металі найбільше таких електронів, що рухаються з ферміївською швидкістю $\upsilon_F \sim 10^6$ м/с.

7. В ідеальному металі з нескінченною провідністю електричне поле не може існувати. До реального металу можна прикласти лише дуже малу напруженість полю, інакше величезний струм призведе до плавлення металу. За наявності зовнішнього електричного поля у металі тече струм, тобто рух електронів стає напрямленим – на хаотичний рух електронів накладається дрейф. Для розрахунку цього струму потрібно оцінити середню дрейфову швидкість $\upsilon_{ср}$ електронів (швидкість їх хаотичного руху не залежить від поля).

8. Швидкість дрейфу електронів, зумовлену впливом одиничної напруженості поля, називають рухливістю. Саме рухливість характеризує силу опору середовища, через яку дрейфують електрони в електричному полі. Не будь цієї гальмівної сили електрони в електричному полі рухалися б з прискоренням (як у вакуумі), а не з постійною середньою швидкістю, як вони рухаються в кристалі. Таким чином, рухливість – *ступінь несвободи електронів у кристалі*.

9. Експериментальним методом вимірювання концентрації електронів n_e у провіднику є метод, у якому використовується ефект Холла – виникнення різниці потенціалів у пластині, поміщеній в магнітне поле, коли по ній тече струм.

10. Магніторезистивний ефект (магнітоопір) – це зміна електричного опору матеріалу в магнітному полі. Магнітоопір залежить від орієнтації зразка відносно магнітного поля, оскільки магнітне поле не змінює проекції швидкості частинок на напрямок магнітного поля, але завдяки силі Лорентца закручує траєкторії в площині, перпендикулярній до магнітного поля.

11. Рух електронів у реальному металі під дією зовнішнього поля відбувається з «гальмуванням»: відразу, як тільки починає діяти зовнішня електрична сила, електрон починає рухатись із прискоренням, його швидкість зростає, але одночасно збільшується і сила «тертя», пропорційна швидкості. Через час, що приблизно дорівнює $\tau = m_e u$, сила гальмування цілком компенсує зовнішню, прискорювальну силу, і частинка рухається зі сталою швидкістю.

Таким чином, стала часу характеризує час установлення стаціонарного режиму руху, тобто руху зі сталою швидкістю, в металі $\tau \approx 2 \cdot 10^{-14}$ с.

12. Параметр τ – це середній час між двома зіткненнями, а з добутку цього часу і ферміївської швидкості υ_F електронів можна оцінити довжину вільного пробігу δ – середню відстань, що проходить електрон між зіткненнями: $\tau \upsilon_F = \delta$.

13. Перенос заряду в металі здійснюють електрони, розташовані поблизу поверхні Фермі – тільки вони можуть сприймати від електричного поля його енергію: безпосередньо над станами, у яких вони знаходяться, є дозволені стани, вільні від інших електронів.

14. На високих і надвисоких частотах ($10^8 \ldots 10^{11}$ Гц) електромагнітне поле проникає в провідник на невелику глибину і тим швидше загасає, чим вища частота, чим більші питома провідність і магнітна проникність. Наслідком є нерівномірний розподіл густини струму по перетину провідника – поверхневий ефект (або скін-ефект).

15. Теплота через метал передається здебільшого тими самими вільними електронами, що визначають і електропровідність металів. Теплопровідність металів велика, оскільки кількість електронів в одиниці об'єму металу дуже велика. Тому зазвичай значення коефіцієнта електронної теплопровідності λ_e металів багато більше, ніж $\lambda_ф$ діелектриків, де теплопровідність переважно фононна.

16. Незважаючи на велику і майже не залежну від температури електронну теплопровідність, метали за звичайних умов ($T \sim 300$ К) мають *дуже малу* питому електронну теплоємність $C_{ел}$. Електронний внесок у теплоємність металів зростає прямо пропорційно абсолютній температурі: $C_{ел} = \xi T$. Тому теплоємність електронного газу металу стає істотною як за *дуже низьких* (кріогенних) температур, так і за досить високих, коли фононний внесок у теплоємність «насичується»

17. У разі з'єднання двох різних металів (або напівпровідників) між ними виникає контактна різниця потенціалів, *термоелектрорушійна сила*. зумовлена різницею значень роботи виходу електронів і значень концентрації вільних електронів дотичних металів.

18. Класична електронна теорія металів – гіпотеза Друде про газ електронів – дала змогу аналітично описати і пояснити більшість експериментальних законів (електропровідність та втрати електричної енергії в металах, зв'язок між електропровідністю і теплопровідністю металів). Крім того, деякі експерименти підтвердили гіпотезу про електронний газ у металах, а саме те, що внаслідок скривлення траєкторії електронів у металевій пластинці, поміщеній в поперечне магнітне поле, виникає поперечна електрорушійна сила і змінюється електричний опір провідника. Однак виявилися і суперечності деяких висновків теорії Друде з експериментальними даними. Вони полягають у розбіжності температурної залежності питомого опору, що спостерігається в експерименті і теорії; у невідповідності теоретично отриманих значень теплоємності металів експериментальним даним. Теплоємність металів, що спостерігається, значно менша від теоретичної залежності і така, начебто електронний газ майже не поглинає теплоти під час нагрівання металевого провідника. Ці суперечності можна подолати, розглядаючи деякі положення з позицій квантової механіки.

19. На відміну від класичної електронної теорії в квантовій механіці показано, що електронний газ у металах за звичайних температур перебуває в стані *виродження.* У цьому стані енергія електронного газу майже не залежить від температури, тобто тепловий рух майже не змінює енергії електронів. Тому на нагрівання електронного газу теплота не витрачається, що і виявляється під час вимірювання теплоємності металів. Стану, аналогічного звичайним газам, електронний газ набув би за температури тисячі градусів (коли всі кристали були б уже розплавлені).

20. Для металів кімнатна (нормальна) температура вже низька, тому що енергія Фермі в металах велика (біля 5 еВ). Тому електронний газ у металі завжди вироджений; функція Фермі за температури 300 К для металу змінюється тільки у вузькому діапазоні біля енергії Фермі. Метали завжди мають електрони на незаповнених рівнях вище від заборонених енергетичних щілин. Саме тому вони є добрими провідниками електрики. Це означає, що метали мають вільну поверхню Фермі, від якої електрони завжди можуть бути легко переведені на дозволені і незаповнені вищі енергетичні рівні. В будь-якому металевому провіднику струм переноситься лише деякими електронами – саме тими вільними електронами, які під дією електричного поля легко прискорюються, переходячи на незаповнені й дозволені стани.

21. Поверхня Фермі «відгороджує» частину імпульсного простору, зайняту електронами в основному стані. Більшість електронів розміщуються усередині неї, і лише іноді – ззовні (у смузі k_BT). Поверхні Фермі різних металів дуже несхожі одна на одну. Підвищення енергії будь-якого металу можна описати як народження квазічастинок. Підвищити енергію вільних електронів металу можна, тільки перемістивши щонайменше одну частинку з-під поверхні Фермі у зовнішню ділянку імпульсного простору. Але поява електрона поза поверхнею Фермі завжди супроводжується появою вільного місця в зоні заповнених станів – дірки, яку можна трактувати як своєрідну квазічастинку – античастинку для народженого електрона. Таким чином, підвищення енергії вільних електронів металу завжди супроводжується народженням двох квазічастинок. Називаючи дірку античастинкою, мають на увазі можливість рекомбінації: у разі повернення електрона «на своє місце» (під поверхню Фермі) метал знову виявляється в основному стані, оскільки обидві квазічастинки – електрон і дірка – зникають.

22. Характер руху електрона провідності в магнітному полі можна визначити з урахуванням, по-перше, того, що магнітне поле не змінює енергії електрона (вектор сили Лоренца напрямлений перпендикулярно до вектора швидкості електрона), а по-друге, що на електрон, який рухається уздовж магнітного поля, сила Лоренца зовсім не діє. Тому електрон з енергією, що дорівнює ферміївській, у магнітному полі рухається по поверхні Фермі. Траєкторія електрона в імпульсному просторі – це зазвичай замкнута крива, по якій електрон виконує періодичний циклічний рух. Це один із засобів визначити експериментально форму поверхні Фермі.

23. Механізми розсіювання (зіткнення) електронів доцільно поділити на три класи: зіткнення електронів, що відбуваються через статичні порушення періодичності кристала; зіткнення електронів, зумовлені тепловим рухом кристалічної решітки; зіткнення електронів один з одним. За звичайної (кімнатної) температури головна причина розсіювання електронів, а отже, й опору металу, – не дефекти кристалічної решітки, а тепловий рух іонів. Тільки за дуже низької температури (близько абсолютного нуля), коли теплового руху майже не буває, найбільш важливими центрами розсіювання стають дефекти структури.

24. В останні роки виявлено новий великий клас твердих тіл з аномальними властивостями – сполуки рідкісноземельних металів (що характеризуються недобудованими 4*f*-оболонками). Їх електронні властивості важко пояснити в межах існуючих уявлень. Ці речовини займають *проміжне положення* між магнітними і немагнітними матеріалами, між металами і

діелектриками, а самі електрони в них – між *локалізованими* і *вільними*. Дослідження цих сполук допомагає вивчати природу властивостей як металів, так і магнетиків, уточнити умови появи і зонний «устрій» металевого та діелектричного станів, досліджувати можливі типи електронних станів у кристалах.

25. Відомі метали і сполуки, деякі електрони яких мають подвійну, *амбівалентну природу:* зберігаючи значною мірою локалізований (атомний) характер, вони водночас частково колективізуються. До систем з *валентною нестійкістю* (або проміжною валентністю) належать сполуки рідкісноземельних металів і актинідів, тобто елементів, що мають недобудовані 4*f*- або 5*f*-оболонки. Ці сполуки мають унікальні фізичні властивості й аномальні характеристики, що пояснюються утворенням у них *важких ферміонів* – елементарних порушень типу електронів, але з ефективною масою, у $10^2 – 10^3$ разів більшою, ніж маса вільного електрона.

26. Важкі ферміони виникають у системах, що містять недобудовані 4*f*-оболонки (або 5*f*-оболонки), коли такі оболонки нестабільні, тобто відчувається близькість валентної нестійкості. Такі ферміони мають рекордно великі значення ефективної маси, причому найважчі ферміони спостерігаються передусім у сполуках церію й урану – елементів, що містяться *на початку* 4*f*- і 5*f*-періодів. Серед речовин з важкими ферміонами є магнітні, є невпорядковані у нормальному стані, а є і надпровідники.

27. У *квазідвовимірному* (2*D*) *електронному газі* у *сильних магнітних полях* за низьких температур спостерігається квантовий ефект Холла. В залежності від умов експерименту розрізняють *звичайний* квантовий ефект Холла (що призводить до квантування постійної Холла), *інтегральний* квантовий ефект Холла і *дробовий* квантовий ефект Холла (квантування зумовлено рівнями Ландау).

28. Надпровідність є одним з «кооперативних» ефектів в ансамблі електронів провідності і її не можна пояснити в межах простих моделей «незалежних електронів». У техніці надпровідність цікава у тому сенсі, що в надпровідниках відсутній скін-ефект і це суттєво знижує втрати енергії. Крім того, як було встановлено Джосефсоном, на контактах різних надпровідників, розділених тонким шаром діелектрика, можливі ефекти генерації НВЧ та реалізація різноманітних чутливих сенсорних пристроїв.

29. Температурний хід опору надпровідника показує, що за температури,

нижчої від критичної, його опір перетворюється в нуль: $\rho = 0$ (відповідно електропровідність $\sigma = \infty$). Це явище було вперше виявлено в ртуті за температури $T_к \sim 4$ К, але в деяких металах і сплавах температура фазового перетворення у надпровідний стан вища: для свинцю $T_к \sim 7$ К, для ніобію $T_к \sim 9$ К. У сплаві Nb_3Sn температура переходу $T_к \sim 18$ К. У сплаві Nb_3Ge відзначалася найбільша досягнута в металах температура надпровідного фазового переходу: $T_к \sim 23$ К.

30. Температуру фазового переходу у надпровідний стан називають *критичною температурою* $T_к$. Серед найбільш відомих чистих металів–надпровідників часто використовують свинець, ніобій та деякі інші. Найкращі (за звичайних умов) металеві провідники, такі як мідь, золото, срібло, опір яких є мінімальним порівняно з іншими металами, надпровідниками не становляться. За низьких температур вони є лише кріопровідниками.

31. Про квантову природу надпровідності свідчать ефекти Джозефсона, що виникають у разі *слабкої надпровідності* – такої, коли два напівпровідники з'єднані якимось *не*-надпровідним прошарком. Таким «слабким з'єднанням» може бути тунельний перехід, тонко-плівкове звуження, і нарешті – просто торкання одного надпровідника до іншого за малої площі дотику. *Стаціонарний ефект Джосефсона* – це проходження *невеликого* струму через слабке з'єднання навіть у тому разі, коли слабкий зв'язок являє собою діелектричний прошарок. При цьому слабкий зв'язок не спричиняє електричного опору, оскільки рух електронів в обох надпровідниках, незважаючи на їх «роз'єднання», зумовлюється узгодженим когерентним рухом їхніх електронів. *Нестаціонарний ефект Джосефсона* – це збільшення струму через слабке з'єднання таким чином, щоб на ньому з'явилась напруга V. Тоді у цій напрузі, крім постійної складової, з'являється і змінна складова, яка визначається частотою ν, що пов'язана з величиною напруги співвідношенням: $h\nu = 2eV$. Частота генерації велика (у діапазоні НВЧ) і лінійно залежить від прикладеної напруги. Тому нестаціонарний ефект Джосефсона використовують для генерації мікрохвиль у гігагерцевому діапазоні.

32. Відкриття високотемпературної надпровідності у полікристалічних оксидних сполуках, наприклад у $Y_xSr_{1-x}CuO_4$ ($T_к \approx 35$ К) або у $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($T_к \approx 100$ К), стало підставою для нової елементної бази електронної техніки. Натепер досягнуто «рекордної» температури появи надпровідності у складних оксидах: 164 К. Завдяки високотемпературної надпровідності сконструйовані швидкодійні пристрої пам'яті ЕОМ, НВЧ перетворювачі й генератори,

перебудовані електронні пристрої і т. ін. Теоретично не виключена можливість розроблення надпровідних матеріалів з робочою температурою понад 300 К (наявна експериментальна інформація суперечлива).

5. Магнетики

Магнетизм – це особлива форма фізичної взаємодії між *рухомими* електричними зарядами на відстані, які таким чином створюють магнітній момент, а також взаємодія між частинками і тілами з природно існуючим магнітним моментом. Магнітна взаємодія передається *магнітним полем.*

Між магнітним і електричним полями немає повної симетрії. Як відомо, джерелами електричного поля є електричні заряди, однак аналогічних поодиноких «магнітних зарядів» у природі не виявлено. Тому джерелом магнітного поля є також електричні заряди, але тільки ті заряди, що *рухаються*. Саме такі заряди створюють магнітний момент, що зветься також *магнітним диполем*.

5.1. Основні визначення

Для кількісного опису магнітних явищ у твердих тілах вводяться аксіальні вектори: вектор напруженості магнітного поля ***H,*** вектор магнітної індукції ***B*** та вектор намагніченості ***J***.

Напруженість магнітного поля ***H*** на певній відстані *a* від провідника, по якому протікає струм ***I,*** дорівнює: $\boldsymbol{H = I/}2\pi a$. Це співвідношення визначає розмірність напруженості: ***H*** = А/м. Згідно такого визначення напруженість магнітного поля *не залежить від магнітних властивостей середовища*. Наприклад, у центрі колового струму (витка дроту радіусом *R*) напруженість $\boldsymbol{H = I/}2R$ незалежно від навколишнього середовища.

Магнітна індукція B – основна характеристика магнітного поля *в речовині* – являє собою середнє значення сумарної напруженості мікроскопічних магнітних полів, створюваних окремими електронами й іншими елементарними частинками. У *вакуумі* магнітна індукція ***B*** визначається тільки величиною напруженості, індукованою зовнішнім магнітним полем: $\boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{H}$. У системі одиниць СІ для опису магнетизму застосовують «параметр розмірності» $\mu_0 = 1{,}25 \cdot 10^{-7}$ Гн/м. Розмірність магнітної індукції в системі СІ: ***B*** = Тл (тесла), а в системі СГС ***B*** = Гс (гаус), при цьому 1 Тл = 10^4 Гс.

Магнітний момент M – одна з важливих характеристик магнітних властивостей тіла. Джерелом магнетизму є як макро-, так і мікроскопічні електричні струми. Вектор магнітного моменту виражають за аналогією з електричним дипольним моментом, тільки мають на увазі не електричні диполі, а магнітні (утворені електричними струмами у замкнутих контурах). Магнітний

момент має розмірність $\boldsymbol{M}$ = А/м^3 = Вб·м і являє собою суму всіх елементарних магнітних моментів, індукованих у речовині під дією магнітного поля, або ж утворюються спонтанно (у феромагнетиках).

Намагніченість J являє собою густину магнітного моменту ***M,*** тобто магнітний момент одиниці об'єму *V* речовини: $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{M}/V$. Це – макроскопічна характеристика магнітного стану тіла. У системі СІ розмірність $\boldsymbol{J}$ збігається з розмірністю напруженості поля ($\boldsymbol{J}$ = А/м = Вб/м^2) і являє собою таку намагніченість, за якої 1 м^3 речовини має магнітний момент 1 А/м^3.

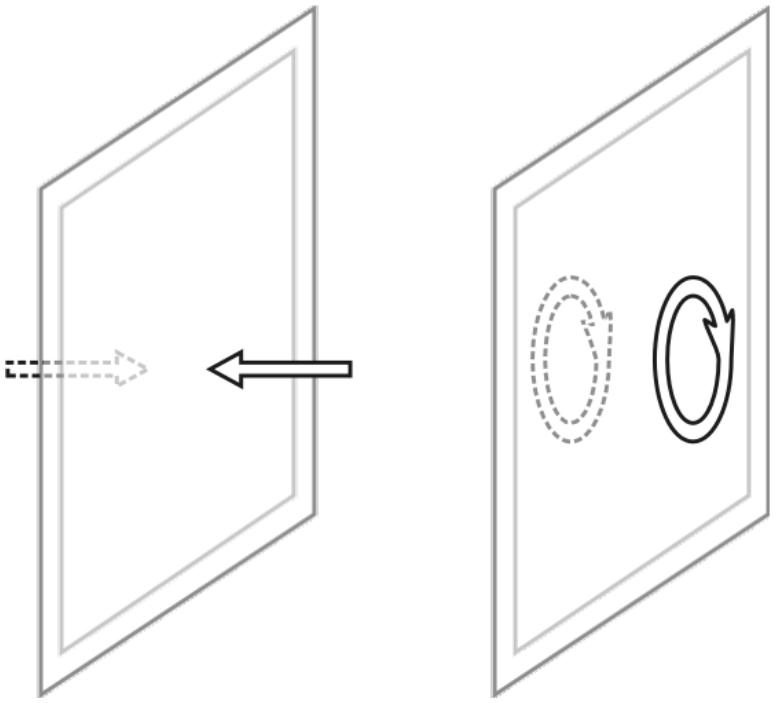
За *формальною* аналогією з електричними векторами ($\boldsymbol{D} = \varepsilon_0\varepsilon\mathbf{E} = \varepsilon_0\mathbf{E} + \boldsymbol{P}$, де $\boldsymbol{D}$ – електрична індукція, $\mathbf{E}$ – електричне поле $\boldsymbol{P}$ – електрична поляризація і ε – діелектрична проникність) магнітні вектори споріднюються матеріальними тензорами другого рангу – *магнітною проникністю* μ і *магнітною сприйнятливістю* æ:

$$\boldsymbol{B} = \mu_0\mu\boldsymbol{H} = \mu_0\boldsymbol{H} + \boldsymbol{J},$$
$$\boldsymbol{J} = \mu_0æ\boldsymbol{H},$$
$$\mu = 1 + æ.$$

Як магнітна проникність, так і магнітна сприйнятливість – відносні величини, тобто безрозмірні. У вакуумі відносна магнітна проникність μ = 1, оскільки за відсутністю речовини магнітна сприйнятливість дорівнює нулю: æ = 0. (Точно так же і відносна діелектрична проникність вакууму ε = 1 і діелектрична сприйнятливість без речовини χ = 0).

Однак аналогія між електричними і магнітними явищами є чисто формальною. Це випливає, наприклад, з рис. 5.1, де порівнюється електричний диполь з магнітним. *Електричний диполь* являє собою систему двох розділених у просторі електричних зарядів, однакових за величиною і протилежних за знаком. Умовно електричний диполь позначають стрілкою; він являє собою *полярний вектор*. Магнітний диполь, утворений рухом електричних зарядів, умовно зображують коловим електричним струмом; він є *аксіальним вектором*.

Для обох диполів потенціал електричного (магнітного) поля зменшується з відстанню як $1/r^2$. Однак на цьому їх подібність вичерпується. Істотне розходження між диполями можна бачити, відбивши їх у дзеркалі (рис. 5.1). Електричний диполь змінює свій напрямок на зворотний, а магнітний диполь свій напрямок зберігає. Навпаки, згідно з операцією, названою *інверсією часу* (відповідно до якої вважається, що хід часу змінюється на зворотний), електричний диполь не змінюється, а магнітний диполь змінює свій знак на протилежний, оскільки електричні заряди, що його породжують, за інверсії часу мають рухатися у зворотному напрямку.



а *б*

Рис. 5.1. Дзеркальне відбиття: *а* – від електричного диполя; *б* – від магнітного диполя.

У *макроскопічному* процесі магнітним диполем служить замкнутий контур електричного струму в провідниках або напівпровідниках. Магнітні властивості речовини під час *мікроскопічних* процесів зумовлюють внутрішні («сховані») форми руху електричних зарядів, які можна описати точно тільки у квантовій механіці. Вважається, що мікроскопічний магнітний диполь створюється:

– зміною орбітального моменту електронної оболонки атома (іона, молекули), що призводить до діамагнітної складової намагніченості;

– «власним обертанням», тобто *спіном* самих електронів, що зумовлює утворення парамагнітної, феромагнітної складових намагніченості;

– наявністю магнетизму в атомному ядрі (слід зауважити, що ядерний магнетизм дуже слабкий).

Як приклад розглянемо прості атоми. В основному енергетичному стані *атома водню* (тобто у ls-стані) орбітальний момент дорівнює нулю, тому магнітний момент зумовлюється тільки самим спіном електрона. В *атомі гелію* (у стані $1s^2$) як спіновий, так і орбітальний моменти дорівнюють нулю і можливий, таким чином, лише індукований зовнішнім полем момент. Те ж саме стосується і молекули водню H_2.

В атомах, іонах або молекулах з *повністю заповненими* електронними оболонками і спіновий, і орбітальний моменти дорівнюють нулю; нерівність їх нулю зазвичай зумовлюється частково *незаповненими* електронними оболонками.

Таким чином, в атомних масштабах для електронів може бути два типи

магнітних моментів – «мікроскопічного струму» – орбітальні, зумовлені перенесенням центра ваги електронів в атомі, і спінові, зумовлені власним моментом електронів. Відповідно характеристикою магнетизму є *орбітальні* й *спіновий* магнітні моменти електронів.

Протони і нейтрони також мають магнітні моменти, але ядерний магнетизм порівняно з електронним магнетизмом вкрай малий (приблизно у тисячу разів менший), оскільки власні магнітні моменти обернено пропорційні масам частинок. Справа у тому, що магнітний момент частинки тим менший, чим більша її маса. Тому магнітні властивості речовини визначаються в основному електронами, оскільки електрон приблизно на три порядки легший від найлегшого атомного ядра – протона. Проте в окремих випадках – рідкісних, але важливих для спеціальних досліджень і застосувань у фізиці, хімії та біології, – ядерний магнетизм становить значний інтерес. Насамперед, це прояв важливого для медичних досліджень ефекту *ядерного магнітного резонансу*; крім того, *ефект розмагнічування ядер* застосовують для глибокого охолодження і досягнення наднизьких температур.

Енергія *магнітної взаємодії* мікроскопічних частинок, хоч вона й менша, ніж енергія їх *електричної взаємодії*, є все ж таки досить великою, щоб впливати на структуру речовини. Оскільки будь-яка стабільна система *прагне до мінімуму енергії*, то і в речовинах власні магнітні моменти виявляються здебільшого скомпенсованими. Наприклад, в електронному спектрі кристала (див. розділ 3.6) електрони прагнуть зайняти найнижчі з можливих рівнів енергії, причому на кожному рівні розміщуються *по два електрони з протилежним значенням спіну* (принцип Паулі).

У підсумку спінові магнітні моменти для *цілком заповнених* орбіталей (з двома, шістьома, десятьма, чотирнадцятьма електронами) цілком скомпенсовані. Електронні орбіталі атомів і молекул речовини зазвичай заповнюються («самоорганізуються») із парним числом електронів з можливо повною компенсацією магнітного моменту (заповнені *s-*, *p-*, *d-*, *f-* оболонки містять відповідно 2, 6, 10, 14 електронів відповідно). Проте у досить рідкісних (але дуже важливих для практичного застосування) винятках у стабільних, але незаповнених *d-* і *f-* оболонках атомів можуть розміщуватися електрони з *нескомпенсованим* спіновим магнітним моментом.

У XIX ст. Фарадеєм були встановлені два основні ефекти впливу зовнішнього магнітного поля на речовини. По-перше, відповідно до закону електромагнітної індукції, зовнішнє магнітне поле *завжди* створює в речовині такий індукційний мікроскопічний електричний струм, магнітне поле якого

напрямлено *проти* початкового поля. Таким чином, у речовині завжди виникає створюваний зовнішнім полем магнітний момент, напрямлений протилежно зовнішньому полю. Фарадей визначив цей ефект як ***діамагнетизм.*** Префікс «діа-» означає «розбіжність» силових ліній магнітного поля. Магнітне поле прагне обгинати діамагнетик (рис. 5.2, *а*). Тому діамагнетик *віштовхується від будь-яких полюсів постійного магніту* і виштовхується з неоднорідного магнітного поля (однак з невеликою силою, оскільки ефект зазвичай слабкий).

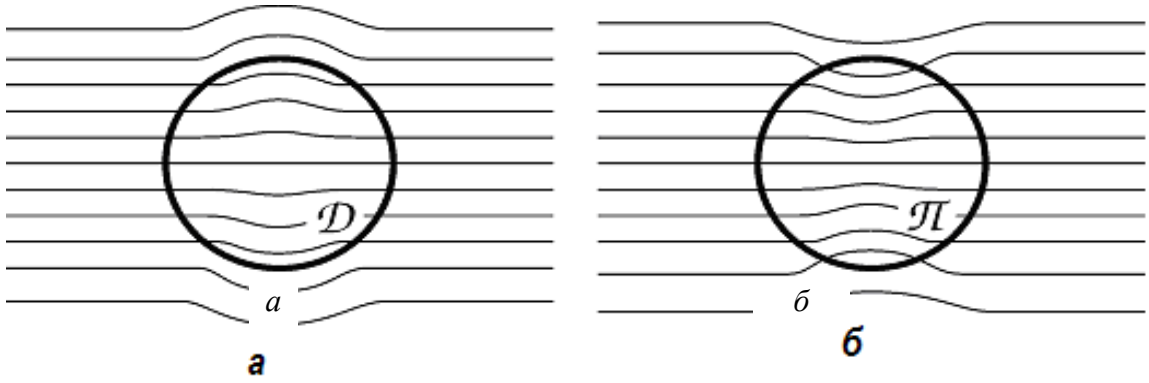


Рис. 5.2. Поводження діамагнетика (*D*) і парамагнетика (*П*) у магнітному полі

По-друге, якщо атом стабільно має відмінний від нуля магнітний момент (або спіновий, або орбітальний, або той і той), то зовнішнє магнітне поле буде прагнути орієнтувати його *вздовж с*вого напрямку. У результаті виникає рівнобіжний зовнішньому полю магнітний момент, що був названий Фарадеєм ***парамагнітним***. Префікс «пара-» означає «узгодженість» наведеного магнетизму із силовими лініями магнітного поля, що мають у парамагнетику більшу густину, ніж у вакуумі. Магнітне поле немовби «втягується» у парамагнетик (рис. 5.2, *б)*. Парамагнетики *притягуються до будь-яких полюсів постійного магніту*. Оскільки явище діамагнетизму існує завжди, то таке притягання вказує на перевагу парамагнетизму над діамагнетизмом у більшості тих речовин, у яких спостерігаються обидва ефекти.

Залежність намагніченості від напруженості магнітного поля (***J*** = μ_0æ***H)*** для деяких типових випадків показано на рис. 5.3. Індукований у речовині зовнішнім полем магнітний момент може бути як додатним, так і від'ємним. На рис. 5.3, *а* порівнюється залежність індукованої магнітним полем намагніченості діамагнетиків і парамагнетиків від *H*. Для одержання помітного ефекту в цих слабких магнетиках потрібні дуже великі поля (сотні ерстедів).

Істотний вплив на магнітні властивості речовини можуть чинити також *внутрішні взаємодії* (як електричної, так і магнітної природи) між частинками –

носіями магнітного моменту (атомами, іонами, молекулами). Завдяки цим взаємодіям іноді виявляється енергетично вигіднішою така ситуація, за якої у речовині існує *мимовільна* (без дії зовнішнього магнітного поля) упорядкованість в орієнтації магнітних моментів частинок: атомний магнітний порядок. У цих ситуаціях зазвичай виникає *сильний магнетизм.*

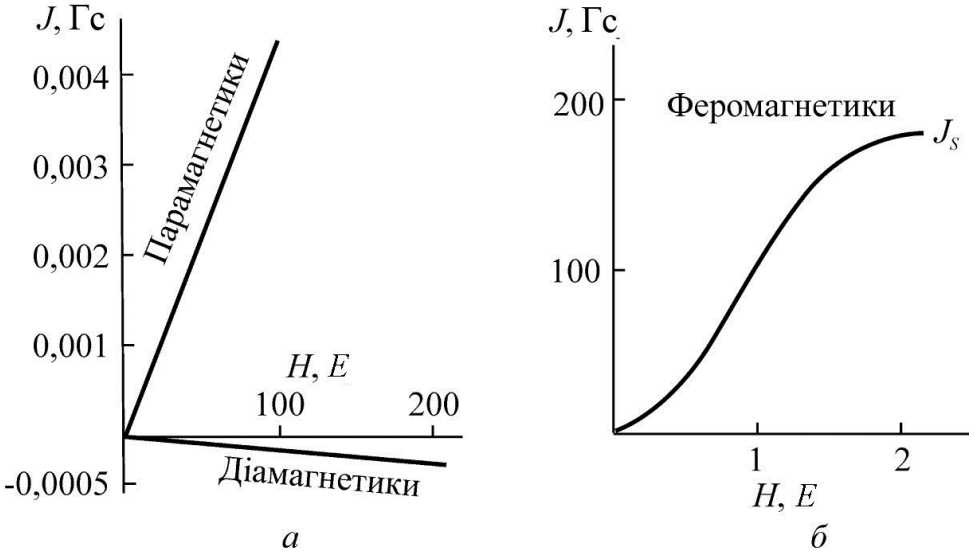


Рис. 5.3. Залежність індукованого магнітного моменту від прикладеного ззовні магнітного поля: *а* – діа- і парамагнетики, *б* – феромагнетик

Залежність індукованої намагніченості феромагнетику від магнітного поля показано на рис. 5.3, *б.* Уже за напруженості поля один ерстед намагніченість виявляється в тисячі разів більшою, ніж у діа- або парамагнетиках.

У діамагнетиках власних магнітних моментів немає – намагнічування індукується зовнішнім полем. Індукований момент діамагнетиках зникає у разі виключення зовнішнього полю за час приблизно 10^{-14} с. Парамагнетизм зумовлюється саме існуванням власних магнітних моментів, які без дії магнітного поля невпорядковані, як показано на рис. 5.4, *а*. Намагнічування в парамагнетиках, як і в діамагнетиках, індукується зовнішнім магнітним полем (рис. 5.3, *а*), але через орієнтацію вже існуючих власних магнітних моментів. Зовнішнє магнітне поле орієнтує зазвичай лише частину цих моментів, але з виключенням магнітного поля за час $10^{-2} \ldots 10^{-9}$ с індукований магнетизм парамагнетиків зникає.

Магнітна структура твердого тіла характеризується також різними видами мимовільного (*спонтанного*) упорядкування. Кристали і полікристали, власні атомні магнітні моменти яких орієнтовані паралельно один одному, називаються *феромагнетиками* (рис. 5.4, *б)*.

Відповідно *антиферомагнетиками* називають речовини, у яких сусідні атомні магнітні моменти розміщені антипаралельно (рис. 5.4, *в*).

Антиферомагнетизм і феромагнетизм можуть співіснувати в одному кристалі – це означає, що антиферомагнітна компенсація атомних магнітних моментів виявляється неповною (рис. 5.4, *г*). Такий дуже важливий для технічних застосувань випадок магнетизму називають *феримагнетизмом*, а відповідні речовини – *феритами.* Крім порівняно простих колінеарних феро-, антифero- і феримагнітних атомних структур, показаних на рис. 5.4, *б*, *в*, *г*, спостерігаються і більш складні – неколінеарні магнітні структури (наприклад, гвинтові, трикутні).

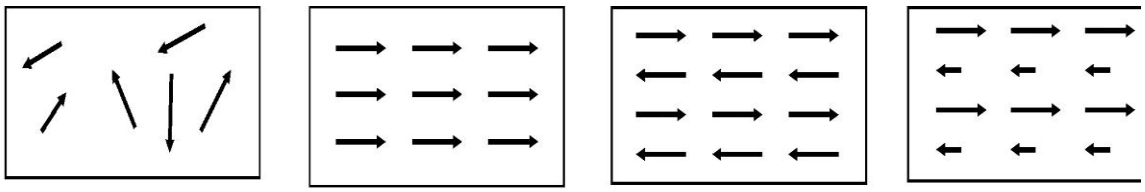


Рис. 5.4. Схеми впорядкування магнітних моментів окремих атомів:
а – парамагнетик; *б* – феромагнетик; *в* – антиферомагнетик; *г* – феримагнетик

Таким чином, магнітні властивості речовини можна умовно поділити на ***слабкий магнетизм*** (діамагнетизм, парамагнетизм) і ***сильний магнетизм*** (феромагнетизм, антиферомагнетизм і феримагнетизм).

Намагнічування речовини істотно відрізняється від її *електричної поляризації*. За електричної поляризації діелектриків статичне значення діелектричної сприйнятливості *завжди є додатною величиною* ($æ > 0$) і тому завжди статична діелектрична проникність $\varepsilon > 1$. Однак у разі намагнічування речовини, залежно від природи магнетизму, величина магнітної сприйнятливості æ може бути як додатною, так і від'ємною. Тому в речовинах статична магнітна проникність μ *може бути як більшою за одиницю, так і меншою від одиниці*. Надпровідники (питомий електричний опір яких $\rho = 0$) характеризуються також і значенням $\mu = 0$ (тобто в них $æ = -1$), будучи немовби «ідеальними» діамагнетиками.

Складність атомної структури речовин, побудованих з безлічі різноманітних частинок, зумовлює невичерпні форми їх магнітних структур. Розглядаючи властивості твердих тіл у магнітному полі, для них вживають загальний термін ***«магнетики»***. Взаємозв'язок магнітних властивостей речовин з їх немагнітними властивостями (електричними, механічними, оптичними і т. ін.) дозволяє використовувати дослідження магнітних властивостей як джерело інформації про внутрішню структуру мікрочастинок і тіл макроскопічних розмірів.

5.2. Невпорядковані магнетики

За характером взаємодії з магнітним полем і внутрішньою магнітною структурою речовини підрозділяють на магнітно-впорядковані і магнітно-невпорядковані. Магнітні властивості магнітно-впорядкованих речовин виявляються сильно, що обумовлює широке застосування цих магнетиків у електроніці і електротехніці. Магнетизм магнітно-невпорядкованих твердих тіл слабкий – цей факт реєструється експериментально.

Терміни «слабкий» і «сильний» магнетизм умовні і наводяться тут в інженерному розумінні цих явищ. Справді, у «слабких» магнетиках відносна магнітна проникність $\mu \approx 1$, тобто вона мало відрізняється від вакууму, де $\mu = 1$. Водночас у сильних магнетиках значення μ може бути великим і дуже великим – іноді воно досягає сотень тисяч. Для більшості інженерних розрахунків, пов’язаних із поширенням, уповільненням або поглинанням електромагнітних хвиль у кристалах (наприклад у техніці НВЧ) з слабким магнетизмом можна знехтувати, тому що як для діамагнетиків, так і для парамагнетиків відносна магнітна проникність μ близька до одиниці (у вакуумі $\mu = 1$).

У кріогенній техніці, однак, саме завдяки слабкому парамагнетизму можна досягнути наднизьких температур. Так само і в техніці фізичного експерименту (як і у медицині) методи електронного парамагнітного резонансу і ядерного магнітного резонансу є найважливішими методами дослідження і діагностики, хоча і використовується за цих умов слабкий магнетизм.

Діамагнетизм. Електрон, що рухається навколо ядра по замкнутій орбіті, під впливом зовнішнього магнітного поля змінює свою траєкторію так, що нова траєкторія його руху стає спіралеподібною. Саме з цим явищем пов’язаний діамагнетизм. Температурну залежність магнітної сприйнятливості æ для різних проявів слабкого магнетизму показано на рис. 5.5.

Згідно з класичним уявленням фізична природа діамагнетизму полягає у виникненні індукованих зовнішнім магнітним полем незагасальних вихрових мікроскопічних струмів унаслідок спірального обертання електронів по замкнутих орбітах зі змінною кутовою швидкістю.

Діамагнетизм являє собою досить слабкий відгук речовини на прикладене ззовні магнітне поле: магнітна сприйнятливість із проявом діамагнетизму

невелика: æ = – (10^{-5}…10^{-6}). Знак «–» свідчить про те, що у разі діамагнетизму індукований магнітний момент напрямлений *зустрічно* прикладеному полю ***H,*** і тому діамагнетизм *послаблює* магнітну індукцію ***B*** у речовині порівняно з індукцією у вакуумі. Як вже було показано на рис. 5.2, діамагнетик «виштовхує» із себе магнітне поле. Зазвичай, однак, ефект діамагнетизму дуже слабкий, і тому μ = 0,99999…≈ 1, як і у вакуумі.

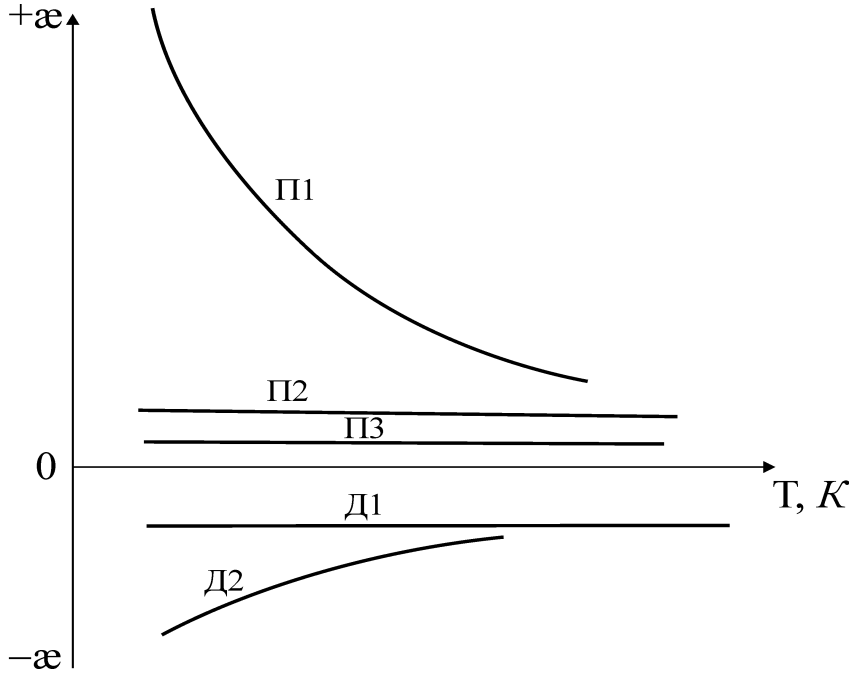


Рис. 5.5. Температурна залежність магнітної сприйнятливості у випадку «слабкого» магнетизму: П1 – ланжевенівській парамагнетик з χ(T), що змінюється за законом Кюрі; П2 – парамагнетизм у металах; П3 – Ван-Флеківський парамагнетизм; Д1 – діамагнетизм; Д2 – діамагнетизм у фулеритах і нанотрубках.

Загальним механізмом намагнічування для *всіх* речовин є *ларморівський діамагнетизм,* що виникає за рахунок прецесії електронних орбіталей атомів, іонів та молекул. Така прецесія в зовнішньому магнітному полі ***H*** відбувається *завжди* – як прояв фундаментальних властивостей електронів, що рухаються по орбіті (теорема Лармора, рис. 5.6). У магнітному полі виникає «гальмування» – колова частота обертання електрона ω зменшується на величину Δω. Нормаль до площини орбіти описує конус навколо вектора магнітного поля ***H*** з постійною кутовою швидкістю прецесії.

Таким чином, діамагнетизм пов’язаний з орбітальним рухом електронів, що відбувається як в атомах, так і в іонах (де орбітальний рух чинять електрони атомних остовів). Діамагнетизм зумовлює невелике гальмування кутової швидкості орбітального руху з уведенням атома в магнітне поле. Цей ефект можна пояснити, виходячи з таких загальних міркувань. Рух електрона по

орбіті можна розглядати як замкнений струм. У разі внесення контуру зі струмом у магнітне поле згідно із законом електромагнітної індукції Фарадея у ньому виникає додаткова ЕРС. У результаті сила струму в контурі змінюється, і виникає додатковий магнітний момент. Відповідно до відомого у фізиці принципу Ле-Шательє, цей момент напрямлений так, щоб протидіяти зовнішньому полю, яке зумовлює індукцію. Це означає, що індукований момент напрямлений *проти поля*, що за визначенням є основною ознакою діамагнетика. З принципу Ле-Шательє також випливає, що діамагнетик має виштовхуватися з магнітного поля.

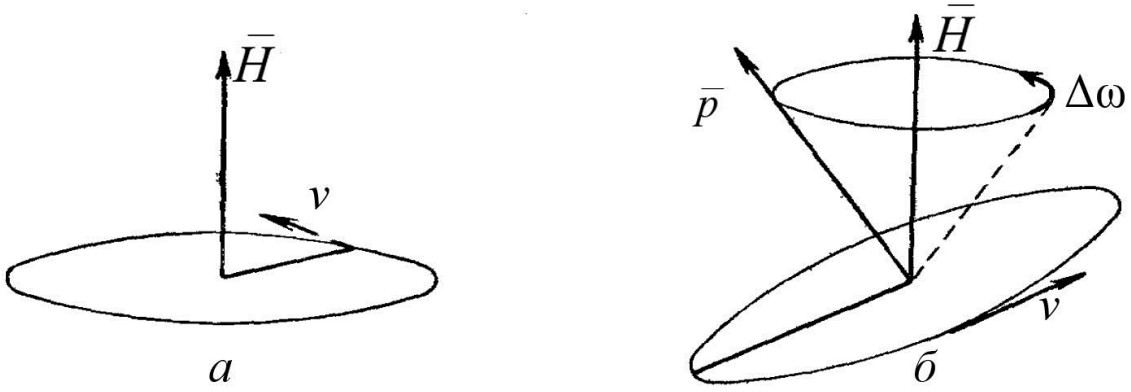


Рис. 5.6. Ларморівська прецесія електронної орбіти в магнітному полі, що призводить до діамагнетизму: *а* – орбіта електрона, перпендикулярна до магнітного поля *H*, що рухається із швидкістю *v*; *б* – орбіта електрона нахилена до поля так, що дія магнітного поля зумовлює прецесію орбіти

Оскільки розміри електронних оболонок атомів та іонів майже не залежать від температурних коливань кристалічної решітки, то й діамагнітна сприйнятливість, що залишається від'ємною величиною, слабко змінюється з температурою (див. рис. 5.5, крива Д1). У цьому змісті діамагнетизм, наведений зовнішнім магнітним полем ***H***, нагадує електричну поляризацію діелектриків (див. розділ 6.2) – зсув електронних орбіталей, індукований зовнішнім електричним полем *E*. Справді, у разі електронної поляризації діелектрична сприйнятливість $\chi_{ел}$ (також як і діамагнітна сприйнятливість) не залежить від температури, але $\chi_{ел}$ залишається величиною додатною (на відміну від діамагнітної сприйнятливості æ). Для різних кристалів $\chi_{ел} = 0{,}8…3$, тому $\varepsilon_{ел} = 1{,}8…4$, що істотно відрізняється від діелектричної проникності вакууму ($\varepsilon = 1$).

У металах, крім ларморівського діамагнетизму, виявляється й інший механізм діамагнетизму (*механізм Ландау*). Він зумовлений з квантуванням руху вільних електронів провідності у магнітному полі і теж характеризується малим значенням магнітної сприйнятливості ($æ \sim -10^{-5}$). Крім механізмів Ланжевена і Ландау, відомі й інші види діамагнетизму, що тут не розглядаються.

До речовин з діамагнітними властивостями належать:

– усі речовини, атоми, іони або молекули яких не мають власного результуючого магнітного моменту;

– органічні сполуки з неполярним зв'язком, у яких молекули чи радикали або не мають магнітного моменту, або парамагнітний ефект у них подавлений діамагнітним; у цих сполуках $æ \approx -(10^{-5} - 10^{-6})$ і має помітну анізотропію;

– кристалічні речовини, зокрема деякі метали (Zn, Au, Hg і ін.), сплави металів і хімічні сполуки з перевагою діамагнетизму в іонних остовах (іони, подібні до атомів інертних газів: Li^+, Be^{2+}, Cl^- і т. ін.).

Отже, діамагнетизм *властивий усім речовинам*, але є переважним видом магнетизму в речовинах із заповненими електронними оболонками (багато діелектриків, напівпровідники, деякі метали). Наприклад, для діамагнітних кристалів германію $æ = -8\cdot10^{-6}$, для кремнію $æ = -3\cdot10^{-6}$, для міді $æ = -6\cdot10^{-6}$, для срібла $æ = -22\cdot10^{-6}$, для золота $æ = -30\cdot10^{-6}$.

Існують, однак, тверді тіла, у яких діамагнетизм виявляється порівняно сильно – це вісмут, сурма, графіт й інші *напівметали* (див. розділ 3.6). Наприклад, у вісмуті діамагнітна сприйнятливість не тільки підвищена, але й анізотропна, вона відрізняється у напрямах різних осей кристалу: $æ_a = -220\cdot10^{-6}$ і $æ_c = -310\cdot10^{-6}$. Встановлено, що величина різниці $æ_a - æ_c$ періодично змінюється залежно від напруженості магнітного поля $\boldsymbol{H}$ (ефект Ван-Альфена). Збільшене від'ємне значення діамагнітної сприйнятливості ($-æ$) відзначається також у графіті і в інших (недавно відкритих) модифікаціях вуглецю – фулеренах і вуглецевих нанотрубках. Примітно, що у цих речовинах $-æ$ значно зростає зі зниженням абсолютної температури (рис. 5.5, крива Д2).

Підсилення діамагнетизму в напівметалах може свідчити про тенденцію цих кристалів до переходу в надпровідний стан. Справді, оскільки надпровідник *цілком* виштовхує із себе магнітне поле (тобто у ньому $\mu = 0$), то і магнітній сприйнятливості надпровідника притаманне значення $æ = -1$. Таке поводження надпровідників спричиняють електричні струми, що протікають у їх тонкому поверхневому шарі (завтовшки близько 10^{-5} см). Ці струми екранують товщу надпровідника від зовнішніх магнітних полів, і тому в масивному надпровіднику саме магнітне поле дорівнює нулю. Крім надпровідників, відомі й інші випадки «гігантського» діамагнетизму в кристалах.

Таким чином, відносно слабкий ефект діамагнетизму *властивий всім речовинам*, але за наявності більш сильного ефекту – парамагнетизму (який зазвичай характеризується набагато більшою магнітною сприйнятливістю) – сумарна магнітна сприйнятливість виявляється додатною ($æ > 0$), і такі

речовини належать до *парамагнетиків*.

Парамагнетизм характерний для тих речовин, структурні частинки яких (атоми, молекули, іони, атомні ядра) мають власний магнітний момент, але без дії зовнішнього поля ці моменти *орієнтовані хаотично*, тому в цілому намагніченість дорівнює нулю ($J = 0$). У разі включення зовнішнього магнітного поля H магнітні моменти атомів парамагнетика орієнтуються переважно у напрямку поля, причому з підвищенням інтенсивності прикладеного поля намагніченість парамагнетиків лінійно зростає: $J = æH$ (див. рис. 5.3, *а*).

Якщо ж зовнішнє магнітне поле стає досить великим, то вже всі магнітні моменти парамагнітних частинок орієнтуються строго по полю. Тому й залежність $\boldsymbol{J}(\boldsymbol{H})$ стає нелінійною, у результаті чого спостерігається *магнітне насичення* (рис. 5.7).

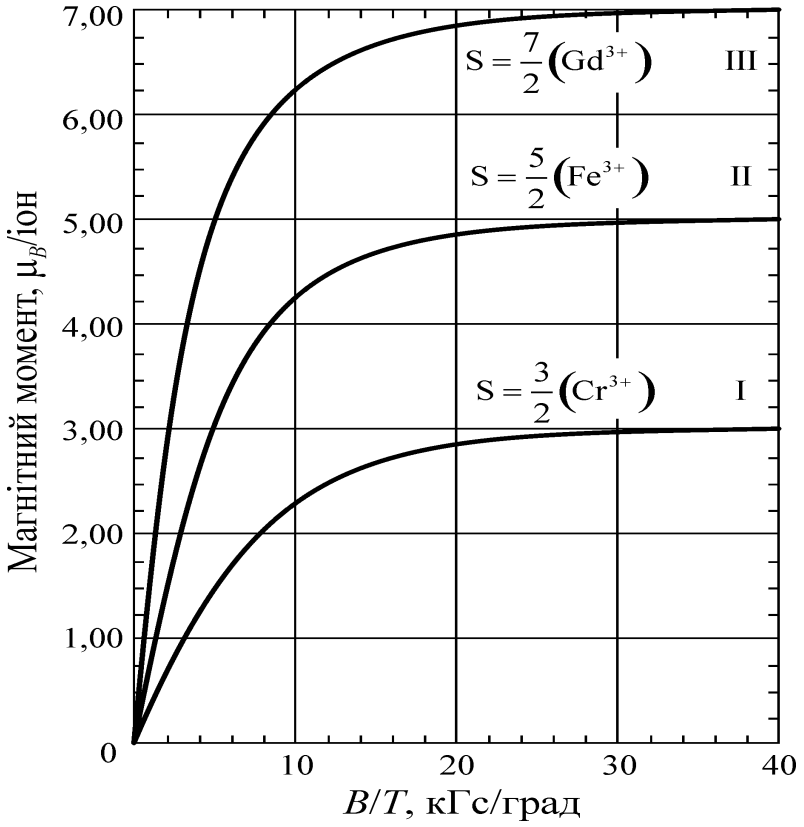


Рис. 5.7. Залежність магнітного моменту в парамагнетиках від сильного магнітного поля: I – хромо-калієві квасци, II — залізо-амонієві квасци, III — сульфат гадолінію.

За значенням магнітного «моменту насичення» і за відомої концентрації парамагнітних частинок у речовині можна визначити величину їх магнітного моменту. Магнітна сприйнятливість для парамагнетиків додатна і спостерігається у межах $æ \sim +10^{-4}\ldots10^{-1.}$ Це означає, що у парамагнетиках значення магнітної

проникності додатне ($\mu > 1$ на відміну від діамагнетиків, де $\mu < 1$).

Магнітні моменти в атомах або іонах, що зумовлюють парамагнетизм речовин, можуть спричинятись як спіновим моментом самих електронів (*спіновий парамагнетизм*), так і рухом електронів в оболонці атома (*орбітальний парамагнетизм*). Слід зазначити, що й магнітні моменти ядер атомів приводять до *ядерного парамагнетизму*, але ядерний ефект набагато слабкіший від електронного. Річ у тім, що магнітний момент частинки тим менший, чим більша її маса. У результаті сумарні магнітні моменти атомів, іонів, молекул створюються в основному їх електронами, моменти яких у тисячі разів перевищують магнітні моменти атомних ядер.

Розрізняють кілька механізмів електронного парамагнетизму атомів. Температурну залежність парамагнітної сприйнятливості на рис. 5.5 показано тільки для трьох найбільш важливих механізмів.

Відповідно до механізму Ланжевена – Кюрі парамагнітна сприйнятливість підвищується у процесі охолодження кристала за законом Кюрі: $æ \sim K/T$, де K – константа Кюрі. У разі механізму Паулі парамагнітна сприйнятливість як і діамагнітна, не залежить від температури. Відомий також парамагнетизм Ван Флека (характерний для деяких молекулярних сполук); у цьому разі магнітна сприйнятливість æ невелика і від температури майже не залежить.

Парамагнетизм: механізм Ланжевена–Кюрі. Причиною існування власних магнітних моментів атомів й іонів є передусім спінові моменти електронів, не скомпенсовані в *незаповнених d- або f-орбіталях*. Наприклад, у разі *перехідних металів*, наведених у табл. 5.1 (для спрощення розглядаються лише вільні атоми), магнітні моменти генеруються 3*d*-електронами в *M*-оболонці атомів перехідних елементів. Але наведені міркування можна поширити і на тверді тіла, в 1 $см^3$ яких утримується близько 10^{23} атомів.

Із табл. 5.1 випливає, що в атомах K і Ca *d*-орбіталь взагалі не містить електронів, а в атомах Cu і Zn ця орбіталь уже цілком заповнена (спінові магнітні моменти електронів попарно скомпенсовані). Це означає, що *атоми* K, Ca, Cu і Zn не є парамагнітними.

В інших наведених у табл. 5.1 атомах *d*-орбіталь повністю не заповнена. Точні розрахунки ймовірності розподілу 3*d*-електронів є складними, однак важливі наслідки з розподілу цих електронів можуть бути виражені правилами Хунда, згідно з якими 3*d*-електрони мають тенденцію розміщуватися відповідно до їхніх магнітних спінів.

Правила Хунда, застосовані до електронів електронної оболонки того або

іншого атома визначають характер заповнення електронами енергетичних рівнів в атомі і відповідно до яких для основного стану мають виконуватися такі вимоги:

Таблиця 5.1

Електронна побудова атомів з *d*-орбіталями

Елемент		*K* (*n* = 1)	*L* (*n* = 2)		*M* (*n* = 3)			*N* (*n* = 4)	
Символ	Атомний номер	1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*	4*p*
K	19	2	2	6	2	6		1	
Ca	20	2	2	6	2	6		2	
Sc	21	2	2	6	2	6	1	2	
Ti	22	2	2	6	2	6	2	2	
V	23	2	2	6	2	6	3	2	
Cr	24	2	2	6	2	6	5	1	
Mn	25	2	2	6	2	6	5	2	
Fe	26	2	2	6	2	6	6	2	
Co	27	2	2	6	2	6	7	2	
Ni	28	2	2	6	2	6	8	2	
Cu	29	2	2	6	2	6	10	1	
Zn	30	2	2	6	2	6	10	2	

1) максимальне значення повного спіну *S* – узгоджуватися з принципом Паулі;

2) максимальне значення орбітального моменту кількості руху *L* (орбітального кутового моменту) – узгоджуватися зі значенням *S*;

3) значення повного моменту кількості руху *J* (повного кутового моменту) – відповідати $|L–S|$, якщо оболонка заповнена електронами менш ніж наполовину, і $L + S$, якщо оболонка заповнена електронами більш ніж наполовину. (Коли в оболонці заповнено рівно половину місць, то застосування першого правила приводить до $L = 0$ і, отже, до рівності $J = S$).

В основу першого правила Хунда покладено принцип Паулі і кулонівське відштовхування між електронами. Принцип Паулі не допускає, щоб в одному й тому самому місці в певний момент часу виявилися два електрони з однаковими

напрямками спінів. Таким чином, електрони з тим же самим напрямком спіну мають бути розділеними у просторі, за цих умов їх буде більше порівняно з електронами протилежних напрямків спінів.

Однак унаслідок кулонівської взаємодії енергія електронів з однаковими напрямками спінів знижується. Таким чином, середня потенціальна енергія паралельно орієнтованих спінів може виявитись меншою, ніж антипаралельних. Як приклад можна навести іон Mn^{2+}. У 3*d*-оболонці цього іона є п'ять електронів, отже, вона заповнена рівно наполовину.

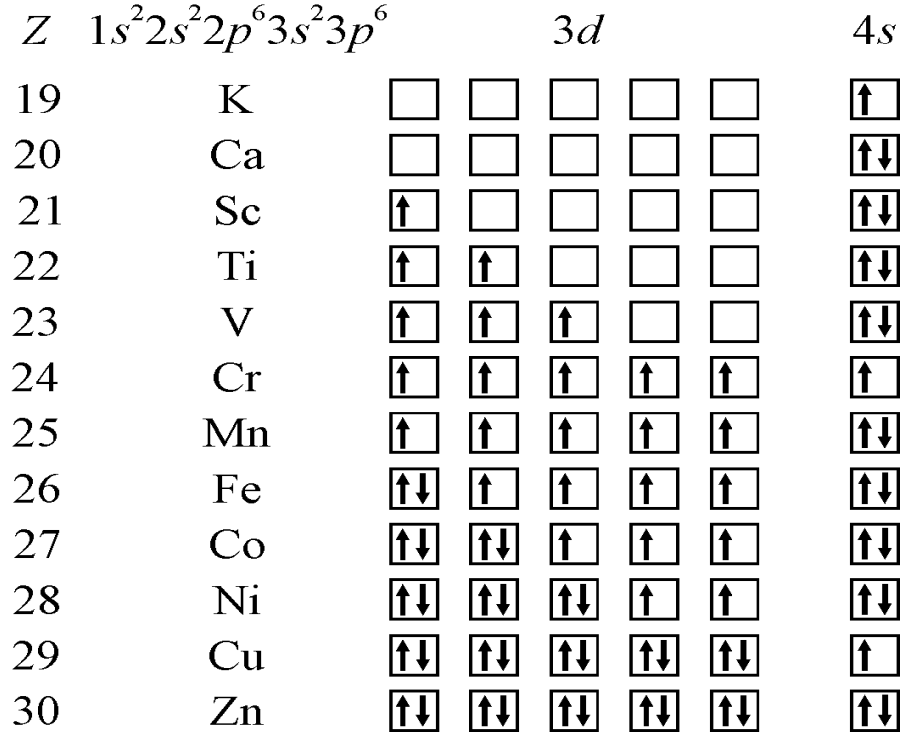


Рис. 5.8. Розташування спінів електронів в орбіталях перехідних металах: 3*d*-електрони в атомах можуть розташовуватися зі збереженням рівнобіжного орієнтування спінів. Другий електрон у кожнім стані орієнтований вже антипаралельно.

Спіни цих електронів можуть бути рівнобіжними (однонапрямленими), якщо електрони займають різні стани, тобто є точно п'ять різних дозволених станів, що характеризуються орбітальними квантовими числами m = 2, 1, 0, –1, –5. Кожен з цих станів може бути зайнятим одним електроном. У цьому разі треба очікувати, що повний спін виявиться рівним: $S = 5/2$, а оскільки $\sum m=0$, то єдино можливе значення для L – це значення $L = 0$, що і спостерігається експериментально.

Орієнтування спінів у першому періоді перехідних металів схематично показано на рис. 5.8. Гранична кількість 3*d*-електронів – десять, тому в *d*-оболонці до п'яти електронів (як у випадку марганцю і хрому) можуть мати *однакове орієнтування спінів*, перш ніж почнеться заповнення рівня електронами з протилежним орієнтуванням. Квантово-механічні розрахунки показують, що для

перехідних металів збіжне орієнтування спінів п'яти електронів у *d*-оболонці відповідає меншій енергії (більш стабільному стану). У випадку хрому, наприклад, виникає електронна конфігурація $3d^5 4s^1$, а не $3d^5 4s^{5.}$ Аналогічно атом міді має конфігурацію електронів $3d^{10} 4s^1$, а не $3d^9 4s^2$, як можна було б припустити.

Оскільки магнітні властивості атомів обумовлені, насамперед, спінами електронів, то й нескомпенсоване орієнтування спінів (рис. 5.8) дозволяє оцінити величину магнітного моменту атома. Наприклад, вільний атом титану має магнітний момент двох спінів (два магнетони Бора, $2\mu B$), а вільний атом кобальту – момент трьох спінів ($3\mu B$). 3*d*-електрони в атомах можуть розміщуватися зі збереженням рівнобіжного орієнтування спінів. Другий електрон у кожному стані орієнтований вже антипаралельно.

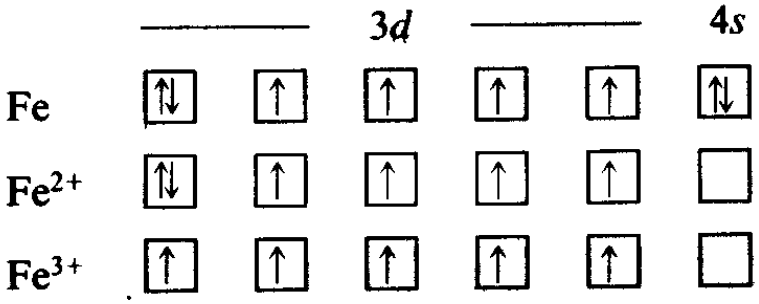


Рис. 5.9. Розподіл спінів 3*d*-електронів у двох– і тривалентних іонах заліза

Дотепер розглядалися тільки магнітні моменти *атомів. Іони* 3*d*-металів зазвичай характеризуються змінною валентністю, і залежно від цього вони мають *різні спінові моменти***.** Ця обставина досить важлива для синтезу магнітних матеріалів різного призначення. Як важливий приклад на рис. 5.9 показано розподіл спінових моментів у *d*-орбіталях двох різних іонів заліза Fe^{+2} і Fe^{+3} порівняно з атомом заліза (Fe). Видно, що двовалентне залізо має магнітний момент приблизно $4\mu_B$ (μ_B – магнетон Бора), у той час, як тривалентне залізо характеризується моментом $5\mu_{B.}$ Треба зазначити, що зображена на рис. 5.9 модель є спрощеною, оскільки в ній не враховується *спін-орбітальна взаємодія*. З урахуванням цієї обставини (і відповідно до експерименту) магнітний момент Fe^{+2} характеризується величиною $5{,}4\mu_B$, а Fe^{+3} – $5{,}9\mu_{B.}$

Атоми й іони ***рідкісноземельних елементів***, що мають постійну валентність +3, мають також і нескомпенсовані спінові моменти, але в *f*-орбіталях. Іони різних рідкісноземельних елементів досить близькі за своїми хімічними властивостями, оскільки їх зовнішні електронні оболонки ідентичні – усі вони мають конфігурацію $5s^2 5p^6$ (подібну до тієї, котру має нейтральний

атом ксенону). Радіуси тривалентних іонів у міру переходу від одного елемента групи до іншого плавно скорочуються від 1,11 А для церію до 0,94 А для ітербію. Це явище називають *лантаноїдним стисканням*. Завдяки цьому можна у великих межах керувати властивостями кристалів, що містять рідкісноземельні елементи, підбираючи для кристалів потрібний радіус тривалентного іона.

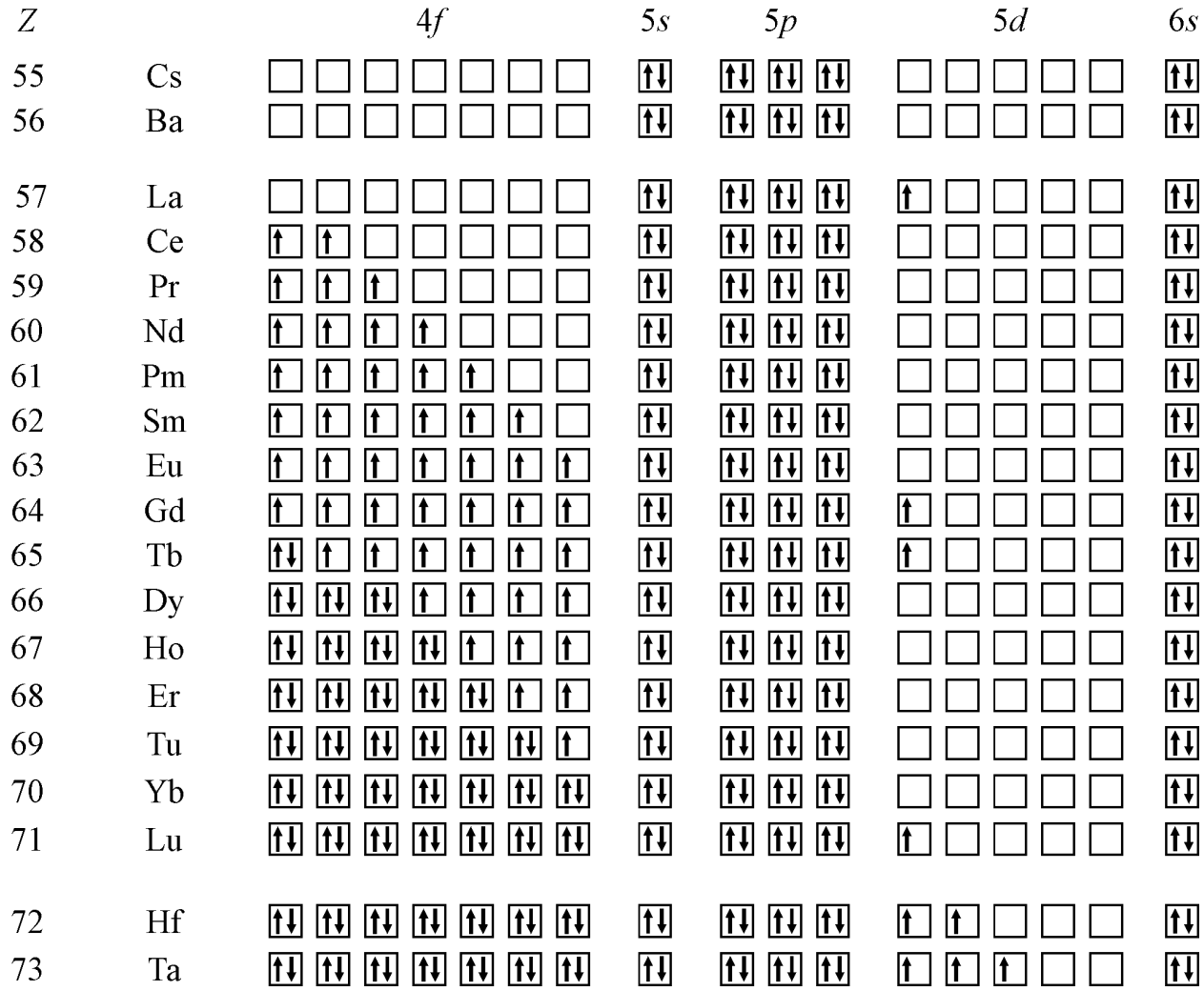


Рис. 5.10. Розташування спінів електронів в орбіталях лантаноїдів

Експериментально визначені величини магнітних моментів іонів рідкісноземельних елементів наведено в табл. 5.2. Дробові значення цих моментів, як і у випадку перехідних металів, зумовлені спін-орбітальною взаємодією, що у простій моделі не враховується.

Магнітні властивості іонів рідкісноземельних елементів досить відчутні. У лантані (La), з якого починаються елементи групи рідкісних земель, оболонка 4*f* порожня, але в церії в 4*f*-оболонці вже є один електрон. Далі кількість 4*f*-електронів послідовно збільшується в кожному наступному елементі групи аж до ітербію, що має в 4*f*-оболонці вже 13 електронів, і лютецію (Lu) з його 14

електронами в заповненій 4*f*-оболонці (табл. 5.2). Іони La^{+3} і Lu^{+3} *діамагнітні*, а всі інші іони рідкісноземельних елементів – від Ce^{+3} до Yb^{+3} – *парамагнітні*.

Таблиця 5.2

Експериментально отримані для лантаноїдів числа магнетонів Бора

РЗЭ іон	La^{+3}	Ce^{+3}	Pr^{+3}	Nd^{+3}	Pm^{+3}	Sm^{+3}	Eu^{+3}	Gd^{+3}	Tb^{+3}	Dy^{+3}	Ho^{+3}	Er^{+3}	Tm^{+3}	Yb^{+3}	Lu^{+3}
Момент, μ_B	0	2,4	3,5	3,5	–	1,5	3,4	8,0	9,5	10,6	10,4	9,5	7,4	4,5	0

Відмінність магнітних властивостей іонів групи рідкісноземельних елементів від перехідних (3*d*) металів полягає в тому, що спінові моменти 4*f*-електронів сховані у *внутрішній електронній оболонці рідкісноземельного елемента*, радіус якої близький лише до 0,3 А. Тому широко застосовувані в техніці феримагнітні матеріали (ферити), що синтезовані *на основі рідкісних земель*, мають високу електромагнітну добротність (тобто малі втрати електромагнітної енергії). Причина полягає в тому, що зв'язок активної «магнітної підсистеми», що збуджується у феритах зовнішнім електромагнітним полем, з тепловими фононами (коливаннями кристалічної ґратки, у яких губиться частина прикладеної електромагнітної енергії) є слабким, тобто відбувається своєрідне «екранування» магнітно-активної підсистеми від теплових коливань.

Величина магнітної сприйнятливості парамагнетиків може бути різною. Якщо парамагнетизм «електронного газу» металів (механізм Паулі) переважає над його діамагнетизмом (механізмом Ландау), то æ ~ + 10^{-5}: для натрію æ = +16·10^{-6}, для барію æ = +20·10^{-6} і т. ін. Для металів із незаповненими *d*- або *f*-оболонками парамагнітна сприйнятливість може досягати значення æ ~ +(10^{-4}…10^{-3}). Наприклад, для металевого титану æ = 160·10^{-6}, для урану æ = 400·10^{-6} і т. ін. Іноді в хімічних сполуках на основі *d*- і *f*-металів парамагнітна сприйнятливість надзвичайно велика, досягає величини æ = 10^{-2}; наприклад, для кристала $MnCl_2$ æ = 14 350 · 10^{-6}, а для кристала $CoCl_2$ æ = 122 000 · 10^{-6}.

Температурна залежність магнітної сприйнятливості парамагнетиків (див. рис. 5.5, крива П1) добре описується класичною теорією Ланжевена: магнітна сприйнятливість визначається формулою æ = $Nm_a^2/3k_BT$, де N — кількість парамагнітних атомів в одному молі речовини; T – температура; k_B – стала Больцмана; m_a – магнітний момент атома. Цю формулу отримано методами статистичної фізики для системи невзаємодійних атомів, що перебувають у слабкому магнітному полі за досить високої температури (коли $m_aH < k_BT$).

Таким чином, з підвищенням температури у разі незмінної напруженості поля підсилюється дія теплового руху (що дезорієнтує магнітні моменти частинок) і магнітна сприйнятливість парамагнетиків знижується *за законом Кюрі*: æ ~ *K*/*T,* де *K* – стала Кюрі. Аналогічною температурною залежністю характеризується і діелектрична сприйнятливість χ системи невзаємодійних електричних диполів: χ ~ *K*/*T*. Слід зазначити, що і температурна залежність провідності металів приблизно діє за законом σ ~ *K*/*T* через розсіювання електронів на теплових коливаннях ґраток і, як наслідок, зниження дрейфової рухливості електронів. Отже, причиною типової залежності електричних і магнітних параметрів речовини (температурне зниження æ, χ і σ за законом *K*/*T*) є зростання інтенсивності теплових коливань (фононів) з підвищенням температури. Фонони спричиняють розупорядкування як магнітного, так і діелектричного диполів, а також зниження дрейфової рухливості електронів.

Закон Кюрі виконується у порівняно слабких магнітних полях. У *сильних магнітних полях* або за низьких температур (коли $m_a H > k_B T$) намагніченість парамагнітних діелектриків нелінійно наближається до Nm_a (відбувається «насичення», тобто майже всі магнітні моменти вже орієнтовані). Відхилення від закону Кюрі, зокрема поява закону Кюрі–Вейсса для æ і χ вище від точки фазового переходу феромагнетиків і сегнетоелектриків, зазвичай спричиняється *взаємодією* магнітних або електричних диполів.

Парамагнітними можуть бути й хімічні сполуки, іони яких не мають магнітного моменту в основному стані. Їх парамагнетизм пов’язаний із квантово-механічними особливостями, зумовленими домішкою збуджених станів, що мають магнітний момент (*парамагнетизм Ван Флека*). Параметр æ у такому разі не залежить від температури, як і у випадку парамагнетизму електронного газу.

Експериментальне дослідження парамагнетизму проводять здебільшого методом *електронного парамагнітного резонансу*. Цей поширений у фізиці твердого тіла метод дозволяє визначати магнітні моменти окремих атомів, іонів і молекул, а також вивчати структуру складних молекул і молекулярних комплексів – виконувати тонкий структурний аналіз матеріалів, застосованих у техніці. Парамагнітні речовини використовують у техніці для досягнення наднизьких температур (парамагнітне охолодження).

Парамагнетизм металів: механізм Паулі. Оскільки електрон має магнітний момент, що приблизно дорівнює одному магнетону Бора, то можна було б очікувати, що *електрони провідності у металах* зроблять великий парамагнітний внесок у намагніченість, описуваний законом Кюрі: æ =

$N\mu_B^2/3k_BT$, де N – об'ємна концентрація електронів, що у металах дуже велика ($N \sim 10^{23}$ см$^{-3}$). Однак експериментальні дослідження показують, що насправді сприйнятливість æ нормальних (неферомагнітних) металів *не залежить від температури*, а величина її може складати лише близько 10^{-2} від значення, що визначається механізмом Ланжевена. Парамагнетизм електронів провідності виявляється настільки слабким, що у багатьох металах діамагнетизм переважає парамагнетизм.

Як було показано Паулі, слабкість парамагнетизму вільних електронів у металі пояснює квантова теорія з урахуванням того, що електрони в металі підкоряються статистиці Фермі – Дірака.

Магнітний момент атома у «вільному просторі» виражається формулою $\mu = \gamma\hbar J = g\mu_B J$, де $\hbar J$ – повний момент кількості руху, що дорівнює сумі орбітального моменту $\hbar L$ і спінового моменту $\hbar S$. Магнетон Бора визначається як $\mu_B = e\hbar/2m$ і досить близький до спінового моменту вільного електрона. Сталою γ є відношення магнітного моменту до механічного моменту – її називають *магнітомеханічним відношенням* (або *гіромагнітним відношенням)*.

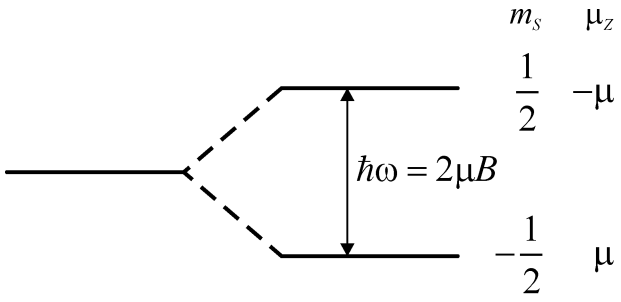


Рис. 5.11. Схема розщеплення енергетичних рівнів для одного електрона з обліком тільки спінового моменту кількості руху; магнітне поле B прикладено в напрямку, що збігається з віссю z.

Для систем електронів величина g визначається як $g = -\gamma\hbar/\mu_B$ і називається *g-фактором,* або *фактором спектроскопічного розщеплення.* Він являє собою відношення магнітного моменту системи, вираженого у магнетонах Бора, до моменту кількості руху системи, вираженого в одиницях $\hbar$. Для електронного спіну g = 2,0023, але зазвичай вважають g = 2,00. Енергетичні рівні спіну вільного електрона (без орбітального моменту) у магнітному полі H розщеплюються на величину $\delta E = \pm \mu_B H$ (рис. 5.11). Магнітне поле прикладено у напрямку, що збігається з додатною віссю z. Для електрона напрямок магнітного моменту μ протилежний напрямку спіну S, тому $\mu = -g\mu_B S$. У низькоенергетичному стані магнітний момент рівнобіжний магнітному полю.

Внутрішнє кристалічне магнітне поле так само, як і зовнішнє поле,

призводить до розщеплення рівнів. Треба зауважити, що поводження сполук 3*d*-елементів (наприклад, оксидів, солей) відрізняється від поводження 4*f*-елементів. В останніх 4*f*-орбіталі містяться глибоко під 5*s*- і 5*p*-орбіталями і досить «екрановані» від електричних впливів. Навпаки, у хімічних сполуках 3*d*-елементів електрони *d*-орбіталей зазнають сильного впливу, створюваного сусідніми іонами – внутрішнім кристалічним полем. Розщеплення в цьому полі може зменшувати внесок в орбітальний магнітний момент.

Завдяки спін-орбітальній взаємодії спіновий момент може підсилити орбітальний момент у тому ж напрямку. За цих умов повний момент виявиться більшим, ніж чисто спіновий момент, і фактор $g > 2$. Експеримент показує, що цей випадок реалізується, коли 3*d*-оболонка іонів перехідних металів заповнена електронами більше, ніж наполовину. Якщо ж вона заповнена менше, ніж наполовину, то фактор $g < 2$. Тільки у разі заповнення цієї оболонки електронами точно наполовину $g = 2$.

Для пояснення температурної сталості магнітної сприйнятливості, зумовленої слабким парамагнетизмом електронів провідності (див. рис. 5.5, лінія П2), необхідно звернутися до статистики Фермі – Дірака, якою описується рух електронів у металах. Традиційне зображення енергетичних зон електронів як порівняння розміщення зон у металах різної валентності (Na^{+1}, Mg^{+2}, Al^{+3}) і в напівпровіднику Si^{+4} показано на рис. 5.12. У металах немає енергетичної щілини (забороненої зони), оскільки з 2*N* рівнів зайнята тільки нижня половина, а верхня половина – це вакантні стани, легко заповнювані в разі порушення електронів. Проте така щілина є в кристалі Si, оскільки у *S* валентній зоні всі енергетичні стани цілком зайняті.

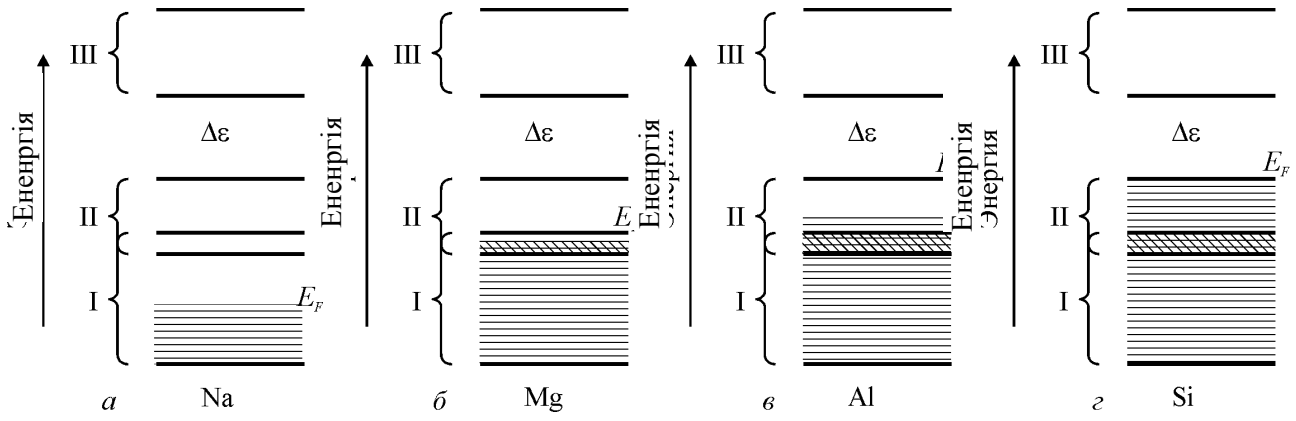


Рис. 5.12. Енергетичні зони металевих Na (*а*); Mg (*б)*, A1 *(в)* порівнянь з напівпровідником Si (*г)*

У спрощеній схемі на рис. 5.7 знехтувалось важливою обставиною – розподілом станів *всередині зони*. Такий розподіл для металевого натрію

показано на рис. 5.12, *а*. У кожній зоні є *N* рівнів, або станів. Оскільки в будь-якій зоні містяться 2*N* електронів, то у верхній частині є вакантні стани. У кремнії зони I і II цілком заповнені, рис. 5.12, *в*.

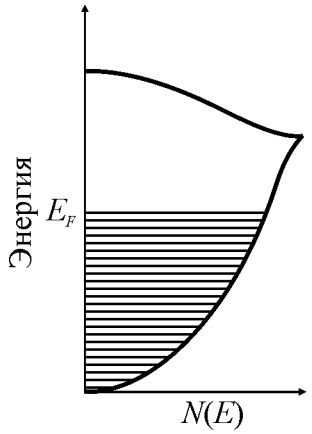


Рис. 5.13. Схематичний розподіл щільності станів одновалентного металу (для натрію). Число станів на одиницю енергії *N(E)* у нижній частині зони зростає по параболічному законі. Стани заповнені до рівня Фермі E_F .

Густина станів $N(E)$ максимальна приблизно у середині зони, причому ця густина у нижній половині зони зростає за параболічним законом, рис. 5.13. За відсутностю нагрівання й інших активуючих факторів (наприклад, електричного поля) електрони займають у зоні нижчі стани, а більш високі енергетичні рівні залишаються порожніми. Зайняті й порожні стани (рівні енергії) розділяє енергія Фермі E_F.

Магнітне поле змінює енергію електронів. Для пояснення цього припустимо, що показані на рис. 5.14 заповнені електронами стани розділено на дві підзони – у лівій підзоні поміщено електрони з напрямком спіну «вгору», а в правій підзоні – з напрямком спіну «вниз» (рис. 5.14, *а*). Без впливу магнітного поля кількість цих станів однакова. На рис. 5.14, *б* схематично показано, як під дією зовнішнього магнітного поля утворюється надлишок станів зі спінами, напрямлених «вгору», – це і є механізмом виникнення парамагнетизму Паулі.

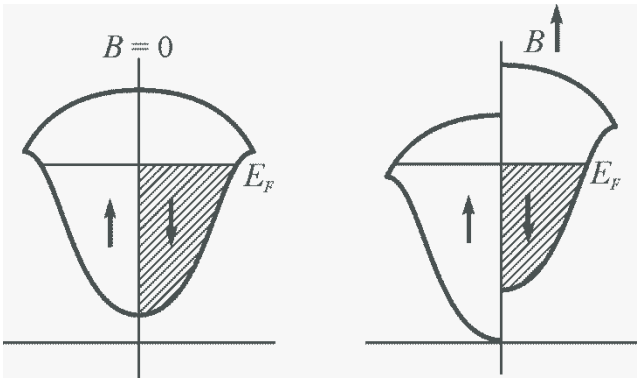


Рис.5.14. Електронний парамагнетизм Паулі за температури 0 К: *а* – у відсутності магнітного поля; *б* – надлишкова орієнтація спінів у разі включеного поля *B*.

Температурна залежність парамагнітної сприйнятливості $æ_П$. У разі термічного збудження з енергією k_BT межа зайнятих і вільних станів «розмивається» відповідно до розподілу Фермі:

$$F(E) = \{1 + \exp[(E - E_F)/k_BT]\}^{-1}.$$

Для більшості електронів у металі ймовірність того, що спіновий момент під впливом зовнішнього поля повернеться в напрямку поля, дорівнює нулю, оскільки стани нижче від рівня Фермі зі спіном уздовж поля вже зайняті. Тільки в невеликій частині електронів з енергіями k_BT, що містяться у верхній частині розподілу Фермі, спіни мають змогу повернутися в напрямку поля, і в такий спосіб лише частина від загальної кількості електронів (пропорційна k_BT) робить внесок у магнітну сприйнятливість.

З цієї причини парамагнітна сприйнятливість $æ_П$ мала б зростати з підвищенням температури пропорційно величині T. Однак діє і протилежний механізм: через температурні коливання кристалічної ґратки, інтенсивність якої також пропорційна T, парамагнітний внесок механізму $æ_П$ має зменшуватися з підвищенням температур як $1/T$. У підсумку механізм Паулі приводить до *температурної сталості парамагнітного внеску*, як це було показано на рис. 5.5 (лінія П2).

На магнітну сприйнятливість *металів* впливає та обставина, що тільки найбільш віддалені від ядер електрони атомів металу вільні. Оцінюючи магнітну сприйнятливість металів, необхідно враховувати, що саме ці електрони підпадають під статистику Фермі. Вільні електрони металу роблять як діамагнітний, так і парамагнітний внесок у сприйнятливість, але оскільки їх парамагнетизм зазвичай більший за діамагнетизм, то сумарний внесок вільних електронів у сприйнятливість зазвичай має парамагнітний характер.

Діамагнетизм валентних електронів у металах є результатом впливу на них зовнішнього магнітного поля. Поле діє на рухомі електрони, змушуючи їх переміщуватися між зіткненнями по спіральних, а не по прямолінійних траєкторіях. Цей ефект є діамагнітним, але він не настільки великий.

Таким чином, парамагнетизм валентних електронів *більшості металів* робить невеликий внесок у магнітну сприйнятливість, що не підкоряється закону Кюрі і не залежить від температури. Справді, хвильові функції валентних електронів у твердому тілі вже не мають атомного характеру, але так само кожний помітний за імпульсом енергетичний стан валентного електрона має два спінові стани. У валентній зоні всі «глибинні» рівні (істотно нижчі від рівня Фермі) цілком заповнені електронами з протилежними спінами, тому ці

електрони не можуть орієнтувати спінові моменти прикладеним ззовні магнітним полем. До такої переорієнтації здатна тільки невелика частина електронів у смузі k_BT поблизу енергії Фермі, що набагато більша від теплової енергії: $E_F >> k_BT$. Кількість електронів, здатних до переорієнтації зовнішнім магнітним полем, збільшується пропорційно температурі металу T. Але сприйнятливість у цьому разі не зростає, оскільки тепловий рух руйнує орієнтацію спінів цих електронів з інтенсивністю $1/T$, що й пояснює температурну незалежність магнітної сприйнятливості вільних електронів металу.

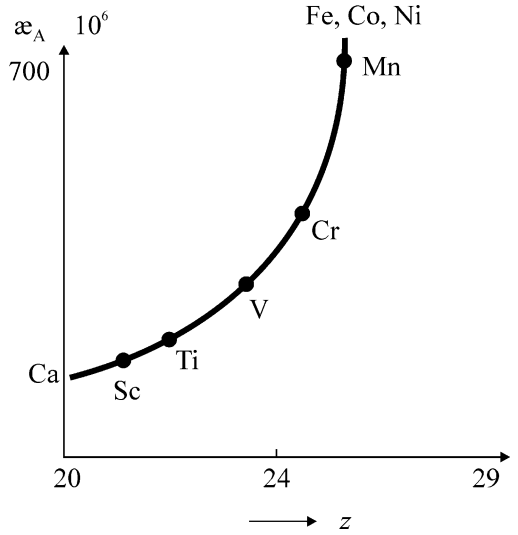


Рис. 5.15. Магнітна сприйнятливість перехідних металів 4-го періоду, z – номер елементу

Парамагнетизм *d*- і *f*-електронів у *перехідних металах і лантаноїдах* виявляється таким, що відповідає орієнтаційному механізму Ланжевена – Кюрі. Треба відмітити, що у перехідних металах, як то випливає з рис. 5.15, спостерігається значне зростання парамагнітної сприйнятливості в міру наближення їх порядкового номера до «тріади заліза» (Fe–Co–Ni). На початку ряду (див. табл. 5.1) калій і кальцій діамагнітні, оскільки в них *d*-оболонка не містить електронів. Точно так само у кінці ряду перехідних металів діамагнітними є мідь і цинк, оскільки їхня *d*-оболонка заповнена цілком. Подібна ситуація спостерігається й у лантаноїдах (табл. 5.2): лантан (з порожньою *f*-оболонкою) і лютецій (з цілком заповненою *f*-оболонкою) – діамагнітні.

Спін електронів. Якщо основною фізичною причиною діамагнетизму можна вважати *орбітальний рух* електронів в атомах і іонах, то парамагнетизм зобов'язаний *спіновим моментам* частинок.

Величину спіну позначають буквою *s*, частинка зі спіном ½ і електричним

зарядом *e* має магнітний момент

$$\mu_B = e\hbar/2mc.$$

Ця величина, яку називають *магнетоном Бора*, становить приблизно 10^{-20} ерг/Гс. Необхідно відзначити, що електронний магнітний момент – незвичний вектор, оскільки він може орієнтуватися в просторі *тільки двома способами*: або по полю, або проти нього. Відповідно і момент кількості руху електрона завжди орієнтується $g = 2s + 1$ способами; якщо спін $s = 1/2$, цих способів усього два.

У *класичній* фізиці кожна заряджена рухома частинка має момент кількості руху L і індукує магнітний момент $L_{g\text{клс}} = Le/mc$. Вираз для магнітного моменту показує, що $g_{\text{кв}}$ – квантовий коефіцієнт пропорційності між спіновим моментом $1/2\hbar$ і магнітним моментом μ – удвічі більший від класичного моменту $g_{\text{кл}} = Le/2mc$. Величину g називають *гіромагнітним відношенням*.

Розглядання електричних і магнітних властивостей речовини дає змогу глибше зрозуміти природу взаємодій. Електричні поля атомних ядер великі і визначаються кількістю протонів у ядрі. Однак *ядерний магнетизм на три порядки менший від електронного магнетизму*, і тому у фізиці в процесі вивчення електронного магнетизму властивості ядер можна не враховувати. Треба однак відзначити, що метод ядерного магнітного резонансу «на протонах» використовують як у фізиці, так і в медицині для діагностування тонкої структури речовини.

Як показує експеримент, розмір ядра атома становить 10^{-13} см, тобто нехтовно малий порівняно з розміром атома (10^{-8} см). Оскільки маса ядер на чотири порядки перевищує масу електронів, то можна із задовільним наближенням вважати ядро «нескінченно важким» для вивчення електронних процесів, що й використовується у фізиці конденсованих середовищ для обґрунтування зонної теорії електронних спектрів («адіабатична гіпотеза»).

Магнітна енергія взаємодії частинок в атомі оцінюється як $U_{\text{М}} \approx \approx \mu_{\text{Б}}^2/a^3$, де μ_B – магнетон Бора; a – середня відстань між електронами. Енергія електростатичної взаємодії двох електронів у цих же умовах $U_{\text{кул}} = e^2/a$. Якщо оцінити відношення двох енергій, то

$$U_{\text{М}}/U_{\text{кул}} \approx (1/137)^{2.}$$

Отже, магнітна взаємодія електронів набагато поступається його електростатичній взаємодії. Для фізики магнетизму важливо також і те, що стала тонкої структури передбачає невелике значення магнітної сприйнятливості діамагнетиків. Можна показати, що діамагнітна сприйнятливість оцінюється як $\alpha^2 = (1/137)^2 \approx 5\cdot10^{-5}$, що узгоджується з

експериментальними даними.

Про магнітні властивості електронів свідчать численні експерименти. *Розщеплення атомного потоку в магнітному полі* на окремі різні пучки (досліди Штерна і Герлаха) показали, що магнітні моменти атомів у зовнішньому магнітному полі орієнтовані не як завгодно, а лише під певними кутами до напрямку магнітного поля, тобто спостерігається просторове квантування.

Одним з прямих проявів магнітних властивостей атома є і ефект Зеємана, який полягає в *розщепленні спектральних ліній атомних спектрів*, коли випромінюючі атоми поміщені в магнітне поле. Досліджувався спектральний склад світла, випромінюваного як паралельно магнітному полю (поздовжній ефект Зеємана), так і перпендикулярно полю (поперечний ефект). Вздовж напрямку магнітного поля замість однієї не поляризованої спектральної лінії ν_0, що спостерігається за відсутністю магнітного поля, під час вмикання поля спостерігаються дві симетрично зміщені лінії частотою ν_1 і ν_2, які поляризовані по колу, рис. 5.16.

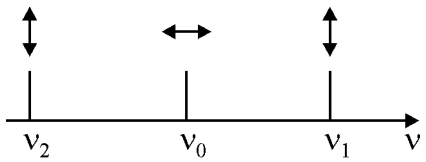


Рис. 5.16. Пояснення до поперечного ефекту Зеємана

У напрямку, перпендикулярному магнітному полю, спостерігаються три спектральні лінії: ν_0 – лінійно поляризована вздовж поля, і дві лінії ν_1 і ν_2, зміщені так само, як і в поздовжньому напрямку, але лінійно поляризовані. Цей ефект має пояснення з точки зору класичної електронної теорії Лоренца. Вважається, що електрон в атомі рухається по круговій орбіті радіуса r з кутовою частотою ω_0. Магнітне поле H спрямовано перпендикулярно площині орбіти. У відсутності магнітного поля на електрон діє доцентрова сила $F_0 = m_e\omega_0^2$. Під час вмикання магнітного поля змінюється у часі магнітний потік через площу орбіти, в результаті чого виникає електричне поле, спрямоване по дотичній до орбіти. Це поле змінює швидкість руху електрона по орбіті.

Одночасно з електричним полем на рухомий електрон діє сила Лоренца, спрямована по радіусу, яка забезпечує незмінність радіусу орбіти. Завдяки цьому включення магнітного поля змінює тільки кутову частоту електрона, не змінюючи його радіуса орбіти. Додатковий рух електрона, обумовлений включенням магнітного поля, створює своє магнітне поле, спрямоване проти зовнішнього поля. Це і є діамагнітний ефект.

5.3. Феромагнетизм

Магнітні кристали та полікристали зі спіновим і орбітальним *упорядкуванням елементарних магнітних моментів* демонструють «сильний» магнетизм – у тому змісті, що магнітна проникність у них може бути дуже великою, а самі вони можуть бути джерелом сильних магнітних полів, які мають широке застосування в техніці.

Під час розгляду парамагнетизму у розділі 5.2 було показано, що деякі атоми, які мають не до кінця заповнені електронні оболонки, мають власний магнітний момент і по суті поводяться як невеликі постійні магніти. Ступінь намагніченості кристала визначають за сумарним магнітним моментом, що є векторною сумою атомарних магнітних моментів.

Власний магнітний момент можуть мати атоми перехідних підгруп Періодичної системи Д. І. Менделєєва, оскільки вони містять не цілком заповнені внутрішні електронні оболонки, в яких наявні електрони з неспареним спіном. Наприклад (табл. 5.1) в атомі заліза навколо ядра рухаються 26 електронів. Вісімнадцять з них заповнюють внутрішні оболонки так само, як і в атомі аргону. Однак у *d*-оболонці атома заліза розміщено тільки шість з можливих 10 електронів, тому ця оболонка не заповнена, і у ній залишаються чотири вільні місця (див. рис. 5.8). Більш того, чотири магнітні моменти електронів у *d*-оболонці атома Fe самовпорядковуються в нескомпенсовану спінову магнітну систему. Саме така особливість *d*-оболонок зумовлює існування великого власного магнітного моменту в атомах елементів групи заліза.

З утворенням кристала з атомів, що мають магнітні моменти, наприклад із заліза, може реалізовуватися один з декількох різних способів розміщення магнітних моментів окремих атомів відносно один до одного. Найпростіші типи впорядкування у двовимірному випадку було показано на рис. 5.4. Вістрям стрілки позначено північний полюс малого магніту, зв’язаного з атомом. Якщо магнітні моменти орієнтовані випадково, як показано на рис. 5.4, *а*, то повний власний магнітний момент кристала дорівнює нулю, і такий стан називається парамагнітним. Коли прикласти магнітне поле до такого кристала, відбувається *змушене впорядкування* магнітних моментів з переважною їх орієнтацією по полю, що і створює в кристалі невеликий сумарний магнітний момент (парамагнетизм).

Упорядковані структури на рис. 5.4, *б, в* було показано надто спрощено – лише для порівняння з невпорядкованими структурами. Більш детально різні

упорядковані структури зображено на рис. 5.17.

Простій ***феромагнітній*** структурі відповідає рис. 5.17, *а* – тут усі магнітні моменти атомів напрямлені однаково. Прикладом таких феромагнетиків є метали Fe, Ni, Co, Gd та Dy. Такі впорядковані металеві кристали поводяться як постійні магніти (якщо вони однодоменні).

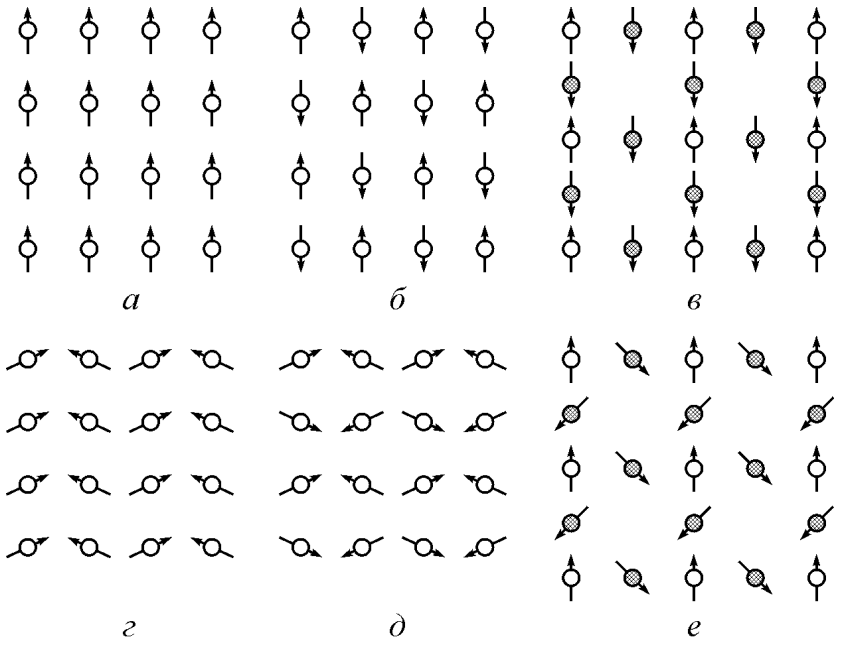


Рис. 5.17. Різні типи впорядкованих магнітних структур (пояснення приведені в тексті)

Найпростішу впорядковану ***антиферомагнітну*** структуру, також колінеарну, але магнітні моменти в якій напрямлені зустрічно і взаємно компенсуються, показано на рис. 5.17, *б*. Вісь, по якій напрямлені ці моменти, називається віссю *антиферомагнетизму.*

Кристалографічно всі атоми, що мають однаковий напрямок магнітних моментів у структурі, можна об’єднати у *магнітні підрешітки.* У показаному на рис. 5.17, *б* випадку всі атоми, магнітні моменти яких напрямлені «вгору», утворюють одну підрешітки, а атоми з протилежним напрямком магнітних моментів – іншу підрешітку. Ці дві підрешітки утворюються атомами, що перебувають в *еквівалентних позиціях* (дві еквівалентні магнітні підрешітки).

У загальному випадку магнітна структура може містити декілька підрешіток, утворених атомами в кристалографічно нееквівалентних позиціях. Магнітна підрешітка – сукупність усіх атомних магнітних моментів, що можна отримати за допомогою рівнобіжних перенесень (трансляцій) на відстані, кратній періоду елементарної комірки. Типовими представниками кристалів з антиферомагнітною структурою є оксиди перехідних металів Mn, Ni, Co, Fe, а також багато їхніх фторидів, хлоридів, сульфідів, селенідів й ін.

У ***ферімагнітній*** колінеарній структурі (рис. 5.17, *в)* сусідні атоми також

мають антипаралельну орієнтацію, але сумарний магнітний момент елементарного осередку кристала відмінний від нуля. Така структура має спонтанну намагніченість, оскільки магнітні моменти іонів різних підрешіток виявляються нескомпенсованими.

Неповна компенсація може бути зумовлена декількома причинами. По-перше, на елементарну магнітну комірку може припадати різна кількість іонів, що належать до двох підрешіток (величини магнітних моментів іонів у цьому разі можуть бути однаковими). По-друге, магнітні моменти іонів для двох різних підрешіток можуть відрізнятися за величиною. Найчастіше реалізуються обидві причини, як це показано на рис. 5.17, *в.* Феримагнетизм часто називають *нескомпенсованим антиферомагнетизмом,* що краще відображає природу явища.

Наведені типи магнітних структур належать до *колінеарних* магнітних структур. Існують також різні типи *неколінеарних* магнітних структур, деякі з яких показано на рис. 5.17. *Слабконеколінеарна* магнітна структура (рис. 5.17, *г)*, властива *слабким феромагнетикам* і характеризується наявністю невеликого результуючого магнітного моменту (на рис. 5.17, *г* він напрямлений вгору). Це зумовлює незначне «скошування» напрямків антиферомагнітного упорядкування магнітних моментів підрешіток. До слабких феромагнетиків належать кристали α-Fe_2O_3 (гематит), $FeBO_3$, FeF_3, карбонати $MnCO_3$, $CoCO_3$, $NiCO_3$, а також ортоферити $RFeO_3$ та ортохромити $RCrO_3$ (R – іон рідкісноземельного елемента).

Можлива також і *слабконеколінеарна антиферомагнітна структура* (рис. 5.17, *д)*, що не має результуючого моменту. До *сильнонеколінеарних* магнітних структур належить показана на рис. 5.17, *е* трикутна (кутова) структура. У цьому випадку магнітна підрешітка, утворена зачорненими атомами, розбивається на дві підрешітки, магнітні моменти яких напрямлені під кутом один до одного й у результаті створюють момент, антипаралельний моменту третьої підрешітки. Це – окремий випадок феримагнітних структур. Відомі й більш складні випадки «гвинтового» та «гелікоїдального» магнітного упорядкування, що тут не розглядаються.

Фізична природа феромагнетизму. Необхідно розглянути причини того, що у деяких матеріалах (феромагнетиках) за порівняно невисоких температур магнітні моменти окремих атомів упорядковуються, а в деяких матеріалах (парамагнетиках) – ні. Коли постійний магніт поміщено у постійне магнітне поле, то магнітний момент цього магніту прагне зайняти положення *у напрямку поля*. У кристалі кожен іон, що має магнітний момент (до них належать

здебільшого кристали, що містять *d*- і *f*-метали), створює навколо себе магнітне поле. Якщо магнітний момент іона досить великий, то й створюване ним постійне магнітне поле може *змусити* магнітні моменти найближчих сусідніх моментів зорієнтуватися паралельно, як і він сам. Це може відбуватися в тому випадку, коли енергія взаємодії магнітних моментів атомів більша від енергії теплових коливань (k_BT) кристалічної ґратки. Взаємодія між магнітними моментами іонів може бути двох типів: обмінною і дипольною. Обмінна взаємодія є чисто квантовим ефектом і зазвичай сильніша за дипольну. Основні феромагнетики наведено в табл. 5.3.

Носіями феромагнетизму є нескомпенсовані *спіни* електронів, пов'язані з *орбітальними моментами* електронів в атомах або іонах кристалічної решітки. В обох випадках електрони мають і магнітний, і механічний моменти. Тому в процесі намагнічування феромагнетик здобуває як магнітний момент *M,* що складається з упорядкованих магнітних моментів електронів, так і відповідний механічний момент *P*. Їх відношення *M/P* дорівнює $-q\mu/2m$, якщо намагнічування зумовлюють орбітальні магнітні моменти атомів, і $-q\mu/m$ – якщо спінові магнітні моменти.

Таблиця 5.3

Температура Кюрі T_K та магнітна індукція насичення B_S за температури 293 К деяких феромагнетиків

Речовина	T_K**, К**	$4\pi B_S$**, Гс**
Fe	1043	21580
Co	1604	17900
Ni	631	6084
Gd	293	–
Dy	87	–
CrTe	339	3100
FeCo	1243	24000
MnBi	633	7800
NiMn	733	9000
EuO	97	–
$EuH_{1,86}$	24	–
MnAs	318	8400
MnB	533	1850
$GdFe_2$	803	5000

Ряд експериментів свідчать на користь таких припущень:

1. Магнітомеханічний ефект – поява механічного моменту від намагнічування – був досліджений уперше Ейнштейном і де Гаазом. Залізний стрижень підвішували на пружній нитці всередині соленоїда; у міру намагнічування стрижень повертався і закручував нитку. У разі зміни напрямку поля, що намагнічує стрижень, змінювався і напрямок його обертання. З цього експерименту було визначено *гіромагнітне відношення* $M/P = -q\mu/m$, звідки випливає, що цей ефект зумовлено спінами електронів.

2. В оберненому експерименті спостерігалося намагнічування залізного стрижня у разі швидкого його обертання. Таке намагнічування спричиняється прагненням електронів (своєрідних «вовчків», що мають момент кількості руху) розміщуватися в напрямку осі обертання стрижня. У такому експерименті разом з механічними моментами орієнтуються і магнітні моменти електронів. Це також указує на істотну перевагу спінового магнетизму.

3. У ще одному досліді попередньо намагнічений стрижень піддавався швидкому нагріванню вище температури точки Кюрі. У результаті раніше орієнтовані «електронні вовчки» набували хаотичного напрямку, і тому в разі розмагнічування стрижень набував обертального імпульсу, який можна було безпосередньо виміряти з експерименту. І в цьому випадку гіромагнітне відношення свідчило про те, що феромагнетизм зумовлений не орбітальним, а спіновим моментом електронів.

Проте розрахунки показують, що *тільки магнітна взаємодія спінів не здатна забезпечити їх рівнобіжну орієнтацію*, характерну для феромагнетиків за температури, нижчої від точки Кюрі. Доводиться припустити (Вейсс), що стійку орієнтацію спінів зумовлює *молекулярне поле*, що має немагнітну природу. Я.М. Френкелем було показано, що сили, які змушують магнітні моменти атомів певним чином орієнтуватися один відносно одного, мають *електростатичну природу*. Вони виникають у результаті ***обмінної взаємодії*** *електронів внутрішніх недобудованих оболонок атомів*.

Обмінна взаємодія розглядається в квантовій механіці вже під час побудови теорії молекули водню. У разі малих частинок, що мають магнітний момент (таких, наприклад, як електрони), накладання магнітного поля приводить до того, що проекція вектора спіну на напрямок магнітного поля може набувати лише двох значень: $\pm 1/2\mu_B$, де μ_B – одиничний магнітний момент, названий магнетоном Бора. Для двохелектронної системи неможливо вказати, який із двох електронів у якому стані перебуває. Однак за принципом заборони Паулі два електрони не можуть міститися на одному енергетичному рівні і мати однакові спінові квантові числа. У квантовій механіці це враховують за допомогою

введення вимоги *антисиметричності* хвильової функції, тобто коли два електрони міняються місцями, то їх хвильова функція має змінити знак.

Обмінна взаємодія є електростатичною, але це не проста (кулонівська), а *квантова взаємодія*. У механізмі обмінної взаємодії електронів важлива роль приділяється напрямку спінів сусідніх атомів. *Обмінною* таку взаємодію назвали тому, що в процесі цієї взаємодії електрони сусідніх магнітних атомів немовби міняються своїми місцями. Результатом обмінної взаємодії електронів є те, що спінові моменти електронів установлюються паралельно один одному, тому й виникає *спонтанна намагніченість* (без участі зовнішнього поля *H*).

Оскільки спіновий і орбітальний моменти електронів взаємозалежні, то можна стверджувати, що спонтанна намагніченість створюється впорядкуванням магнітних моментів атомів. Під час нагрівання до температури Кюрі тепловий рух руйнує упорядковане розміщення моментів атомів, створене обмінною взаємодією. Звідси випливає, що чим більша обмінна взаємодія у феромагнетику, тим вищою має бути його температура Кюрі, за якої руйнується магнітний порядок.

Заповнення рівнів електронами у феромагнетику схематично показано на рис. 5.18. Стани електронів на рис. 5.18, *а* розподіляють *відповідно до напрямку спінів*. Обмінна сила, що виникає через магнітний зв'язок, змінює енергетичні стани. При цьому стани з несприятливо орієнтованими спінами переходять на вищі енергетичні рівні, а стани зі сприятливо орієнтованими спінами опускаються до більш низьких рівнів (рис. 5.18, *б)*.

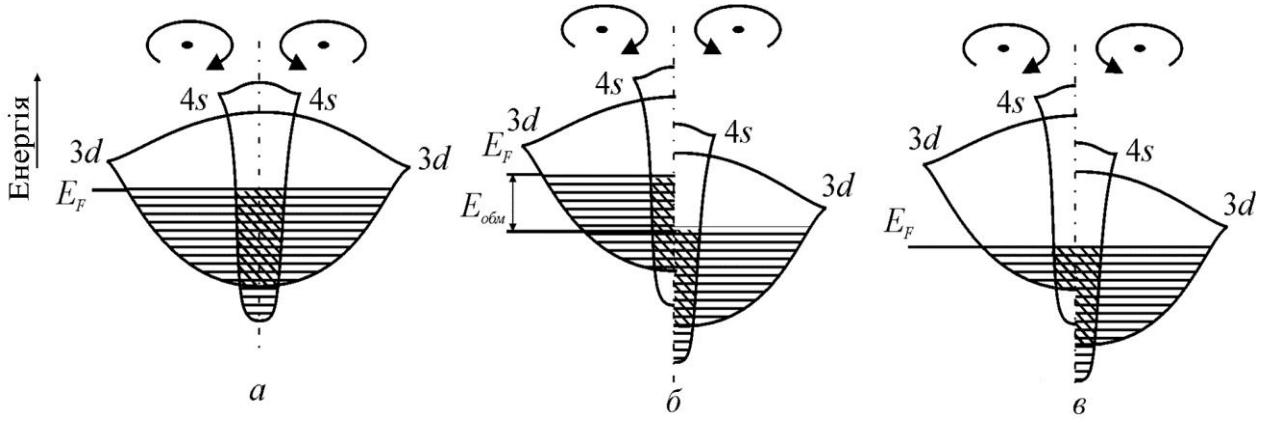


Рис. 5.18. Обмінна енергія $E_{обм}$: *а* – густина 3*d*- і 4*s*-станів за двома напрямками спінів; *б* – зміна густини станів у магнітному полі; *в* – вирівнювання енергії Фермі

Ця різниця енергій і називається обмінною енергією. Спіни деяких електронів змінюються на протилежні, що дозволяє таким електронам перейти в стани з меншою енергією. Тому виявляється нескомпенсованість кількості

спінів (рис. 5.18, *в*). Для металевого заліза ця нескомпенсованість досягає 2,1 електрона на атом.

В обмінний інтеграл входять як додатні, так і від'ємні члени, тому його знак може бути як додатним, так і від'ємним. Цей знак визначає, яка саме орієнтація спінів електронів, що беруть участь в обмінному зв'язку, є енергетично вигідною: *паралельна* (що відповідає феромагнетизму) чи *антипаралельна* (що відповідає антиферомагнетизму). Таким чином, обмінна взаємодія характеризує різницю кулонівської енергії між випадками паралельних і антипаралельних спінів. Для феромагнетиків і антиферомагнетиків обмінний інтеграл має протилежний знак. Оскільки обмінна взаємодія спостерігається тільки для тих орбіталей, які перекриваються, то випливає, що ця взаємодія є *близькодійною* –переважно між найближчими орбіталями. Навпаки, взаємодія спінів – власних магнітних диполів, що відбувається у решітках магнітних іонів, – є *далекодійною* і називається *диполь-дипольною.*

Таким чином, основними магнітними взаємодіями є обмінна – близькодійна, а також диполь-дипольна – далекодійна.

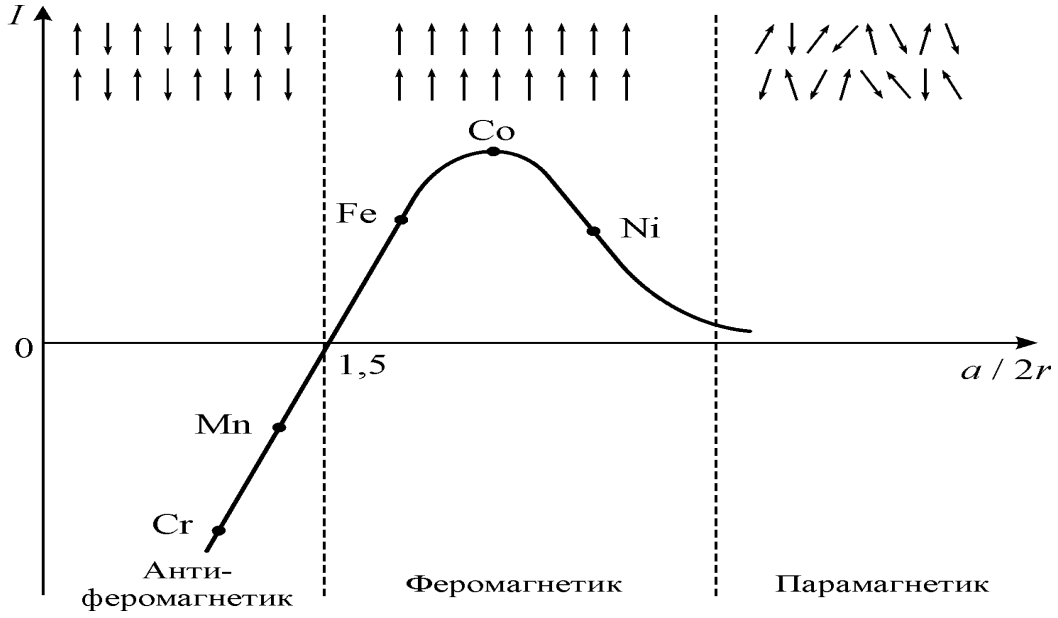


Рис. 5.19. Розрахункові дані для обмінного інтеграла для феромагнетиків групи заліза.

Результати розрахунку обмінного інтеграла залежно від відношення постійної кристалічної решітки *a* до радіуса *d*-оболонки для різних металів групи заліза показано на рис. 5.19. Видно, що саме для феромагнітних металів – заліза, кобальту і нікелю – цей інтеграл додатний, тобто паралельне розміщення спінів у сусідніх атомах виявляється енергетично вигідним.

Значення обмінного інтеграла впливає на температуру Кюрі, тобто чим більша обмінна енергія, тим сильніше впорядкована структура спінів може опиратися розорієнтуючій дії теплових фононів з енергією k_BT. Справді, найбільше значення обмінного інтеграла спостерігається для кобальту – його точка Кюрі становить близько 1400 К. Обмінний інтеграл менший для заліза ($T_К$ = 1040 К) і найменший для нікелю ($T_К$ = 509 К). Густина станів у незаповнених оболонках феромагнетиків має бути досить великою для того, щоб збільшення кінетичної енергії (у разі зайняття електронами більш високих вакантних рівнів) не перевищувало виграшу за рахунок обмінної енергії.

Цікаво відзначити, що марганець (так само, як і інші елементи групи *d*-металів, у яких відношення $a/r < 1{,}5$) не є феромагнітним, але за значенням обмінного інтеграла близький до заліза (рис. 5.19). Тому, якщо сталу *a* кристалічної решітки марганцю злегка збільшити так, щоб відношення *a/d* виявилося більшим за 1,5, то можна очікувати, що *марганець стане феромагнетиком*. Експеримент це підтверджує. Так, уведення в марганець невеликих кількостей азоту, що зумовлює збільшення параметра його кристалічної ґратки, дійсно приводить до виникнення у Mn феромагнетизму. Феромагнітними можуть бути також *сплави з марганцем*, у яких жодна з компонентів у чистому вигляді не є феромагнітною. Наприклад, це сплав Mn–Си–А1, а також сполуки MnSb, MnBi і деякі інші, у яких атоми марганцю містяться на відстанях, більших, ніж атоми кристалічної решітки чистого марганцю.

Як видно, для виникнення феромагнетизму потрібний якийсь «оптимум» міжатомної відстані в кристалічній решітці. Якщо атоми надмірно зближаються (Ti і Cr), то відбувається значне розосередження енергетичної смуги електронів і швидке зростання кінетичної енергії. Якщо ж атоми розміщено надто далеко, то обмінна взаємодія виявляється недостатньою. Взаємодія самих тільки спінів (тобто диполь-дипольна взаємодія) недостатньо велика для утворення феромагнетизму.

Таким чином, наявність в атомах внутрішніх недобудованих електронних оболонок і додатний знак обмінного інтеграла, що зумовлює рівнобіжну орієнтацію спінів, є тими необхідними і достатніми умовами, за яких виникає феромагнетизм.

Температурні характеристики феромагнетиків. Намагніченість *J* (густина магнітного моменту *M*) об’ємного зразка визначається як повний магнітний момент одиниці об’єму, індукований зовнішнім полем *H* (у якому виконується вимірювання). Магнітний «відгук» кристала на прикладене поле *H* характеризується магнітною сприйнятливістю æ, оскільки $J = \mu_0 æ H$. У

феромагнітних матеріалах æ >> 1 і тому це значення дорівнює магнітній проникності, що випливає зі співвідношення $B = \mu_0 \mu H$.

Таким чином, у феромагнетиках æ ≈ μ, а $B \approx J$.

Температурна залежність магнітної сприйнятливості. У міру охолодження від високих температур (тобто охолодження з неупорядкованої парамагнітної фази) магнітна проникність (і магнітна сприйнятливість) феромагнетиків зростає і досягає максимуму за температури Кюрі $T_К$ (рис. 5.20). У парамагнітній фазі, віддаленій від точки переходу у феромагнітну фазу, виконується закон Кюрі–Вейса: $æ \approx \mu = C(T - \theta)$, де C – постійна Кюрі–Вейсса і θ – температура Кюрі–Вейса (остання трохи відрізняється від температури фазового перетворення – температури Кюрі $T_К$).

Як видно із залежності *оберненої сприйнятливості*, поблизу фазового переходу критичне збільшення æ(T) трохи сповільнюється, і тому $\theta \neq T_К$. Як тільки кристал стає феромагнітним, то в ньому виникає спонтанне внутрішнє поле, тому вимірювана в слабкому магнітному полі величина æ ≈ μ швидко зменшується зі зниженням температури і утворює різкий максимум, якщо $T = T_К$. Однак у сильному магнітному полі величина æ ≈ μ продовжує збільшуватися і зі зниженням температури; тому гострий температурний максимум æ ≈ μ у сильному магнітному полі не спостерігається.

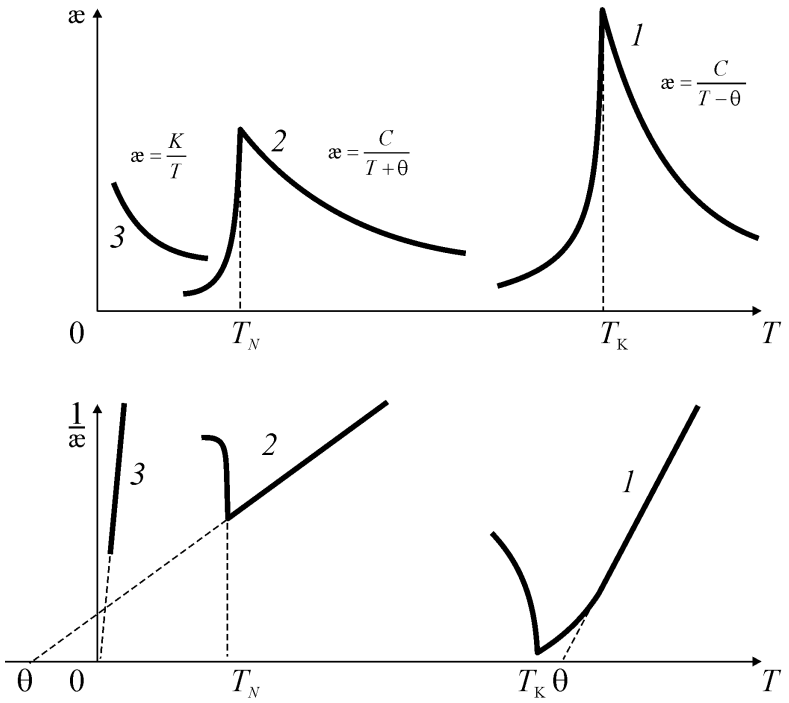


Рис. 5.20. Температурна залежність магнітної сприйнятливості та оберненої сприйнятливості для різних магнітних матеріалів (θ – температура Кюрі-Вейсса, $T_К$ – температура Кюрі, T_N – температура Неєля); *1* – феромагнетик,; *2* – антиферомагнетик; *3* – парамагнетик

Температурна залежність спонтанної намагніченості. Намагніченість, що виникає в точці Кюрі, називають спонтанною (мимовільною) $J_{сп} \approx B_{сп}$. Залежність максимальної намагніченості заліза, нікелю і кобальту від температури показано на рис. 5.21. По осі ординат відкладено у відносних координатах значення намагнічування. Залежність її від температури зображено однією і тією ж кривою для всіх феромагнетиків. З підвищенням температури намагніченість зменшується і в точці Кюрі дорівнює нулю.

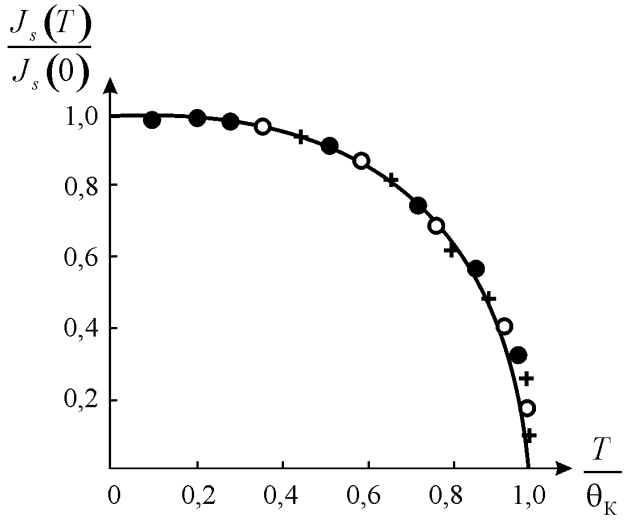


Рис..5.21. Температурна залежність спонтанної намагніченості для різних магнітних матеріалів: ● – залізо, ○ – нікель, + – кобальт

Температуру, за якої відбувається фазовий перехід з магнітно-впорядкованого стану в невпорядкований парамагнітний стан, називають *феромагнітною точкою Кюрі,* $T_К$**.** Вище від температури $T_К$ речовина перестає бути феромагнетиком (стає парамагнетиком) і поводиться так само, як і багато інших парамагнітних твердих тіл. З її охолодженням до температури нижче від критичної спонтанна намагніченість виникає знову, і така залежність $\boldsymbol{J}_{сп}(T)$ спостерігається в зворотному напрямку. Інакше кажучи, спонтанна намагніченість речовини знижується з підвищенням температури і зникає у разі критичної точки.

Для кожного феромагнетику існує своя точка Кюрі, за якої він втрачає свої феромагнітні властивості. Для заліза точка Кюрі $T_К$ = 770 ° С, для нікелю $T_К$ = 360 ° С, для кобальту $T_К$ = 1150 ° С і для гадолінію $T_К$ = 290 ° С, а для диспрозію $T_К$ = - 160 ° С (зазначимо, що всі згадані феромагнетики належать до *d*- або *f*-металів).

Від значення намагніченості насичення залежать фундаментальні властивості феромагнетику. Оскільки це значення відповідає спонтанній намагніченості всередині самих доменів, то вона не залежить від способу

готування феромагнітного зразка, а є властивістю, характерною для певної речовини. Залежність $J_{сп}(T)$ допомагає зрозуміти природу цієї величини.

Як видно з рис. 5.21, у процесі нагрівання феромагнетику спонтанна намагніченість спадає до нуля досить круто. Цю особливість температурної залежності спонтанної намагніченості пояснив Вейсс: існує *внутрішнє* (*молекулярне*) поле, створюване самим феромагнетиком, що прагне установити всі елементарні магнітики вздовж одного напрямку. Це поле прямо пропорційне величині вже наявної намагніченості. Теплові коливання прагнуть руйнувати впорядкування елементарних магнітиків тим інтенсивніше, чим вища температура. Порушення впорядкування означає зменшення спонтанної намагніченості, але тоді зменшується і саме поле, що впорядковує диполі. Таким чином, спостерігається своєрідний «позитивний зворотний зв'язок»: прагнення намагніченості до нуля в міру підвищення температури дедалі більше зростає в міру зменшення намагніченості. Навпаки, зі зниженням температури намагніченість зростає тим швидше, ніж збільшується її значення.

Для пояснення *внутрішнього* (або *молекулярного)* поля Вейсса виявилося недостатнім враховувати тільки ті магнітні сили, що діють між елементарними диполями. Можна показати, що взаємодіючі елементарні магнітики дійсно прагнуть до рівнобіжного розташування. Однак, як показують розрахунки, одні тільки магнітні сили між спінами не можуть відігравати роль внутрішніх сил відповідно до теорії Вейсса, оскільки ці сили приблизно на три порядки менші, ніж це потрібно для подолання дії теплового разупорядкування. Належить враховувати *електричні сили*, що діють між електронами, тобто *обмінну взаємодію*.

Теплоємність феромагнетиків. Температурне поводження спонтанної намагніченості нагадує процес плавлення. Коли тверда речовина плавиться, то характерна для кристалічного стану впорядкованість розміщення атомів раптово зникає і кристал переходить у рідкий (невпорядкований) стан. Річ у тім, що інтенсивність теплових коливань атомів стає досить великою, щоб перебороти сили, які прагнуть утримати атоми в упорядкованому стані. Подолання сил зв'язку між атомами за температури плавлення призводить до великої аномалії теплоємності в точці плавлення.

Як відомо, нагрівання звичайного твердого тіла неухильно підвищує його температуру доти, доки не буде досягнуто точки плавлення. Потім, поки тверде тіло плавиться, необхідно *ввести достатню кількість тепла* для цілковитого розплавлення. Тільки після цього температура розплаву почне підвищуватися далі. Інакше кажучи, теоретично у точці плавлення теплоємність «нескінченно»

велика, оскільки *введення тепла не змінює температури речовини* (реально це зводиться до дуже великого максимуму теплоємності за температури плавлення).

Аналогія між критичною температурою зникнення спонтанної намагніченості (феромагнетизму) і критичною температурою плавлення кристала підтверджується температурною залежністю *теплоємності* феромагнетику. Теплоємність феромагнетику виявляє подібне поводження до плавлення, а саме: спостерігається різкий максимум за температури, що дорівнює критичній. Теплоємність за температури T_K усе ж не стає «нескінченною»: температура речовини не залишається сталою у разі підведення тепла.

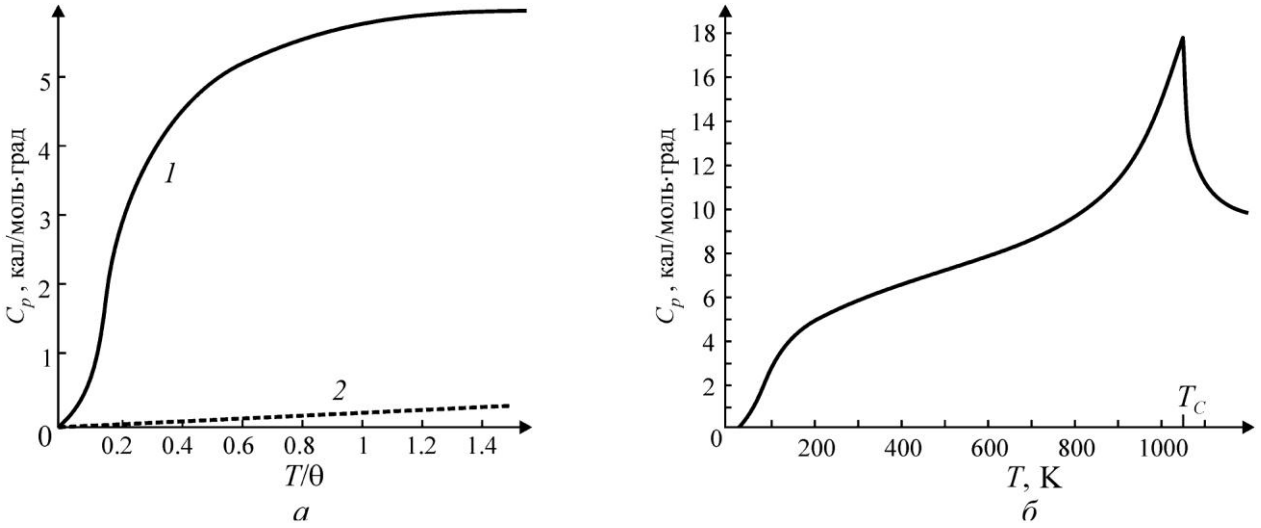


Рис. 5.22. Температурна залежність теплоємності кристалічної гратки та електронної теплоємності металів: *а* – звичайний немагнітний метал; *б* – феромагнетик (залізо)

Залежність теплоємності від температури для типового феромагнітного твердого тіла зображено на рис. 5.22 порівняно з теплоємністю неферомагнітного металу. У немагнітному металі (рис. 5.22, *а*) теплоємність кристалічної гратки за низьких температур змінюється відповідно до дебаївського закону $C \sim T^3$ (крива *1*), тоді як електронна частина теплоємності змінюється з температурою лінійно (крива *2*). У феромагнетику спостерігається гострий максимум теплоємності за температури Кюрі, зумовлений надлишковою енергією, необхідною для розупорядкування магнітних моментів, відповідальних за феромагнетизм, рис. 5.22, *б*. Більш того, у поводженні теплоємності феромагнетиків виявляється ще й інша значна аномалія – яскраво виражене відхилення залежності $C(T)$ від гладкої кривої з насиченням за високих температур, що спостерігається у немагнітних металах. Таким чином, феромагнетику властиве *спінове впорядкування*, для руйнування якого необхідно

додавати енергію у всьому інтервалі температур. Саме тому теплоємність феромагнетику, як видно з рис. 4.6, *б*, істотно підвищена. Особливо ефект підвищення теплоємності помітний в ділянці сильної зміни спонтанного намагнічування з температурою.

Пікову аномалію теплоємності в критичній точці спричиняє безпорядок у розміщенні елементарних магнітів, до якого призводить мала зміна температури. Для повного розупорядкування потрібна деяка кількість теплоти, якій потрібна теплова енергія для остаточного руйнування упорядкування атомів у твердому тілі, що плавиться.

Енергія намагнічування приблизно дорівнює тепловій енергії, необхідній для руйнування спонтанної намагніченості. Отже, для Fe, Co і Ni, у яких температура Кюрі порядку 1000 К, енергія намагнічування становить близько 0,1 еВ на атом, або 2000 кал/моль. Оскільки ця енергія передається кристалічній решітці у разі збільшення температури феромагнітного твердого тіла від абсолютного нуля, то теплоємність феромагнітних тіл стає більшою від теплоємності неферомагнітних твердих тіл. Внесок у теплоємність магнетиків роблять не тільки фонони, але й магнони (див. підрозд. 3.3). Тому теплоємність феромагнітних металів у широкому інтервалі температур істотно перевищує теплоємність звичайних металів. Особливо помітний ефект підвищення теплоємності за температур, трохи нижчих від температури точки Кюрі, за яких намагніченість зменшується найшвидше. Звідси також випливає, що теплоємність за температури $T \approx T_K$ повинна мати максимум.

Доменна структура феромагнетиків. Магнітний момент об'ємних феромагнітних матеріалів за температури, нижчої від точки Кюрі, значно менший, ніж його теоретична межа, яку визначають для того випадку, коли всі атомні моменти напрямлені однаково. Це пояснюється утворенням *доменів*. Доменами називають ділянки, у яких усі магнітні моменти атомів напрямлені однаково, тому в межах одного домену намагніченість досягає насичення, тобто набуває максимально можливого значення. Однак у різних доменах у магнітному кристалі (або полікристалі) вектори намагніченості не паралельні один одному. Таким чином, повна намагніченість усього феромагнітного зразка менша, ніж у разі повного впорядкування орієнтації всіх атомних магнітних моментів.

Приклади доменної структури показано на рис. 5.23. Така структура формується у феромагнетику завдяки тому, що вона сприяє *зменшенню магнітної енергії* зразка у процесі формування доменів. Припустімо, що

феромагнітний кристал складається усього з одного домену, тобто під впливом обмінних сил спіни усіх електронів недобудованих оболонок атомів вишикувалися паралельно один одному, як показано на рис. 5.23, *а* (зверху). Унаслідок цього кристал створює в навколишньому просторі магнітне поле. Але такий стан не є стійким, оскільки йому відповідає максимум енергії магнітної взаємодії.

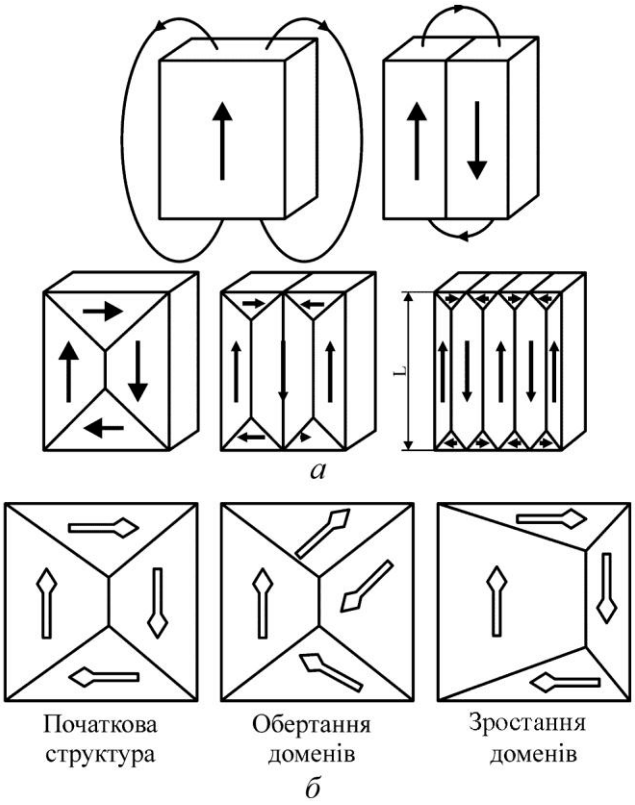


Рис. 5.23. Приклади доменної структури феромагнетиків (*а*), зміни доменної структури зсувом стінок доменів і зростання доменів під дією магнітного поля (*б*)

Більш стійким буде такий стан, у якому магнітні поля дотичних ділянок стуляються, тобто стан, у якому сусідні ділянки кристала намагнічені протилежно один одному (на рис. 5.23 зверху показано два сусідні домени). Подальше розбиття кристала на домени ще більше знижує енергію намагніченого кристала, але до певної межі. Річ у тім, що стінка між доменами зумовлює напруження в кристалі. Такі перехідні прошарки між доменами названо *«стінками Блоха»* (рис. 5.24). Це перехідний прошарок, що розділяє два домени, намагнічені в різних напрямках.

Уявлення про стінку Блоха пов’язано з тим, що зміна напрямку спінів у разі переходу від одного домену до іншого, що має інший напрямок намагніченості, не може відбуватися стрибком на якійсь атомній площинці. Зміна напрямку відбувається тільки *поступово* і захоплює багато атомних

площинок. Поступовість цього переходу зумовлюється тим, що для повної зміни напрямку спінів обмінна енергія буде меншою, коли зміна розподілена по багатьох спінах, ніж коли ця зміна відбувається стрибком.

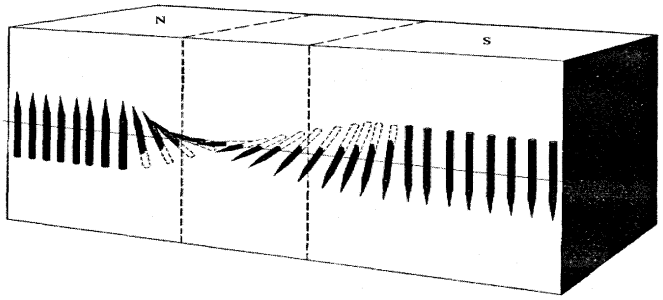


Рис. 5.24. Структура перехідного шару між доменами («стінка Блоха»)

У залізі товщина перехідного шару – доменної стінки – дорівнює приблизно 300 сталих решітки (близько 1000 А). Результуючий розмір домену залежить від багатьох причин, але зазвичай розмір домену не перевищує декількох мікрометрів.

Таким чином, без впливу зовнішнього поля кристал феромагнетику має складатися з численних окремих дрібних ділянок, намагнічених до насичення – доменів. Домени відділені один від одного прошарками – доменними стінками, – у яких спіни переходять від орієнтації, властивої одному домену, до орієнтації, властивої сусідньому домену.

Крива намагнічування феромагнетиків. Спонтанне намагнічування є анізотропним і тому здійснюється передусім у напрямках «легкого намагнічування». Без дії зовнішнього поля домени орієнтуються один відносно одного так, що сумарний магнітний момент феромагнетику в цілому дорівнює нулю, оскільки це відповідає мінімуму вільної енергії системи. Зі збільшенням поля *H* феромагнетик намагнічується, здобуваючи відмінний від нуля магнітний момент. За характером фізичних явищ, що спостерігаються у феромагнетику, процес намагнічування можна поділити на три стадії.

1. *Процес зсуву доменних меж.* Помістимо кристал, показаний на рис. 5.23, *б,* у магнітне поле ***H.*** Орієнтація вектора намагніченості різних доменів відносно ***H*** не однакова. У разі підсилення ***H*** енергетично вигідним буде зростання найбільш сприятливо орієнтованого домену за рахунок інших доменів. Це зростання відбувається через зсув меж доменів. Тому першу стадію намагнічування названо *процесом зсуву.* Зсув доменних меж відбувається доти, доки сприятливо орієнтований домен не поширився на весь кристал.

Криву намагнічування монокристала показано на рис. 5.25. Процес зсуву

зображено на цій кривій ділянкою «*a*». За невеликих значень ***H*** намагнічування відбувається плавно, але у зворотному напрямку (у разі сильних полів) процес проходить стрибкоподібно, зумовлюючи ефект Баркгаузена – стрибки доменних стінок супроводжуються шумами.

2. *Процес обертання.* Із подальшим збільшенням поля ***H*** спонтанна намагніченість $\boldsymbol{B}_{\text{сп}}$ починає змінюватись у напрямку поля. Процес намагнічування тут перебігає значно повільніше, ніж на першій стадії, і завершується тоді, коли вектор $\boldsymbol{B}_{\text{сп}}$ розміститься уздовж ***H.*** Намагніченість досягає технічного насичення (рис. 5.25, ділянка «*b*»).

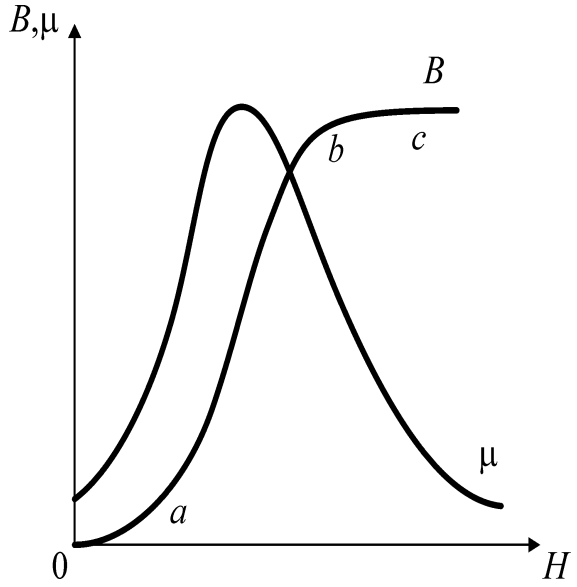


Рис. 5.25. Залежність магнітної індукції *B* та магнітної проникності μ від напруженості магнітного поля

3. *Парапроцес.* По досягненні технічного насичення зростання намагніченості зі збільшенням ***H*** хоча і різко зменшується, але зовсім не припиняється. Пояснюється це тим, що за температури, відмінної від абсолютного нуля, ще не всі спіни спонтанно намагнічених ділянок зорієнтувалися паралельно один одному. Внаслідок теплового руху атомів частина спінів має розупорядковану орієнтацію. Підвищення сильного магнітного поля може викликати переорієнтацію цих спінів. Намагнічування, що відповідає парапроцесу, полягає саме в такій переорієнтації спінів (рис. 5.25, ділянка «*c*»).

Зі співвідношення $B = \mu_0 \mu H$ випливає, що магнітна проникність у разі намагнічування змінюється залежно від напруженості поля *H*: $\mu \sim dB/dH$. На ділянці різкого зростання магнітної індукції *B* зі збільшенням *H* величина μ досягає максимуму (рис. 5.25). Коли ж темп підвищення *B*(*H*) знижується, то й значення μ спадає в міру зростання *H*. Для різних

феромагнітних матеріалів початкове значення $\mu = 10^2 - 10^3$, а у максимумі магнітна проникність досягає значень $\mu = 10^4 \ldots 10^6$.

Магнітний гістерезис. Криву повного циклу перемагнічування феромагнетику показано на рис. 5.26. Під час перемагнічування (змінювання напрямку) магнітний момент M спочатку зростає до свого максимального значення – спонтанної намагніченості M_s, а зі зменшенням магнітного поля відстає від його зміни, тому, якщо $H = 0$, індукція дорівнює не нулю, а значенню M_r.

Явище відставання зміни магнітного моменту M від зміни полю H у разі перемагнічування називають *магнітним гістерезисом,* а намагніченість M_r – *залишковим магнетизмом.* Для зникнення залишкового магнетизму потрібне прикласти *зустрічне* поле H_c, що *розмагнічує* феромагнетик. Це поле називають *коерцитивною* (утримувальною*) силою.*

Замкнуту криву на рис. 5.26, що описує цикл перемагнічування, називають *петлею гістерезису.* Площа петлі пропорційна роботі перемагнічування одиниці об’єму феромагнетику. У процесі перемагнічування ця робота цілком переходить у теплоту і характеризує втрати на гістерезис. Тому в разі багаторазового перемагнічування феромагнетик нагрівається, і тим інтенсивніше, чим більша площа петлі гістерезису.

Залежно від форми і площі петлі гістерезису феромагнітні матеріали поділяють на «м’які» (низько коерцитивні) і «тверді» (високо коерцитивні).

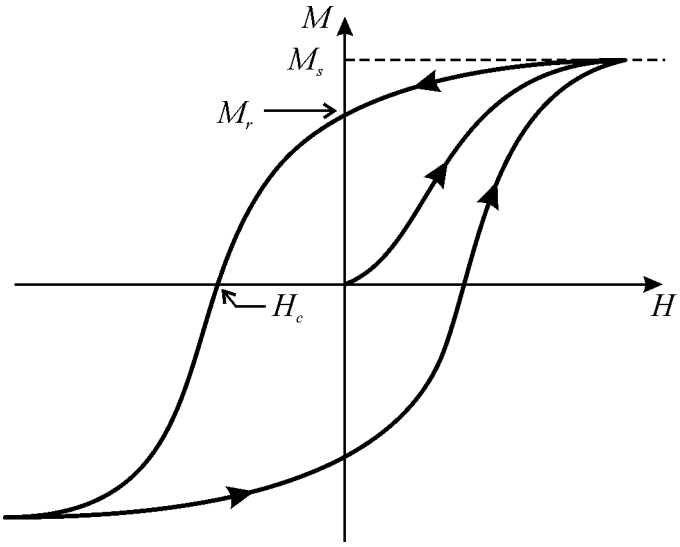


Рис. 5.26. Магнітний гістерезис

Різні застосування магнітних матеріалів потребують різних типів кривої намагнічування. На матеріали, що використовують у електричних

трансформаторах і електричних машинах, впливає швидкозмінне магнітне поле, тому їм доводиться перемагнічуватися багато разів за секунду. Це призводить до часткової втрати ефективності та до нагрівання матеріалу. Нагрівання є наслідком внутрішнього тертя, що виникає у разі безперервної переорієнтації магнітних доменів. (За підвищеної частоти матеріал нагрівається також і за рахунок струмів Фуко, що виникають у змінному полі через електропровідність феромагнетику.)

Втрати енергії в кожному циклі, що виділяється у вигляді тепла, пропорційні площі, яка обмежується петлею гістерезису. Для подібного використання потрібні матеріали з малою або близькою до нуля коерцитивною силою, що зменшує площу петлі. Такі матеріали називають *магнітом'якими*. Ці матеріали, застосовувані для виготовлення магнітоприводів електричних машин і інших приладів, мають *малу коерцитивну силу* і велику магнітну проникність. Значення магнітної проникності кращих залізо-нікелієвих сплавів типу «пермалой» досягає $\mu \sim 10^5$ і великої індукції у разі насичення ($B_{\text{залиш}} \sim 1$ Тл), причому їх коерцитивна (залишкова) сила $H_{\text{зал}}$ становить лише 0,3 А/м. Петля гістерезису в пермалої настільки вузька, що втрати на перемагнічування виявляються приблизно в 500 разів меншими, ніж «м'якого» магнітного заліза.

Постійні магніти, використовувані для створення великих постійних магнітних полів, повинні мати велику коерцитивну силу, тобто дуже широку петлю гістерезису. Їх не потрібно перемагнічувати – навпаки, вони мусять стійко утримувати намагнічений до максимуму стан. Такі матеріали називають *магнітотвердими*. Для них також потрібні великі значення намагніченості насичення. Прикладом є сплави Al–Ni–Fe, коерцитивне поле яких за індукції насичення за 1,5 Тл досягає близько10^5 А/м, якщо $B_{\text{залиш}} \sim 1{,}3$ Тл. У сплавах з церієм, самарієм та ітрієм коерцитивне поле постійних магнітів може досягати близько 10^6 А/м. У сплавах з рідкісноземельними металами досягаються дуже великі значення коерцитивних полів, наприклад, у сплаві SmCo $H_c = 2 \cdot 10^6$ А/м.

Анізотропія магнітних властивостей. Магнітні і, зокрема, феромагнітні явища в *монокристалах* анізотропні, хоча в звичайних *полікристалічних* матеріалах це явище залишається непомітним. Анізотропію намагнічування зумовлюють різні сили спін-орбітальної взаємодії в структурі, що й виявляється в монокристалах феромагнетиків. Унаслідок особливостей спін-орбітальної взаємодії електронів, уздовж яких намагнічування відбувається найбільш легко, магнітне насичення досягається вже за невисоких значень магнітного поля. Їх називають напрямками *легкого* намагнічування. Для кристалів заліза, наприклад, таким є напрямок [100] (рис. 4.11, *а*); в

напрямках [110] і [111] залізо намагнічується значно важче, і магнітне насичення досягається за значно вищих полів.

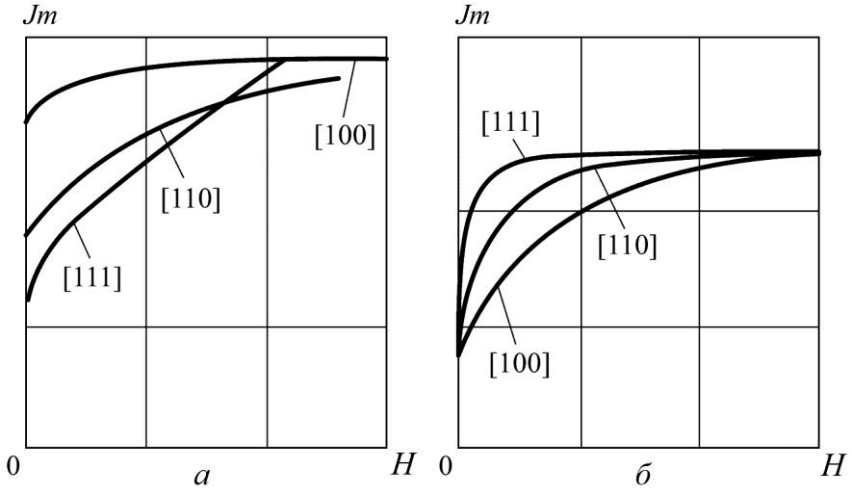


Рис. 5.27. Анізотропія намагнічування в кристалах заліза (*а*) і нікелю (*б)*

У кристалах нікелю, навпаки, напрямком легкого намагнічування є вісь [111], а напрямком важкого намагнічування – [100], як це показано на рис. 5.27, *б*. Таке істотне розходження в магнітній анізотропії в кристалах Fe і Ni призводить у сплаві Fe–Ni (пермалой) до *фрустрації* (невизначеності) *вибору легкої намагніченості* і в результаті – магнітом'якості цього сплаву.

Магнітострикція та термострикція. Намагнічування феромагнетиків супроводжується зміною їх розміру і форми. Це явище називають *магнітострикцією.* Причиною такого ефекту, який широко застосовують у техніці, є велика спін-орбітальна взаємодія у феромагнітних матеріалах. На рис. 5.28 схематично показано як поздовжню деформацію (розширення), так і поперечну деформацію (стискання) феромагнетику в магнітному полі.

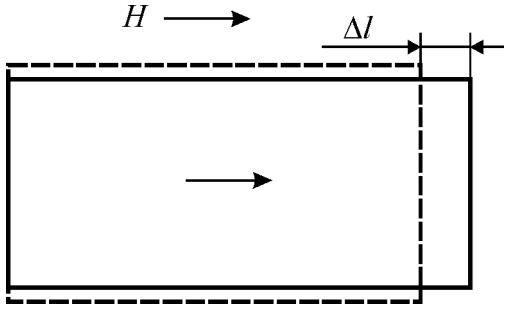


Рис. 5.28. Схема, що пояснює магнітострикційну деформацію

Стрижень довжиною l з полікристалічного феромагнетику, поміщений у магнітне поле, може як подовжуватися, так і коротшати на величину Δl, причому індукована магнітним полем H відносна деформація $x = \Delta l/l$ зазвичай пропорційна *квадрату* прикладеного магнітного поля: $x \sim H^{2.}$ Нікелевий

стрижень характеризується укороченням у напрямку прикладеного поля ($x \sim -4 \cdot 10^{-4}$); навпаки, залізо і сталь у слабких полях злегка подовжуються, але в більш сильних полях – коротшають; кобальт, навпаки, у слабких полях коротшає, а у сильних – подовжується.

Розроблено спеціальні феромагнітні сплави, магнітострикція яких велика. Ефект цей використовують у *магнітострикційних вібраторах,* що дозволяють продукувати ультразвукові коливання з частотою до декількох мегагерців. Такі вібратори застосовують, наприклад, в установках для ультразвукового оброблення твердих тіл і очищення їх від забруднень, а також в ехолотах, що призначені для вимірювання глибини водойм, і в багатьох інших установках та приладах, включаючи побутові.

Таким чином, магнітострикція супроводжує процес намагнічування феромагнетику – орієнтація магнітних моментів атомів під впливом поля H. Цей процес нагадує намагнічування парамагнетиків, тому його названо парапроцесом. Парапроцес особливо інтенсивний за температури точки Кюрі, де магнітострикція досягає найбільшого значення. У феромагнетиках, що характеризуються гексагональною структурою, наприклад, у рідкісноземельному металі гадолінії (Gd), парапроцес і магнітострикція анізотропні.

Таким чином, крім розглянутої обмінної магнітострикції, у кристалах феромагнетиків зі зростанням поля H виникає й анізотропна магнітострикція. Вона супроводжує процеси намагнічування в полях, більш слабких, ніж ті, у яких виявляється парапроцес. Анізотропія полягає в тому, що по різних осях кристала компоненти тензора відносної деформації x_{ij} мають різні значення і знак. Характерна ознака анізотропної магнітострикції змушує змінювати форму зразка (за надто малої зміни об’єму).

У теорії розглядаються два механізми анізотропної магнітострикції: магнітодипольний і однойонний. Магнітодипольний механізм дає змогу визначити магнітну взаємодію магнітних моментів атомів, розміщених у вузлах кристалічної ґратки, при цьому магнітні моменти уподібнюються до магнітних диполів (елементарних магнітиків). Магнітодипольні взаємодії в кристалах кубічної симетрії вздовж ребра й уздовж діагоналей куба будуть різними, а отже, і рівноважні відстані між магнітними атомами в цих напрямках – також різні; виходить, що значення магнітострикції будуть теж різними в цих напрямках. Однак цей механізм робить малий внесок в анізотропію магнітострикції феромагнетиків.

Як показали дослідження, визначальним для явища анізотропної магнітострикції є однойонний механізм – наявність у магнітному атомі або іоні

орбітального магнітного моменту. Відповідно до квантової теорії орбітальна електронна хмара набуває *несферичної* (анізотропної) конфігурації. Подібна анізотропна магнітострикція дуже велика в деяких рідкісноземельних металах, оскільки їхні іони мають великі орбітальні моменти.

Рідкісноземельний метал гадоліній не має орбітального моменту і його атомний момент містить тільки спінову складову. Унаслідок електронна хмара цього іона має сферичну форму, отже, тут не працює механізм одноіонної магнітострикції. У гадолінії (Gd) і його сполуках анізотропна магнітострикція зумовлена магнітодипольним механізмом.

Ситуація з анізотропною магнітострикцією в металах Fe, Ni, їх сплавах і багатьох феритах теж описується магнітодипольним механізмом. Намагнічування в них зумовлюють здебільшого спінові моменти і меншою мірою – орбітальні. Кристалічне поле цих магнетиків суттєво впливає на орбітальні моменти і вони немовби закріплюються в решітках і втрачають здатність обертатися в напрямку магнітного поля. Це явище називають «заморожуванням» орбітального моменту. Однак у деяких з цих сполук відбувається неповне «заморожування». Тому в сполуках (наприклад, феритах) виникає анізотропна магнітострикція одноіонної природи, але вона набагато менша, ніж у рідкісноземельних магнетиках.

Відповідно до принципу Ле Шательє – *протидії системи впливу зовнішніх факторів, що прагнуть змінити її стан* – механічна деформація феромагнетиків, що призводить до зміни їх форми і розміру, впливає на намагнічування. Таким чином, якщо під час намагнічування феромагнетик демонструє в деякому напрямку скорочення своїх розмірів, то додавання у цьому напрямку напруження стискання сприяє намагнічуванню цього тіла так само, як і додавання напруження розтягання утрудняє намагнічування. Така зміна магнітних властивостей феромагнітних матеріалів у разі їх деформації спостерігається експериментально і називається *магнітопружним ефектом.* Деякі феромагнітні матеріали настільки чутливі до внутрішніх напружень, які виникають унаслідок деформування феромагнетику, що цю їх властивість використовують для тензометричних вимірювань деформації і напруження.

Термострикція та інварний ефект. Під час теплового розширення феромагнетиків спостерігаються аномальні явища. Як відомо, термічне розширення твердих тіл у процесі нагрівання спричиняється ангармонічним характером коливань їх атомів або іонів біля своїх положень рівноваги. У слабких магнетиках (діамагнетиках і парамагнетиках) ангармонічність є

єдиною причиною зміни їх розміру під час нагрівання. Тому з підвищенням температури такі речовини завжди розширюються.

У феромагнетиках намагніченість істотно залежить від їх деформації. Зумовлена зміною обмінної взаємодії магнітострикція виявляється не тільки у разі прикладання магнітного поля H, але і внаслідок зміни температури феромагнетику (без впливу зовнішнього поля H). Ця теплова магнітострикція (іноді названа *термострикцією*) є спонтанною (оскільки виникає тоді, коли не діє поле H) і особливо велика в околі точки Кюрі, тобто у разі переходу в магнітно-впорядковану фазу. Ефект спонтанної магнітострикції деяких феромагнетиків впливає на теплове розширення, оскільки частково його компенсує. Річ у тім, що термострикція зазвичай має протилежний знак зі звичайним (ангармонічним) термічним розширенням, тому результуючий коефіцієнт термічного розширення феромагнітних матеріалів може бути як додатним, так і від'ємним, а також *мати нульове значення* у певному інтервалі температур.

До групи феромагнітних матеріалів, що мають від'ємний (феромагнітний) термічний коефіцієнт лінійного розширення α і майже нульовий коефіцієнт α, належать *інварні сплави*. (Явище компенсації коефіцієнта теплового розширення спонтанною магнітострикцією називають *інвар-ефектом*). Інварні метали (які не змінюють своїх розмірів під час нагрівання) вже давно застосовують у спеціальній і приладобудівній промисловості. Натепер є багато сплавів типу «інвар»; природа їх малого коефіцієнта теплового розширення – магнітна. Як приклад можна відзначити інвар Н-36 – сплав заліза і нікелю (36%), а також ковар – сплав заліза, нікелю (29%) і кобальту (17%) та ін. У них за різних сполучень компонентів значення α може бути різним. У гадолінії інвар-ефект анізотропний, тобто різний на різних осях гексагонального кристала, що відкриває додаткові можливості для технічного застосування.

Таким чином, у сплавах з феромагнетиками коефіцієнт термічного розширення стає «керованим», зокрема в разі потреби можна отримати $\alpha \approx 0$. Такі сплави широко застосовують у техніці – як в електроніці й приладобудуванні, так і в авіації та будівництві.

Магнітокалоричний ефект. Магнітокалоричний ефект полягає в зміні температури магнетику під час його адіабатичного намагнічування або розмагнічування. В умовах адіабатичності (коли не відбувається обміну тепловою енергією з навколишнім середовищем) магнетик не поглинає і не віддає теплоти ($dQ = 0$), і тому ентропія S магнетику не змінюється: $dS = dQ/T = 0$.

Для термодинамічного пояснення магнітокалоричного ефекту в умовах адіабатичності і за постійного тиску p ентропію розглядають як функцію температури T і напруженості зовнішнього магнітного поля H: $S = S(T,H)$. Охарактеризувати змінювання температури під час намагнічування можна за співвідношенням

$$\Delta T = -\left[\partial S/\partial H : \partial S/\partial T\right] \Delta H.$$

Це співвідношення дозволяє знайти залежність ∂T від ∂H, якщо розкрити значення частинних похідних, що входять до нього. Таким чином

$$\Delta T = -\left[\partial M/\partial T : C_{p,H}\right] \Delta H,$$

де $C_{p,H}$ – теплоємність магнетику за постійного тиску p і постійного магнітного поля H. Оскільки $C_{\mathbf{p,H}}/T > 0$, то зміна температури магнетику, тобто його охолодження ($\partial T < 0$) або нагрівання ($\partial T > 0$), залежить від знака похідної $\partial M/\partial T$ і зміни зовнішнього магнітного поля: коли $\partial H > 0$ спостерігається намагнічування, а у разі $\partial H < 0$ – розмагнічування.

Магнітокалоричний ефект, зумовлений збільшенням (або зменшенням) кількості однаково орієнтованих атомних магнітних моментів (спінових або орбітальних) у разі вмикання (або вимикання) магнітного поля, вивчають і застосовують давно. Магнітокалорічний ефект такого типу спостерігається в парамагнетиках. Ефект цей як адіабатичне розмагнічування *парамагнетиків* використовують для отримання *наднизьких температур*. За низьких температур теплоємність мала ($C_{p,H} \sim T^3$), тому й метод магнітного охолодження особливо ефективний, якщо вихідна температура вже досить низька.

За нормальних температур може набути широкого застосування інший магнітокалорічний ефект – в околі фазового переходу феромагнетиків (наприклад, у гадолінії такий перехід відбувається за температури 260 К). У феромагнетиках у разі їх намагнічування на стадії парапроцесу магнітне поле орієнтує у напрямку поля H ті атомні магнітні моменти, що залишилися ще не поверненими внаслідок дії теплового руху, який дезорієнтує спіни. Оскільки класичні феромагнетики (Fe, Co, Ni, Gd і їх сплави) мають негативну похідну $\partial M/\partial T < 0$, то у разі ввімкнення поля спостерігається нагрівання ($\partial T > 0$), але у разі вимкнення магнітного поля $\partial T < 0$ – магнітне ***охолодження*** (оскільки $\partial H < 0$). Зумовлений парапроцесом, особливо великих значень магнітокалорічний ефект досягає за температури поблизу точки Кюрі, де намагніченість M різко зменшується під час нагрівання магнетику, оскільки похідна $\partial M/\partial T$ дуже велика.

Таким чином, у феромагнетиках під час парапроцесу спостерігається не тільки додатний, але й *від'ємний магнітокалорічний ефект*. Цей ефект можна легко інтерпретувати у феромагнітних сполуках рідкісноземельних металів із залізом, де магнітну атомну структуру можна подати такою у вигляді двох магнітних підрешіток: підрешітки заліза (позначена як M_1) і підрешітки рідкісноземельних іонів (M_2). Магнітні моменти цих підрешіток антипаралельні. За температури $T_{ком}$ – магнітної компенсації підрешіток – намагніченість підрешітки заліза M_1 дорівнює намагніченості M_2 – підрешітки рідкісноземельних іонів. Якщо $T < T_{ком}$, то $M_2 > M_1$, а якщо $T > T_к$, то навпаки $M_2 < M_1$. Сумарний магнітокалоричний ефект виходить від'ємним.

Нещодавно був успішно продемонстрований магнітний холодильник, що працює за кімнатної температури, у якому використовується постійний магніт, а також матеріали типу гадолінію або різні сплави з рідкісноземельними елементами. Інтервалу робочих температур ефекту достатньо для застосування цього пристрою як домашнього холодильника, повітряного кондиціонера, а також пристрою для охолодження продуктів або електронної апаратури. В інтерметалевих сполуках на основі рідкісноземельних елементів і в системі силіцидів-германідів $Gd_5(Ge–Si)_4$ винайдений *гігантський* магнітокалоричний ефект. Ця обставина забезпечує перспективність застосування магнітокалоричного способу охолодження.

5.4. Антиферомагнетизм і феримагнетизм

Антиферомагнітна взаємодія. У разі від'ємного знака обмінного інтеграла більш вигідною є антипаралельна орієнтація спінів сусідніх вузлів решітки кристала. Розміщення спінів може бути впорядкованим, але спонтанна намагніченість не виникає, оскільки спінові магнітні моменти сусідніх вузлів решітки напрямлені антипаралельно і компенсують один одного (див. рис. 5.4, *в*). У такому кристалі немовби сполучені дві кристалічні ґратки, намагнічені протилежно. Основні антиферомагнетики наведено в табл. 5.4.

Структура з антипаралельним упорядкуванням спінів формується за температури, нижчої від деякої температури, названої *точкою Неєля* (T_N), як конкуренція з хаотичним розупорядкованим тепловим рухом. Якщо температура вища за цю температуру, то нескомпенсовані спіни в частково-заповнених *d*- і *f*-оболонках атомів перехідних металів розупорядковуються і за температури $T > T_N$ утворюють своєрідну парамагнітну систему з особливою температурною залежністю магнітної сприйнятливості: $æ = C(T + \theta)$, де C – стала Кюрі–Вейса. При цьому θ – температура, що на відміну від парамагнітної фази феромагнетиків міститься в нереальному від'ємному діапазоні температурної шкали Кельвіна (див. рис. 5.20, крива *2*).

Таблиця 5.4

Критична температура T_N деяких антиферомагнетиків

Речовина	T_N, K	Речовина	T_N, K
MnO	122	$KCoF_3$	125
FeO	198	MnF_2	67,34
CoO	291	FeF_2	78,4
NiO	600	CoF_2	37,7
$RbMnF_3$	54,5	$MnCl_2$	2
$KFeF_3$	115	VS	1040
$KMnF_3$	88,3	Cr	311

Температурна залежність магнітної сприйнятливості антиферомагнетиків указує на виникнення різкої анізотропії в магнітних властивостях за температури, що нижча від температури фазового переходу (рис. 5.29). Спонтанна антипаралельна орієнтація спінів електронів прилеглих атомів не тільки зменшує електронну електропровідність, але має різну протидію до впливу прикладеного ззовні вимірювального магнітного поля.

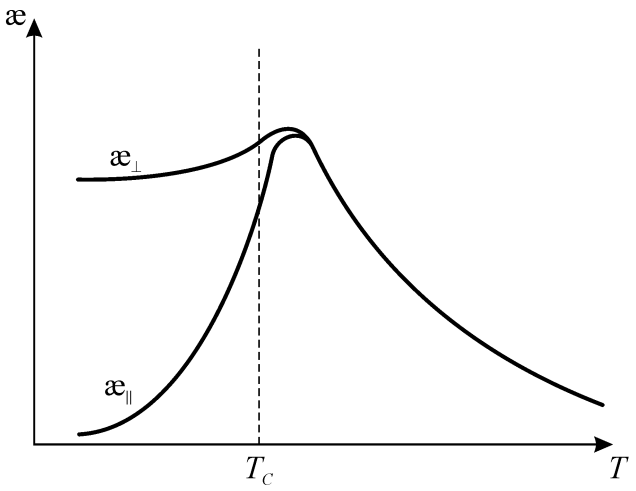


Рис.5.29. Характерна температурна залежність сприйнятливості антиферомагнетика поблизу критичної температури

Як приклади антиферомагнетиків можна навести деякі *d*- і *f*-метали (Cr, температура Неєля якого T_N = 310 K; Mn – температура T_N = 100 K; *D*y – T_N = 180 K) та їх численні сполуки. Антиферомагнітними бувають також і оксиди *d*- і *f*-металів: MnO (T_N = 120 K), FeO (T_N = 190 K), NiO (T_N = 650 K – що є найвищою температурою з відомих температур Неєля).

Примітною є та обставина, що в розупорядкованій (парамагнітній) фазі наведені сполуки зазвичай належать до *провідників,* оскільки в їх електронному спектрі немає забороненої зони (як у металах). Однак у міру зниження температури і переходу в антиферомагнітну фазу (у точці Неєля) в *електронному спектрі відкривається енергетична щілина*, оскільки сполуки стають нижче переходу Неєля напівпровідниками або діелектриками. Таким чином, в антиферомагнітних сполуках *d*- і *f*-металів відбувається фазовий перехід типу «діелектрик – метал».

Однак магнітна проникність μ антиферомагнетиків є малою – явно недостатньою для їх технічного застосування як магнітних матеріалів. Причиною малості μ є та обставина, що за низької температури (в антиферомагнітній фазі) магнітні моменти підрешіток *цілком компенсують один одного,* тому результуючий магнітний момент дорівнює нулю. При цьому антиферомагнітна сполука виявляє властивості напівпровідника або діелектрика – електропровідність у антиферомагнітній фазі в тисячі разів нижча, ніж у розупорядкованій фазі. У міру підвищення температури антипаралельне розміщення спінів порушується і намагніченість антиферомагнетику підвищується: збільшується величина μ і максимального значення досягає в точці Неєля, в якій упорядковане розміщення спінів цілком

втрачається й антиферомагнетик стає парамагнетиком. Одночасно валентні електрони, «зв'язані» раніше в антиферомагнітній (упорядкованій, низькотемпературній, діелектричній) фазі протилежною орієнтацією спінів, «звільняються», тому антиферомагнетик у разі переходу в неупорядковану (парамагнітну) фазу стає провідником.

Феримагнетизм. Крім цілком магнітно-скомпенсованих антиферомагнетиків є багато кристалів і полікристалів, у яких магнітні моменти підрешіток, хоча і напрямлені зустрічно один до одного, але істотно відрізняються за величиною (див. рис. 5.4, *г*). Складні структури зумовлено різною природою атомів, що утворюють їх, а також неоднаковою кількістю нескомпенсованих електронів в *d*- і *f*-оболонках. Такі магнетики мають властивості, подібні до феромагнітних матеріалів, оскільки у них можливе спонтанне намагнічування, оскільки різниця магнітних моментів підґраток відмінна від нуля. Подібні речовини називають феримагнетиками. Основні феримагнетики наведено в табл. 5.5.

У феримагнетиках магнітні моменти зазвичай напрямлені антипаралельно. Ця взаємодія є *непрямою* обмінною взаємодією, за якої не відбувається прямого перекриття хвильових функцій магнітних іонів. Перекриття хвильових функцій діамагнітних аніонів (наприклад, O^{-2}) із хвильовими функціями магнітних катіонів перехідних металів (наприклад, Fe^{+3}) уможливлює обмінну взаємодію через віртуальні збуджені стани (рис. 5.30).

Таблиця 5.5

Температура Кюрі T_K та магнітна індукція насичення B_S за температури 4 К деяких феримагнетиків

Сполука	T_K , К	$4\pi B_S$, Гс
Fe_3O_4 (магнетит)	858	6400
$CoFe_2O_4$	793	6000
$MgFe_2O_4$	713	1800
$CuFe_2O_4$	728	2000
$MnFe_2O_4$	573	7000
$Y_3Fe_5O_{12}$ (ЗІГ)	560	2470

В основному стані (рис. 5.30, *а*) 2*p*-оболонка іона кисню цілком заповнена і, незважаючи на перекриття хвильових функцій (*p*-орбіталей O^{-2} і *d*-орбіталей Fe^{+3}), обмінної взаємодії не відбувається. У збудженому стані (рис. 5.30, *б* один з *p*-електронів кисню переходить на 3*d*-оболонку іона заліза. За правилом Хунда перейти має той електрон, спін якого антипаралельний спінам електронів у наполовину заповненій оболонці іона Fe^{+3}. Залишений на 2*p*-оболонці електрон за рахунок від'ємної обмінної взаємодії орієнтує спіни електронів сусіднього іона заліза так, як показано на рис. 5.30. У результаті виникає непряма обмінна антиферомагнітна взаємодія між катіонами заліза. Інтенсивність непрямої взаємодії підвищується зі збільшенням перекриття електронних оболонок аніонів і катіонів, тобто з підсиленням ковалентного зв'язку. Оскільки ковалентні зв'язки не є центральносиметричними, то й непряма обмінна взаємодія досягає максимального значення, коли три взаємодійні іони не містяться на одній прямій. Тому в складних структурах антиферомагнетиків компенсація магнітних моментів спінів виявляється неповною.

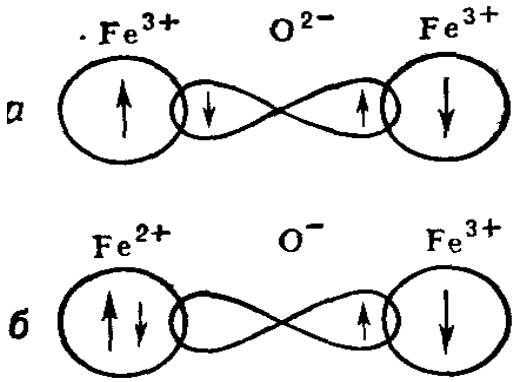


Рис. 5.30. Схема, що ілюструє непряму обмінну взаємодію в системі $Fe^{+3} – 0^{-2} – Fe^{+3}$: *а* – основний стан; *б* – збуджений стан.

Магнітна проникність феримагнетиків, хоча й поступається за значенням проникності типових феромагнетиків, але вже становить значний інтерес для технічних застосувань: $\mu \sim 10^2 – 10^3$. І за іншими властивостями (гістерезисом, доменною структурою, нелінійністю) феримагнетики близькі до феромагнетиків, однак їх намагніченість зменшується з підвищенням температури не монотонно, як у феромагнетиках, але проходить через нуль, не досягаючи точки Неєля.

Декілька різних підрешіток у феромагнетиках, ускладнюють температурну залежність спонтанної намагніченості (рис. 5.31) у порівнянні з звичайним феромагнетизмом (див. рис. 5.21). Це пов'язано з тим, що залежності спонтанних намагніченостей різних підрешіток можуть розрізнятися.

Більшість феромагнетиків є металами (дуже добрими провідниками) і їх не можна застосовувати в умовах високих частот через втрати на вихрові струми (струми Фуко). Тому навіть для електротехнічного застосування заліза і пермалою за частоти 50 Гц (і особливо за частоти 400 Гц) феромагнітний метал потрібно розділити на окремі пластинки (або навіть на тонку фольгу) з електроізолювальними прошарками між цими пластинами.

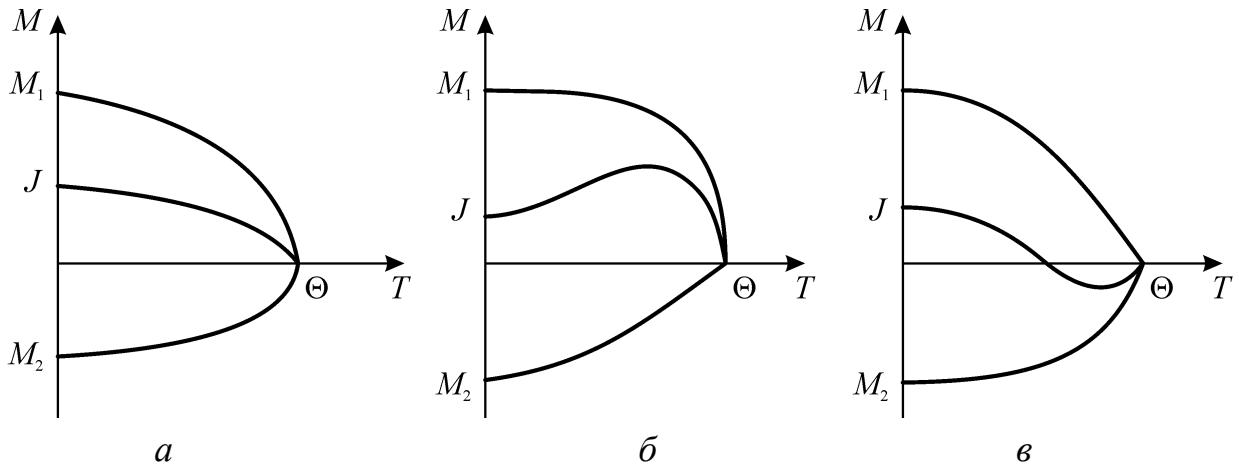


Рис. 5.31. Різні типи температурної залежності намагніченості підрешіток (M_1 і M_2) і спонтанної намагніченості (- J) для феримагнетика з двома магнітними підрешітками

Можливість застосування феромагнітних металів ще більше ускладнюється на радіочастотах, коли для зниження втрат на вихрові струми вже доводиться використовувати феромагнітні частинки мікронного розміру, спресовані разом з полімером (магнітодіелектрики). Але й ця технологія не дозволяє запобігти вихровим струмам у діапазоні НВЧ (там, де магнітні матеріали з підвищеною μ треба широко застосовувати, зокрема в обчислювальній техніці). Але у спеціальних матеріалах – феритах – досягається сполучення «сильного» магнетизму із діелектричними властивостями на рівні *елементарної кристалічної комірки*.

Таким чином, перевагою феримагнетиків є те, що такі необхідні для технічного застосування магнітні властивості (як висока магнітна проникність, велике магнітне насичення) поєднуються у феримагнетиках з великим електричним опором. Це особливо важливо в техніці НВЧ, тому що забезпечуються малі втрати електромагнітної енергії.

Феримагнетики отримали назву від феритів, найважливішим представником яких є *магнетит* $Fe_3O_4 = FeO \cdot Fe_2O_3$. Його елементарна комірка «ферошпінелі» являє собою куб, утворений вісьмома молекулами $FeO \cdot Fe_2O_3$. У цьому мінералі негативні іони кисню утворюють кубічну гранецентричну решітку, у якій на кожну молекулу Fe_3O_4 припадає один двовалентний (Fe^{+2}) і

два тривалентні (Fe^{+3}) іони заліза. Як видно з рис. 5.9, атом Fe та іони Fe^{+2} та Fe^{+3} мають різну кількість нескомпенсованих спінів. Одна з підрешіток складної решітки фериту створюється однією половиною тривалентних іонів заліза, інша підрешітка – другою половиною тривалентних іонів заліза і двовалентних іонів заліза (або металу, що заміщує залізо). Магнітні моменти підрешіток напрямлені антипаралельно. Тому магнітні моменти тривалентних іонів заліза компенсуються, і спонтанне намагнічування спричиняється магнітними моментами двовалентних іонів заліза (або металу, що заміщує залізо).

У різних феритах зі структурою магнетиту двовалентні іони заліза Fe^{+2} заміщені двовалентними іонами інших металів, наприклад Mg^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}. Загальна формула таких феритів зі структурою *шпінелі*: $MeO \cdot Fe_2O_3$, де Me – двовалентний іон металу. Саме магнітні моменти двовалентних іонів металу і зумовлюють спонтанне намагнічування феримагнетиків. Деякі з феритів (марганцевий, нікелевий) мають дуже велику магнітну проникність (μ досягає кілька тисяч). В інших феритах $\mu \sim 100$, тоді як деякі ферити (наприклад, на основі цинку і кадмію) зовсім не магнітні.

Ферити на основі рідкісноземельних елементів. Великий науковий і технічний інтерес становлять магнітні матеріали на основі рідкісноземельних елементів. Рідкісноземельними елементами (або *лантанідами*) називають елементи третьої групи з номерами 57–71 (La, Ce, Nd, Sm і т.д.). До них також наближаються за своїми властивостями скандій Sc та ітрій Y. Як сплави, так і сполуки цих елементів мають особливі магнітні властивості. Їх відмінність від магнетиків групи заліза (*d*-металів) полягає в тому, що у лантанідах (*f*-металах) магнітний момент визначається здебільшого спіновими властивостями електронів, тоді як значущість орбітального моменту мала.

Орбітальний момент рідкісноземельних елементів активно впливає на магнітні властивості. З чотирнадцяти рідкісноземельних елементів лише у шести (гадолінію, ербію, диспрозію, гольмію, тулію і тербію) спостерігається *феромагнетизм*, але в них (за винятком гадолінію) за деякої температури феромагнетизм переходить в антиферомагнетизм. Для тулію, наприклад, за температури 220 К феромагнетизм переходить в антиферомагнетизм, а за температури 60 К – у парамагнетизм. Гадоліній, як і залізо, переходить з феромагнітного стану відразу в парамагнітний стан (за температури 290 К). П’ять рідкісноземельних елементів (церій, празеодим, самарій, прометій і європій) є антиферомагнетиками. Магнітні моменти лантану і лютецію дорівнюють нулю.

Таким чином, магнітні властивості рідкісноземельних елементів різноманітні та складні.

Постійні магніти на основі рідкісноземельних феритів. Ці ферити мають дуже велику магнітну анізотропію (на два-три порядки більшу, ніж у групі заліза), що дозволяє застосовувати їх для виготовлення постійних магнітів. Особливий інтерес становлять інтерметалеві сполуки типу RCo, де R – рідкісноземельний метал. Наприклад, коерцитивна сила сплаву самарій-кобальт (SmCo) дорівнює 20000 А/м, тоді як коерцитивна сила звичайних феромагнетиків на порядок менша. Ці сплави широко застосовують у техніці потужних постійних магнітів. Надвисока коерцитивність за великої магнітної індукції дозволяє знизити масу і габарити магнітних систем.

В останні роки застосовують також магніти на основі сплаву NdFe, що перевищують параметри SmCo магнітів. Однак рекордним магнітотвердим матеріалом вважається монокристалічний сплав тербій-кобальт. За низьких температур коерцитивність сполуки TeCo у 5–7 разів перевищує параметри NdFe і SmCo магнітів. Це свідчить про перспективи поліпшення властивостей постійних магнітів.

Рідкісноземельні НВЧ ферити. На надвисоких частотах використовують такі властивості феритів, які дозволяють створювати *невзаємні пристрої*, тобто пристрої, що мають різні характеристики для різних напрямків поширення енергії (вентилі й циркулятори), а також пристрої НВЧ зі *швидкокерованими параметрами* (фазообертачі й перемикачі).

У техніці НВЧ використовується явище магнітного резонансу. Атоми всередині металу подібні до механічних вовчків (гіроскопів). Магнітний момент у таких вовчків напрямлений по осі їх обертання. Якщо до кристала прикласти зовнішнє магнітне поле під деяким кутом до осі обертання вовчка, то ця вісь буде обертатися навколо напрямку прикладеного поля. Таке явище називають *прецесією*. Частота прецесії залежить від матеріалу кристала і напруженості поля.

Якби у кристалі не було загасання коливань, то прецесія тривала б необмежено довго, і кристал уподібнився б до коливального контуру без втрат. Однак через втрати (розсіювання енергії на фононах і дефектах структури) прецесія зменшується, і напрямок магнітного моменту встановлюється уздовж напрямку магнітного поля. Якщо ж до кристала прикласти одночасно з постійним полем і змінне поле з деякою частотою, то можна збільшити кут прецесії. Максимального значення цей кут досягає, коли частота зовнішнього поля збігається з частотою прецесії. Це явище називають *гіромагнітним* (або

феромагнітним) *резонансом*.

Гіромагнітний резонанс цікавий тим, що на його частоті втрати енергії в кристалі максимальні і забезпечують селективне поглинання високочастотної енергії. Чим вища якість магнітного кристала, тим більше поглинання енергії і тим вужча смуга магнітного резонансу. Найкращі результати спостерігаються у разі застосування залізоітрієвого гранату. На використанні магнітного резонансу в залізоітрієвому гранаті і подібних до нього феритах побудовані феритові НВЧ фільтри. Добротність таких фільтрів досягає 10000. Рідкісноземельні ферити використовують також в обмежниках НВЧ потужності.

Особливо цікаві для техніки НВЧ властивості *монокристалів* феритів; всі технічні параметри феримагнітних матеріалів виявляються найбільш значущими.

Монокристалічні ферити. Це спеціально вирощені кристали феритів, що вирізняються упорядкованою кристалічною структурою. Особливістю монокристалічних феритів є їх великий питомий опір і задовільна висока оптична прозорість. Ці властивості дозволяють використовувати їх не тільки в пристроях НВЧ, але й у *магнітооптичних* пристроях.

Властивості феритів залежать від їх кристалічної структури. Кристали можуть мати кубічну симетрію: *ферогранати,* загальна структурна формула яких $3Me_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$, де Me^{+3} – рідкісноземельний елемент, та ромбічну симетрію – *ортоферити,* загальна структурна формула яких $MeFeO_3$, де Ме – рідкісноземельний елемент або ітрій.

Осі легкого намагнічування у феритах різних класів різняться. У кристалах з кубічною симетрією віссю легкого намагнічування є вісь [111]. У цих кристалах чотири діагоналі, і тому в них чотири осі легкого намагнічування. У кристалах із ромбічною структурою вісь легкого намагнічування збігається з віссю [001]. У таких кристалах вісь легкого намагнічування всього одна, тому їх називають *магнітоодноосьовими*.

Монокристалічні ферити відносно прозорі, і це є їх важливою властивістю у разі використання в оптичному діапазоні спектра. Значення їх коефіцієнта поглинання порівняно невелике. Наприклад, пластинка ортоферита завтовшки 1 мм в діапазоні хвиль довжиною 1,5…5 мкм пропускає 95% світла, а пластинка завтовшки 30 мкм пропускає 50% червоного світла (на довжині хвилі 0,6 мкм). Такі значення характерні тільки для якісних кристалів. Якщо вихідні матеріали не дуже чисті або пластинка не відполірована належним чином, то її

прозорість набагато менша. Магнітооптичний ефект у феритах має важливе застосування у техніці.

Гігантська магнітострикція. Магнітні матеріали з рідкісноземельних елементів можуть мати дуже великі коефіцієнти магнітострикції, що робить їх перспективними для використання у цьому напрямі. Суть ефекту магнітострикції полягає в тому, що, якщо помістити магнетик у магнітне поле, його форма і розміри змінюються. Ця зміна вважалася невеликою і в звичайних феромагнетиках становить усього 0,003 %. Однак у рідкісноземельних металах (тербії Tb, диспрозії Dy і деяких їхніх сплавах) був відкритий ефект гігантської магнітострикції, значення якої більше на два порядки: 0,5 % для сплаву TbDyZn. Ще один сплав – тербій-залізо (і особливо *монокристал* TbFe) являє собою найкращий магнітострикційний матеріал сучасної техніки.

Застосування магнітострикторів на основі рідкісноземельних матеріалів дозволило створити силові приводи малих переміщень (наприклад, адаптивну оптику великих телескопів-рефлекторів), джерела звуку величезної потужності, надпотужні ультразвукові випромінювачі, високочутливі магнітострикційні механізми мікропереміщень і натискних пристроїв, розробити надчутливі приймачі звуку. Були поліпшені також характеристики ліній затримання звукових і електричних сигналів, а також інших пристроїв радіотехніки й електрозв’язку.

Магнітні напівпровідники і діелектрики. Магнітні речовини залежно від виду хімічного зв’язку поділяють на магнітні метали, діелектрики і напівпровідники. У попередньому розділі розглядалися переважно магнітні метали, що характеризуються особливим видом зв’язку – іонних остовів з електронним газом. У магнітних напівпровідниках і діелектриках хімічний зв’язок є змішаним (іонно-ковалентним) і залежить від електронної спорідненості аніонів і катіонів. Для магнітних напівпровідників і діелектриків істотну роль у формуванні хімічного зв’язку відіграють *спінові магнітні моменти електронів* незаповнених *d*- або *f*-оболонок магнітних іонів.

До магнітних напівпровідників і діелектриків належать ті сполуки перехідних і рідкісноземельних елементів, які мають *феро*-, *антиферо*- або *фери*магнітні спінові упорядкування. Цей порядок значно впливає на оптичні й електричні властивості матеріалу. Для магнітного керування оптичними властивостями (*магнітооптики*) важлива як оптична прозорість робочих тіл, так і сильний вплив їх магнітних властивостей на проходження або відбиття світла (електромагнітних хвиль).

Очевидно, що для магнітного керування властивостями напівпровідників необхідний сильний взаємозв'язок вільних носіїв заряду з магнітними моментами незаповнених *d*- і *f*-оболонок магнітних іонів. Завдяки цьому зв'язку спінове упорядкування магнітних іонів впливає на характер руху вільних носіїв заряду в кристалі, а носії заряду, у свою чергу, впливають на магнітний порядок у ньому.

Як відомо, змінити орієнтацію магнітного моменту деякої ділянки магнітної речовини можна, приклавши до неї локальне магнітне поле. На цьому заснована традиційна магнітна пам'ять, широко використовувана в комп'ютерах. Прагнення підвищити щільність запису в запам'ятовувальному пристрої зіштовхується з проблемою створення можливості використовувати для керування малих магнітних полів. Тому досить важливою є можливість перемагнічування досить малої частинки магнітної речовини у момент пропускання крізь неї *пучка спін-поляризованих електронів*. У деяких магнітних напівпровідниках можна індукувати спіновий струм між двома напівпровідниками *p*- і *n*-типів. У разі упорядкування спінів групи електронів можна за допомогою електричного поля спрямувати їх струм до суміжного напівпровідника; причому спінове упорядкування зберігається досить довго навіть за кімнатної температури. Значущість цього способу керування полягає у керуванні спінами за допомогою електричного, а не магнітного поля.

Магнітооптичні явища. Телекомунікації, приладобудування, електроніка й обчислювальна техніка – усі ці галузі нині опановують оптичний діапазон частот електромагнітних хвиль. Передусім в оптичних пристроях можна застосовувати прозорі середовища, тобто різні діелектрики і широкозонні напівпровідники (від металів та інших провідників електромагнітні хвилі відбиваються). Фізичні явища, використовувані при цьому, досить різноманітні. В їх основу покладено залежність оптичних властивостей деяких прозорих матеріалів від напрямку поширення в них світла (анізотропія), а також реагування напівпровідника або діелектрика на вплив зовнішніх (керувальних) полів і світлового випромінювання.

Далі розглядаються тільки такі оптичні явища, що обумовлені впливом магнітного поля на досить сильні магнетики. Цю галузь науки і техніки називають магнітооптикою, оскільки вивчаються і використовуються зміни оптичних властивостей речовини під дією магнітного поля. Магнітні матеріали, використовувані для створення функціональних магнітооптичних пристроїв, можна умовно розділити на дві групи.

До *першої групи* належать матеріали з відносно малим оптичним поглинанням, що застосовуються для просторово-часової модуляції світла за амплітудою або фазою. Істотної значущості для вибору матеріалу з метою створення магнітооптичних функціональних пристроїв набуває оптичне поглинання. Серед різноманітних магнетиків відносно мале поглинання у «видимому» і «ближньому» інфрачервоних діапазонах можна очікувати лише в неметалевих матеріалах. Такими є наступні *феримагнетики*:

– ферит-гранати із загальною формулою $R_3Fe_5O_{12}$;
– ортоферити $RFeO_3$ (R – рідкісноземельний іон);
– ферити зі структурою шпінелі, наприклад, $CdCr_2Se_4$, $CuCr_2Te_3I$ і $CuCr_2Se_3Br$.

Вибираючи найбільш прозорі магнітооптичні матеріали, варто керуватися тим, що інтенсивність поглинання, зумовлена електродипольними переходами магнітних іонів 3*d*- групи (найчастіше Fe^{+3}), знижується:

– зі зменшенням нееквівалентних позицій іонів заліза в структурі магнетику;
– зі збільшенням симетрії оточення цих іонів іонами кисню;
– залежно від характеру домішок, що роблять власний внесок у поглинання або приводять до зміни валентності заліза.

Друга група охоплює тонкі магнітні плівки на основі інтерметалевих сполук великим коефіцієнтом поглинання у видимому й інфрачервоному діапазонах. Магнітні *аморфні плівки* для магнітооптичних пристроїв можна подавати загальною формулою R – Me – Z, де R – рідкісноземельний іон; Me – перехідний метал (Mn, Ni, Fe, Co) і Z – немагнітний метал (Mo, Cu, Au).

Магнітооптичні ефекти спричиняє розщеплення рівнів енергії атома в магнітному полі. Таке розщеплення під час дослідження ізольованих атомів виявляється в *ефекті Зеємана.* У кристалах магнітооптичні ефекти також є наслідком ефекту Зеємана. Магнітооптичні ефекти зумовлюють, по-перше, особливості поляризаційних характеристик зеєманівських оптичних переходів і, по-друге, закономірності поширення поляризованого світла в дисперсійному середовищі.

Специфікою магнітооптичних ефектів є те, що в магнітному полі, крім звичайної *лінійної оптичної анізотропії,* що виникає в середовищі під дією електричного поля або деформацій, виникає також і *циркулярна анізотропія*, спричинена нееквівалентністю двох напрямків обертання поляризації в площині, перпендикулярній до поля. Ця важлива обставина є наслідком аксіальності магнітного поля.

Магнітооптичні ефекти можна розділити на дві основні групи: ефекти, що спостерігаються під час проходження світла крізь магнетик, і ефекти, зумовлені відбиттям світла від поверхні магнетика. Крім того, залежно від напрямку магнітного поля, основні магнітооптичні ефекти можна класифікувати таким чином:

1) хвильовий вектор світлового випромінювання $\boldsymbol{k}$ паралельний магнітному полю $\boldsymbol{H}$;

2) хвильовий вектор світла перпендикулярний до магнітного поля.

Ефект Зеємана спостерігається в обох випадках, причому розбіжність поляризаційних характеристик компонентів зеєманівського розщеплення спричиняє різний характер індукованої магнітним полем анізотропії.

У разі поширення монохроматичного світла у магнітному середовищі *вздовж магнітного поля* (у разі поздовжнього ефекту Зеємана) його право- і ліво- циркулярно-поляризовані складові поглинаються по-різному: спостерігається магнітний *циркулярний дихроїзм*.

Під час поширення світла у магнітному середовищі *поперек поля* $\boldsymbol{H}$ (у разі поперечного ефекту Зеємана) спостерігається магнітний *лінійний дихроїзм*, тобто різне поглинання магнітних складових, поляризованих паралельно і перпендикулярно до магнітного поля.

Якщо поширюється монохроматичне світло, що має праву або ліву *колову* поляризацію, *то вздовж* магнітного поля $\boldsymbol{H}$ показники заломлення для світла стають різними. Цей ефект називають *магнітною циркулярною подвійною променезаломлюваністю.*

Оптична анізотропія середовища в магнітному полі виявляється також і внаслідок відбиття світла від її поверхні. У разі намагнічування активного середовища відбувається зміна поляризації відбитого світла, характер і ступінь якої залежать від взаємного розташування поверхні, площини поляризації падаючого світла і вектора намагніченості. Цей ефект спостерігається здебільшого у феромагнетиках і називається *магнітооптичним ефектом Керра.*

У намагніченому середовищі показники заломлення право- і лівополяризованого по колу світла розрізняються. Якщо світло поширюється паралельно вектору його намагніченості $\boldsymbol{H}$, то ця різниця показників переломлення виявляється в обертанні площини поляризації лінійно-поляризованого світла. Цей ефект називають *ефектом Фарадея*. Кут повороту площини поляризації φ пропорційний шляху d світлового променя в магніто-впорядкованому середовищі:

$$\varphi = \theta d,$$

де θ – питоме фарадеївське обертання – кут повороту площини поляризації світлової хвилі на одиницю довжини магнетика. Ефект Фарадея є непарним, тому в разі зміни напрямку вектора ***H*** на протилежний змінюється і знак φ.

У магнітному полі кожен рівень енергії атома магнетика розщеплюється на два близько розміщені рівні відповідно до двох можливих напрямків спіну відносно поля (рис. 5.32, *а*). Завдяки цьому розщепленню дисперсійні (частотні) залежності коефіцієнта заломлення $n = n(\omega)$ в околі лінії поглинання для лівополяризованого (n^-) і правополяризованого (n^+) по колу світла виявляються зміщеними відносно один одного (рис. 5.32, *б)*. Різниця показників заломлення $n^+ - n^-$ (рис. 5.32, *в)* зумовлює фарадеївське обертання площини поляризації лінійно-поляризованого світла:

$$\varphi = (n^+ - n^-)\omega.$$

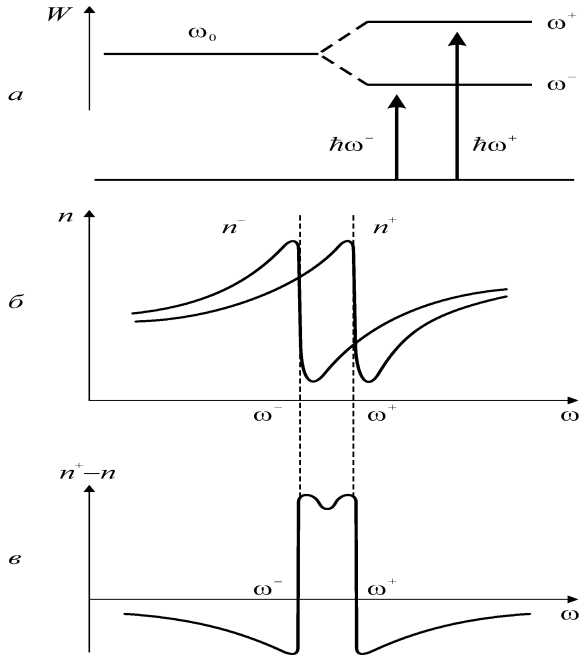


Рис. 5.32. Пояснення ефекту Фарадея: *а* – схема спінового розщеплення енергетичних рівнів атома в магнітному полі; *б* – спектральна залежність показників переломлення n^- і n^+ для ліво- і право- поляризованого по колу світла; *в* – різницю показників n^+ і n^-, *що* визначає ефект Фарадея

У зв'язку з тим, що поглинання для ліво- і правополяризованого по колу світла неоднакове, то амплітуди цих складових на виході різні. Це так званий *магнітний коловий дихроїзм.* Його існування приводить до того, що після проходження світла крізь середовище, світло з лінійно-поляризованого перетворюється в еліптично-поляризований.

Якщо світло поширюється перпендикулярно до напрямку намагніченості ***J***, то спостерігається магнітне *лінійне двопроменезаломлення*, назване *ефектом Коттона–*

Мутона. Він зумовлений різницею значень коефіцієнтів переломлення двох лінійно-поляризованих компонентів світлової хвилі, поляризованих паралельно і перпендикулярно до ***J***. Виниклі фазові зміни приводять до виникнення еліптично поляризованого світла на виході із середовища. Ефект Коттона–Мутона, на відміну від ефекту Фарадея, є парним: величина його пропорційна квадрату намагніченості.

У поглинальному середовищі виникає і *магнітний лінійний дихроїзм* – різниця значень коефіцієнтів поглинання двох лінійно-поляризованих хвиль у поперечно-намагніченому середовищі. Наявність дихроїзму приводить до повороту кута орієнтації еліпса в процесі поширення хвилі.

Поряд з магнітооптичними ефектами, що виникають під час проходження світла крізь намагнічене середовище, спостерігаються ефекти внаслідок відбиття світла від поверхні зразка. Ці явища називають магнітооптичними ефектами Керра. Залежно від взаємної орієнтації намагніченості ***J***, напрямку поширення світла ***k*** і нормалі ***n*** до поверхні розрізняють три види ефектів Керра: полярний, меридіональний і екваторіальний.

Полярний ефект полягає в обертанні площини поляризації і появі еліптичності внаслідок відображення лінійно-поляризованого світла від поверхні матеріалу, коли намагніченість рівнобіжна нормалі: ***J*||*n*.**

Меридіональний ефект Керра полягає в обертанні площини поляризації і появі еліптичності внаслідок відображення лінійно-поляризованого світла від поверхні у випадку, коли намагніченість ***J*** перпендикулярна до ***n*** і міститься у площині падіння світла.

Екваторіальний ефект спостерігається в поглинальних матеріалах і полягає в зміні інтенсивності та зсуві фази лінійно-поляризованого світла, відбитого від намагніченого середовища, коли намагніченість ***J*** перпендикулярна до ***n*** і площини падіння світла. Повороту площини поляризації не відбувається.

Для керування прохідним світлом необхідна зміна намагніченості середовища зовнішнім полем. Для цього в прозорому феромагнетику використовують, по-перше зсув доменних стінок, а по-друге обертання вектора намагніченості насиченого зразка в зовнішньому магнітному полі.

У магнітооптичних модуляторах, що використовують перший процес, у якості прозорих оптично активних середовищ найчастіше застосовуються ферит-гранати $R_3Fe_5O_{12}$ і ортоферити $RFeO_3$ (R –рідкісноземельний іон). В ортоферитах спостерігається аномально велике фарадеївське обертання, хоча намагніченість насичення в ортоферитах істотно менша, ніж у ферит-гранатах.

Фарадеївське обертання, пропорційне товщині зразка, можна спостерігати тільки якщо світло поширюється уздовж оптичної осі ортоферита. Магнітооптична добротність в ортоферитi сполуки $Nd_{0,8}Pr_{0,2}FeO_3$ досягає 14 град./дБ за довжини оптичної хвилі 0,62 мкм, що перевищує значення добротності для всіх відомих магнетиків. Для $YFeO_3$ магнітооптична добротність менша. Характерною особливістю ортоферитів є висока рухливість доменних стінок, що робить їх перспективними для створення швидкодійних магнітооптичних пристроїв.

5.5. Наномагнітні матеріали

Електричні, механічні, теплові, а також *магнітні*, напівпровідникові, корозійні та інші необхідні для техніки властивості *об'ємних* матеріалів уже близькі до своїх максимально досяжних значень. Вважається, що навряд чи можна домогтися істотного поліпшення якихось їх характеристик тільки за рахунок більш ретельної технології або внаслідок зміни концентрації складових елементів. Тому передбачається, що подальше створення матеріалів з новими властивостями має бути пов'язане з такими змінами в структурі речовини, що впливають на його *фундаментальні властивості,* що визначаються передусім для макроскопічних об'єктів. Одним з найбільш перспективних вважається відносно новий науковий напрям у галузі фізичного матеріалознавства – створення і вивчення структури та властивостей матеріалів, сконденсованих з дуже *малих кристалів, кластерів, фрагментів,* що мають усього 10^3–10^6 атомів.

Головна причина відмінності наноматеріалів від звичайних матеріалів полягає в тому, що ці речовини мають *дуже велике значення коефіцієнта відношення поверхні до об'єму.* Чим менший розмір нанокластера, тим більша вплив властивостей поверхні у порівнянні з об'ємними властивостями. У деякому сенсі наноструктури дозволяють трансформувати властивості поверхні кристала в об'ємні властивості. Залежно від співвідношення поверхні кластерів до їх об'єму властивості тієї або іншої речовини в наноструктурованій формі виявляються досить різними. Тому, керуючи розмірами і формою кластерів, ці властивості можна цілеспрямовано змінювати.

Наноструктурування об'ємних магнітних матеріалів дозволяє в широких межах керувати їх характеристиками. Нанотехнології можна застосовувати, у першу чергу, для створення матеріалів із заданим видом кривої намагнічування – як для рекордно магнітом'яких матеріалів, так і для надзвичайно магнітотвердих матеріалів.

Фундаментальні магнітні властивості у наностані речовини істотно змінюються через порушення кореляції взаємодії спінових і орбітальних моментів електронів на поверхні кристалів. Особливо сильно змінюються властивості феро-, антифero- і феримагнітних матеріалів. У магнітних матеріалах, сформованих з кластерів ближнього порядку, з'являються нові й важливі для технічного застосування властивості.

Приклад залежності ефективного магнітного моменту для основних *феромагнетиків* показано на рис. 5.33. Магнітний момент атомів об'ємного феромагнетику унаслідок спін-орбітальної взаємодії, магнітної анізотропії стає

меншим від сумарного моменту нескомпенсованих спінів атома (їх два для нікелю, три для кобальту і чотири для заліза). Як видно з рис. 5.33, в *об'ємному* феромагнетику ефективний магнітний момент атома набагато менший від суми магнетонів (2) – він досягає близько 0,6 $\mu_Б$ для нікелю, 1,8 $\mu_Б$ для кобальту, 2,2 $\mu_Б$ для заліза ($\mu_Б$ – магнетон Бора, спіновий магнітний момент електрона). Зміна зв'язків атомів *наночастинок* приводить до істотного зростання середнього магнітного моменту атомів, що зі зменшенням розміру частинок наближається до магнітного моменту одиночного атома. Цей ефект істотно підвищує магнітну проникність відповідних магнітних нанокомпозитів і зумовлює ряд інших ефектів.

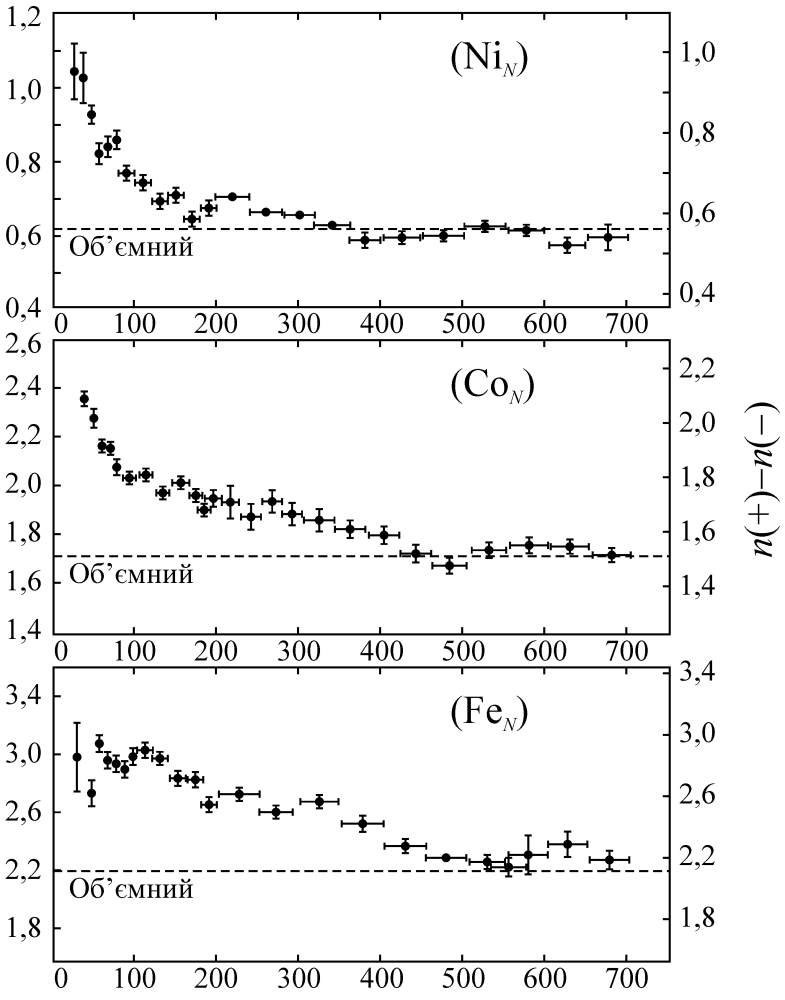


Рис. 5.33. Магнітний момент на один атом для наноферомагнетиків Ni_N, Co_N і Fe_N залежно від розміру частинок в ангстремах (1 А = 0,1 нм)

Таким чином, вплив наноструктури на характеристики феромагнетиків дуже відчутний, зокрема вплив розмірів нанозерен, що складають об'ємні магнітні матеріали. Тому в сучасних технологіях матеріалів можливе «конструювання» їх властивостей, що використовуються в різних галузях

техніки за допомогою зміни розмірів зерна структури.

Магнітом'які наноматеріали. Зміна орієнтації магнітних ділянок під дією прикладеного ззовні магнітного поля може відбуватися як у дуже великих магнітних полях – магнітна «твердість», так і у вкрай малих полях – магнітна «м'якість».

Наприклад, дуже магнітом'якими є смуги аморфного сплаву зі сполукою $Fe_{70}Si_{13}Nb_3Cu_9$, отримані методом швидкого охолодження розплаву, який розливається на обертовий холодний мідний барабан. Смуги складаються з 10 нм наночастинок цього сплаву. За великої індукції насичення (1,2 Тл) коерцитивна сила такого сплаву дуже мала (0,5 А/м).

Однією з причин підвищення «магнітом'якості» і внаслідок цього появи величезної магнітної проникності ($\mu \sim 5 \cdot 10^5$) є полегшена орієнтація спінових моментів електронів. У наночастинках концентрація кристалічних дефектів набагато менша (дефекти легко дифундують на поверхню), і тому орієнтація спінових моментів у зовнішньому електричному полі полегшується. Наномагнітний кластер може мати магнітні моменти, орієнтовані так, як показано на моделях рис. 5.34.

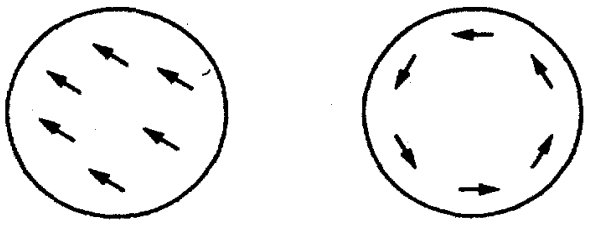


Рис. 5.34. Різна орієнтація магнітних моментів у наночастинках феромагнетику

Як показало експериментальне дослідження одного з магнітом'яких матеріалів (нанорозмірного порошку аморфних сплавів зі сполукою $Fe_{70}NiO_{10}CO_2$ і розміром зерен 10…15 нм), гістерезису петлі намагнічування немає (рис. 5.35, *б*), оскільки в кожному нанорозмірному зерні є тільки один домен. (У звичайних феромагнетиках гістерезис зумовлюється орієнтацією безлічі різних магнітних ділянок – доменів.)

Магнітні матеріали такого типу, що демонструють відсутність гістерезису, називаються ***суперпарамагнетиками***. Зміст цієї назви полягає в тому, що за температури, нижчої від точки Кюрі й у широкому інтервалі температур вони залишаються немовби у парамагнітній фазі. У звичайному феромагнетику або фериті виникла нижче від точки Кюрі спонтанна намагніченість примусово утримує спіни в орієнтованому стані, і для зміни їх напрямку потрібно переборювати коерцитивне поле (H_c на рис. 5.35, *а*). У цьому разі виникає

досить велика енергія анізотропії, що у різних феромагнетиках змушує магнітні моменти вибирати ті або інші напрямки.

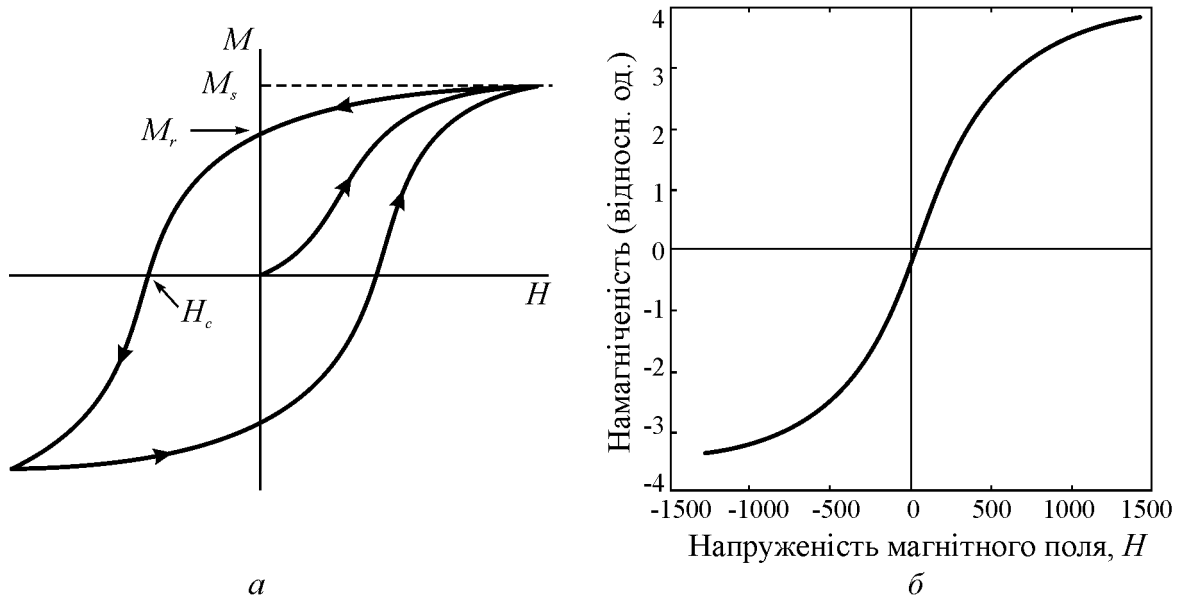


Рис. 5.35. Типовий магнітний гістерезис: *а* – *M* – намагніченість; H_c – коерцитивне поле; *б* – безгістерезисна крива намагнічування наноматеріалу Ni–Fe–Co

Однак у наночастинках, через значне порушення структурних зв'язків атомів, ця енергія не виникає, і тому напрямки орієнтації спінів електронів легко змінюються вже дуже слабким магнітним полем. Тому і не спостерігається гістерезис під час перемагнічування.

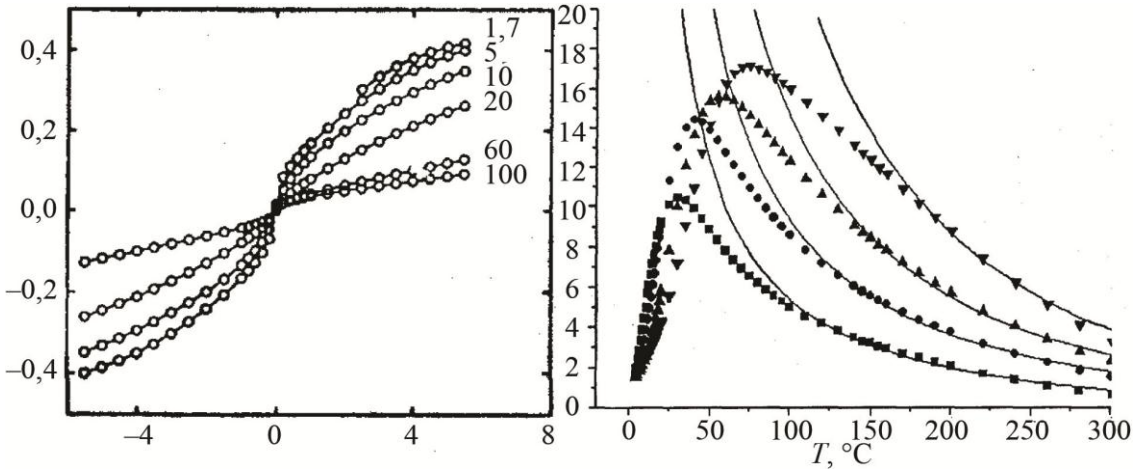


Рис. 5.36. Залежність магнітного моменту наночастинок кобальту: *а* – від напруженості магнітного поля *H* для частинок розмірами 1,7–100 нм; *б* – температурна залежність намагніченості

Як видно з рис. 5.36, *а*, «магнітом'якість» стає тим помітніша, чим менша частинка. Однак, на відміну від звичайних парамагнетиків, у яких за як завгодно низьких температур для магнітної сприйнятливості виконується закон Кюрі (æ ~

K/*T*), для суперпарамагнетиків існує деяка обмежувальна температура, нижче від якої можливості «м'якого», безкоерцитивного орієнтування магнітних моментів вичерпуються (рис. 5.36, *б*). Це обмеження пояснюється тим, що орієнтація магнітних моментів наночастинок «підтримується» тепловим хаотичним рухом, який за низької температури виявляється недостатнім. Величина температури, що блокує цей рух, залежить від розміру наночастинок (рис. 5.36, *б*).

Магнітнотверді наноматеріали. Нанотехнології дозволяють керувати значення коерцитивного поля і досягати великих H_c. За традиційної рецептури звичайні потужні постійні магніти виготовляють із сплавів неодиму, заліза і бору. У разі великої залишкової індукції (до 1,3 Тл) їх коерцитивна сила досягає значення 10^6 А/м, тобто більш ніж у мільйон разів вищого, ніж у магнітом'яких сплавах. Нанотехнологія дозволяє значно поліпшити ці дані.

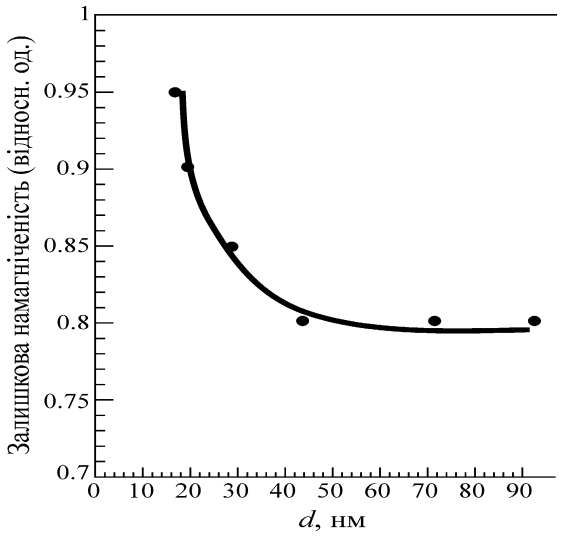


Рис. 5.37. Залежність залишкової намагніченості M_r від розміру *d* часток (віднесеної до значення M_s (90) для розміру зерен 90 нм)

Результати дослідження впливу розміру наномасштабних зерен на властивості сплаву $Nd_2Fe_{14}B$ показано на рис. 5.37. З цього рисунка випливає, що для сполуки Nd–B–Fe залишкова намагніченість істотно зростає, якщо розмір зерна менший за 40 нм (при цьому в три рази збільшується і коерцитивне поле).

Інший підхід до зміни параметрів кривої намагнічування цього матеріалу полягає у створенні наномасштабної суміші з магнітотвердих частинок $Nd_2Fe_{14}B$ і магнітом'якої α-фази заліза. Дослідження впливу на властивості магнітом'яких частинок заліза, змішаних з магнітотвердою речовиною, підтверджують, що коерцитивне поле можна ще більше збільшити. Це відбувається внаслідок обмінної взаємодії між твердими і м'якими наночастинками, яка орієнтує вектор намагніченості частинок м'якої фази у напрямку намагніченості частинок твердої фази.

Таким чином, зменшуючи розмір наночастинок зернистого магнітного матеріалу, можна істотно поліпшити параметри вироблених з них постійних магнітів.

Наномагнітні плівки для пристроїв пам'яті ЕОМ. Вивчення магнітних матеріалів, переважно плівок, виготовлених за нанотехнологіями, має на меті збільшити ємність магнітних нагромаджувачів інформації – таких, як тверді диски комп'ютерів. Механізм збереження інформації у разі малої ємності магнітного носія називають бітом. Для досягнення щільності збереження 10 Гбіт (10^{10} біт) на квадратний дюйм окремий біт повинен займати місце довжиною 70 нм і шириною 1 мкм. Товщина магнітної плівки в цьому випадку має становити близько 30 нм.

Магнітні пристрої для збереження інформації, такі, як тверді диски, ґрунтуються на застосуванні дрібних кристаликів зі сплаву хрому і кобальту. Однією із проблем, що виникають для розмірів біта, менших ніж 10 нм, є «самостирання» пам'яті через те, що вектор намагніченості у намагніченій мікроділянці може змінити напрямок під дією теплових флуктуацій. Одне з вирішень цієї проблеми потребує використання нанорозмірних зерен з великими значеннями намагніченості насичення, що характеризуються більш сильною взаємодією між зернами.

За допомогою нанотехнології отримані магнітні нанозерна сполуки FePt з більшим значенням намагніченості, ніж в аналогах. Частинки FePt формуються під час нагрівання розчину ацетилацетонату платини і карбонілу заліза з додаванням відновника. Після розпилення розчину на підкладку він випаровується, залишаючи на ній пасивовані частинки. Тонка плівка, отримана у результаті цієї операції, складається з твердого вуглецевого шару, що містить частинки FePt розміром близько 3 нм. Такий розмір магнітних наночастинок може дозволити досягти щільності запису 150 Гбайт на квадратний дюйм, тобто в 10 разів більшої, ніж у більшості існуючих комерційно доступних носіїв.

Коли розміри магнітних наночастинок стають надто малими, магнітні вектори атомів за наявності зовнішнього магнітного поля орієнтуються однаково в межах зерна, усуваючи складності, що в інших випадках виникають через наявність спільних доменних стінок і ділянок з різними напрямками намагніченості. Причиною є особливість нанокластерів – зниження концентрації дефектів структури всередині кластера (дефекти, які виникають у разі застосування технології, легко дифундують на поверхню).

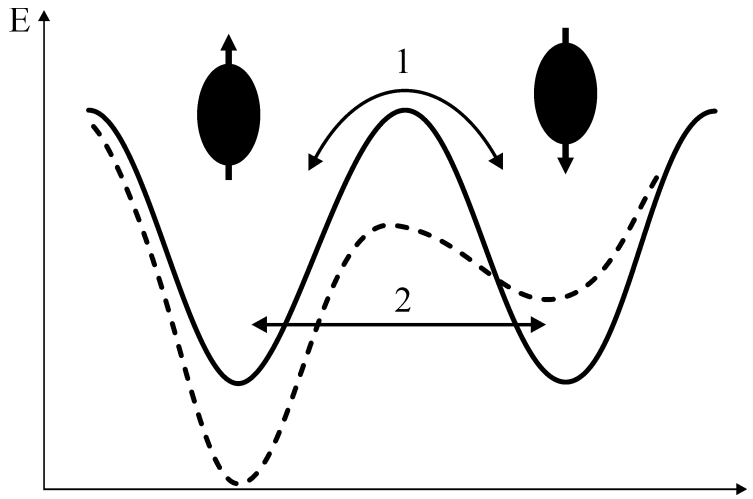


Рис. 5.38. Схема потенціалу подвійної ями, на якій показана залежність енергії від орієнтації магнітного моменту під час відсутності (суцільна лінія) і при наявності (переривчаста лінія) зовнішнього магнітного поля: *1* – термічно активований перехід, *2* – тунельний перехід.

Зазвичай у магнітних носіях використовують витягнуті магнітні зерна. Динамічні властивості поводження системи витягнутих нанорозмірних магнітних частинок описуються моделлю, у якій передбачається, що без прикладання магнітного поля еліпсоїдальні зерна мають тільки два можливі стійкі напрямки магнітного моменту: «вгору» або «вниз» відносно довгої осі магнітної частинки, як то показано на рис. 5.38. Залежність магнітної енергії від орієнтації вектора магнітного моменту являє собою симетричну потенціальну яму з двома мінімумами, розділеними потенціальним бар'єром. Під дією теплової флуктуації частинка може змінювати орієнтацію магнітного вектора.

Частинка також може (але з набагато меншою імовірністю) змінити свою магнітну орієнтацію за допомогою квантово-механічного тунелювання. Це спостерігається, коли теплова енергія k_BT набагато менша від висоти бар'єра. Тунелювання – чисто квантово-механічний ефект, який виникає внаслідок того, що існує певна ймовірність зміни магнітного стану з напрямку «вгору» на напрямок «униз». У зовнішньому магнітному полі потенціал змінюється так, як це показано на рис. 5.38 пунктирною лінією, і в разі досягнення полем значення, що дорівнює коерцитивній силі, один з рівнів стає нестійким.

Наведена модель просто пояснює багато магнітних властивостей малих магнітних частинок, наприклад, форму петлі гістерезису. Однак така модель має обмеження, що полягає в переоцінюванні величини коерцитивного поля, оскільки вона передбачає лише один спосіб переорієнтації. Магнітна енергія частинок у моделі є функцією колективної орієнтації спінів магнітних атомів, що складають частинку, і зовнішнього магнітного поля. У моделі враховано найпростішу (лінійну) залежність магнітної енергії частинок від їх величини.

Однак, коли розмір частинок наближається до 6 нм, більшість атомів містяться на її поверхні. Це означає, що вони можуть мати такі магнітні властивості, які значно відрізняються від параметрів великих частинок. Показано, що оброблення поверхні наночастинок магнітом'якого α-заліза завдовжки 600 нм та завширшки 100 нм різними хімічними речовинами приводить до зміни коерцитивної сили до 50 %, що вказує на *значущість поверхні* нанорозмірних магнітних частинок у формуванні магнітних властивостей зерна. Таким чином, динамічне поводження дуже малих магнітних частинок виявляється більш складним, ніж це випливає з розглянутої моделі.

Магнітні частинки в нанопорах. Цікавим дослідженням у галузі наномагнетизму є створення матеріалів заповненням пористих субстанцій магнітними наночастинками. У природі існують матеріали з молекулярними порожнинами, заповненими нанорозмірними магнітними частинками. Наприклад, феритин – біологічна молекула, що містить 25% заліза за масою і має форму, що складається із симетричної білкової оболонки, порожньої сфери, внутрішній діаметр якої 7,5 нм і зовнішній діаметр 12,5 нм. Ця молекула в біологічних системах відіграє роль «сховища» заліза Fe^{3+} в організмі. Одна чверть заліза, що є в тілі людини, міститься в молекулах феритину, а 70 % – у гемоглобіні.

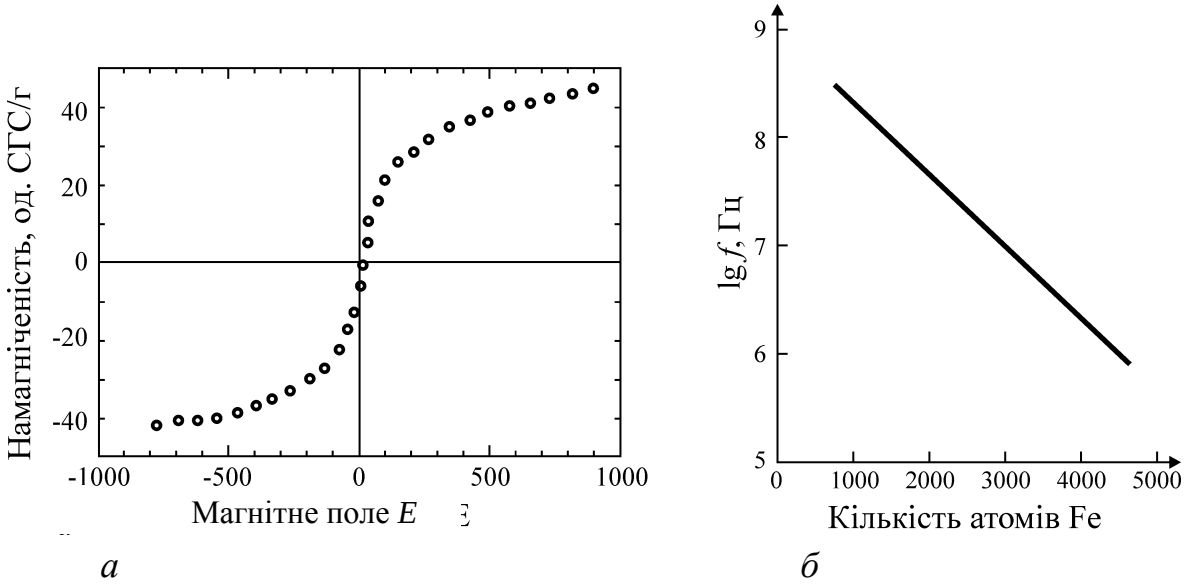


Рис. 5.39. Магнітні властивості феритину: *а* – крива намагнічування; *б* – залежність резонансної частоти від кількості атомів заліза в порожнині молекули

Порожнина феритину в нормальних умовах заповнена квазікристалічним оксидом заліза $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$. Цей оксид заліза з навколишнього розчину може потрапляти у порожнину молекули, в якій кількість атомів заліза може

змінюватися від декількох одиниць до декількох тисяч. Магнітні властивості молекули залежать від кількості і типу частинок у порожнині. Вона може бути як феромагнітною, так і антиферомагнітною.

За дуже низьких температур у феритині спостерігається і квантове тунелювання. У такому разі навіть у нульовому магнітному полі за температури 0,2К намагніченість когерентно тунелює між двома мінімумами.

Ефект тунелювання демонструє резонансна лінія у частотній залежності магнітної сприйнятливості. Результати вимірювання резонансної частоти магнітної сприйнятливості залежно від кількості атомів заліза в кожній молекулі показано на рис. 5.39, *б*. Видно, що частота зменшується з $3 \cdot 10^8$ Гц для 800 атомів до 10^6 Гц для 4600 атомів у кластері. У разі впливу зовнішнього магнітного поля резонанс зникає, оскільки симетрія подвійної потенціальної ями порушується.

Магнітоелектроніка (спінтроніка). В останні роки активно розвивається нова науково-технічна галузь – *магнітоелектроніка,* або, як тепер її називають, – спінтроніка, яка займається вивченням і практичним застосуванням ефектів і пристроїв, що використовують спіни електронів. Спінтроніка вивчає магнітні й магнітооптичні взаємодії в металевих і напівпровідникових структурах, а також квантові магнітні явища в структурах нанометрового розміру.

Таким чином, спінтроніка – напрям наноелектроніки, у якому для подання й опрацювання інформації поряд із зарядом використовується спін електрона. У сучасній електроніці вже є пристрої, що ґрунтуються на спінових явищах. Це, наприклад, головки, що зчитують інформацію з магнітних дисків (випускаються фірмою IBM), і новий тип магнітної пам'яті – *MRAM* (*magnetic random access memory* – магнітна пам'ять з довільною вибіркою). Ці пристрої працюють з використанням ефекту гігантського магнітоопору.

Гігантський і колосальний магнітоопір. Магнітоопором називають ефект, зумовлений зміною електричної провідності твердого тіла в разі переміщення його в магнітне поле. У металах і напівпровідниках це явище давно відоме і пояснюється тим, що електрони провідності в магнітному полі повинні рухатися по спіральних траєкторіях. У звичайних металах ефект магнітоопору невеликий – зміна опору відбувається лише на частки відсотка. Але ефект магнітоопору стає помітним у сильних магнітних полях і за низьких температур, коли траєкторія електрона істотно викривляється на довжині

вільного пробігу (середня відстань, на яку зміщується електрон у металі під дією електричного поля між двома зіткненнями з атомами кристалічної ґратки, з дефектами структури або з атомами домішки). Електричний опір спричиняє розсіювання електронів під час таких зіткнень, оскільки напрямок їх руху після зіткнення змінюється. У немагнітних провідниках, таких як мідь або золото, ефект магнітоопору дуже малий. Через потребу у високих полях і низькій температурі магнітоопір у металах мало використовують на практиці.

Однак у феромагнітних матеріалах величина магнітоопору досягає вже декількох відсотків. Річ у тім, що у феромагнетику без впливу зовнішнього магнітного поля утворюються магнітні домени, всередині яких магнітні моменти рівнобіжні. Величина для кожного матеріалу індивідуальна, ці мікроскопічні магнітні домени зникають, і весь зразок феромагнетику перетворюється в єдиний домен, тобто цілком намагнічується. Примітно, що електроопір магнітних матеріалів залежить від кута між магнітним полем і струмом. Це явище назвали *анізотропним магнітоопором*. Незважаючи на порівняно невелику величину цього ефекту, його використовують у приладах для вимірювання магнітних, електричних, механічних й інших фізичних величин, системах автоматизації і сигналізації, засобах збереження інформації.

Недавно ситуація кардинально змінилася через відкриття ***гігантського*** магнітоопору в матеріалах, штучно створених шляхом осадження на підкладку прошарків феромагнітного і неферомагнітного металів нанометрової товщини. Схему цієї шаруватої структури і напрямки орієнтації вектора намагніченості феромагнітних прошарків показано на рис. 5.40, *а*.

Ефект гігантського магнітоопору вперше спостерігався на плівках, у яких чергувалися прошарки заліза і хрому, але потім були виявлені й інші можливі комбінації прошарків, що складають плівку. Так, у шаруватих плівках, складених із прошарків кобальту і міді, магнітоопір набагато більший, ніж у Fe–Cr.

Найпростіший пристрій може складатися з двох паралельно розміщених феромагнітних шарів, причому електричний опір залежить від відносної орієнтації спінів магнітних шарів. Якщо у феромагнітних шарах результуючі магнітні моменти паралельні, то пристрій має малий опір.

Якщо ж магнітні моменти антипаралельні, то опір різко зростає (ефект різкого зниження провідності викликає антиполярна орієнтація спінів). Електричний струм може протікати як перпендикулярно, так і паралельно прошаркам. В обох випадках зміна опору виявляється досить великою (–40 %) і може регулюватися зміною магнітних моментів у феромагнітних шарах.

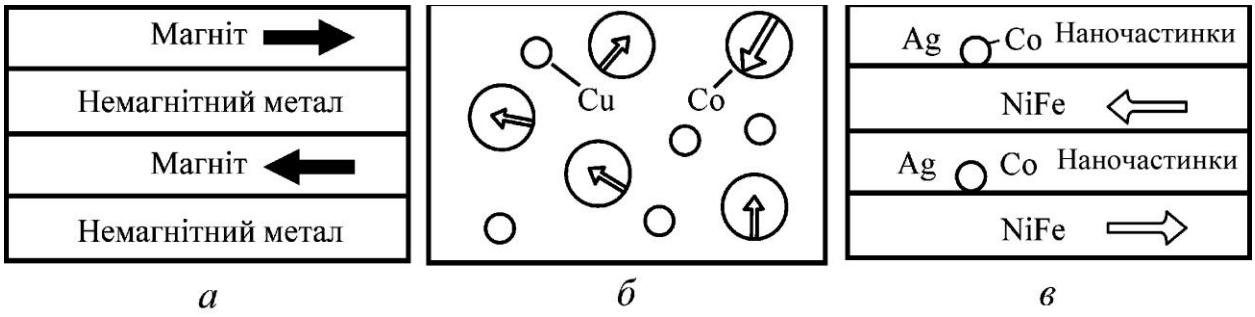


Рис. 5.40. Три структури, у яких спостерігається гігантський магнітоопір: *а* – прошарки немагнітного матеріалу з феромагнітними прошарками, що намагнічені в протилежних напрямках (напрямок намагніченості показано стрілками); *б* – випадково орієнтовані феромагнітні наночастинки кобальту (великі кружки) у немагнітній мідній матриці (малі кружки); *в* – змішана система, що складається зі срібних прошарків з наночастинками кобальту і магнітних прошарків зі сплаву Ni–Fe

Вплив постійного магнітного поля на опір багатошарової системи залізо–хром показано на рис. 5.40, *а*. Величина зміни опору залежить від товщини шарів заліза і досягає максимуму за товщини 7 нм, як показано на рис. 5.40, *б*. Ефект виникає через залежність розсіювання електронів від напрямку їх спіну відносно вектора намагніченості. Електрони, спін яких напрямлений протилежно напрямку намагніченості $\boldsymbol{B}$, розсіюються інтенсивніше, ніж ті електрони, спін яких напрямлений однаково з $\boldsymbol{B}$. Прикладання постійного магнітного поля уздовж прошарків орієнтує вектори намагніченості у всіх шарах в одному напрямку. Електрони провідності, спін яких напрямлений убік або протилежно намагніченості, розсіюються на межі метал–феромагнетик більше, ніж електрони зі спіном, орієнтованим у напрямку намагніченості. Оскільки обидва канали працюють паралельно, то канал з меншим опором визначає повний опір плівки.

Ефект магнітоопору в шаруватих матеріалах є чутливим детектором постійного магнітного поля і основою для створення нових високочутливих головок магнітних дисків, що зчитують інформацію. До відкриття цього ефекту у пристроях магнітного зберігання інформації використовувалися індукційні обмотки як для намагнічування малої ділянки носія у певному напрямку (режим запису), так і для наступного визначення напрямку намагніченості (режим зчитування інформації). Магніторезистивні головки зчитування досконаліші, ніж індукційні.

Матеріали, які складаються з однодоменних феромагнітних наночастинок з випадково орієнтованим вектором намагніченості, і що містяться у немагнітній матриці, також характеризуються гігантським магнітоопором. Схему такої системи показано на рис. 5.40, *б*. На відміну від шаруватих структур магнітоопір в

цій системі ізотропний. У магнітному полі вектори намагніченості феромагнітних наночастинок орієнтуються по полю, що зменшує електричний опір. Вплив магнітного поля на опір збільшується зі збільшенням напруженості поля і зменшенням розмірів магнітних частинок. Типові результати вимірювань опору на плівці, що складається з наночастинок кобальту в мідній матриці за температури 100 К, показано на рис. 5.41, *а*. Гібридні системи, що складаються з наночастинок у металевій матриці, розміщеній між двома феромагнітними прошарками (див. рис. 5.40, *в*), демонструють аналогічні магніторезистивні властивості.

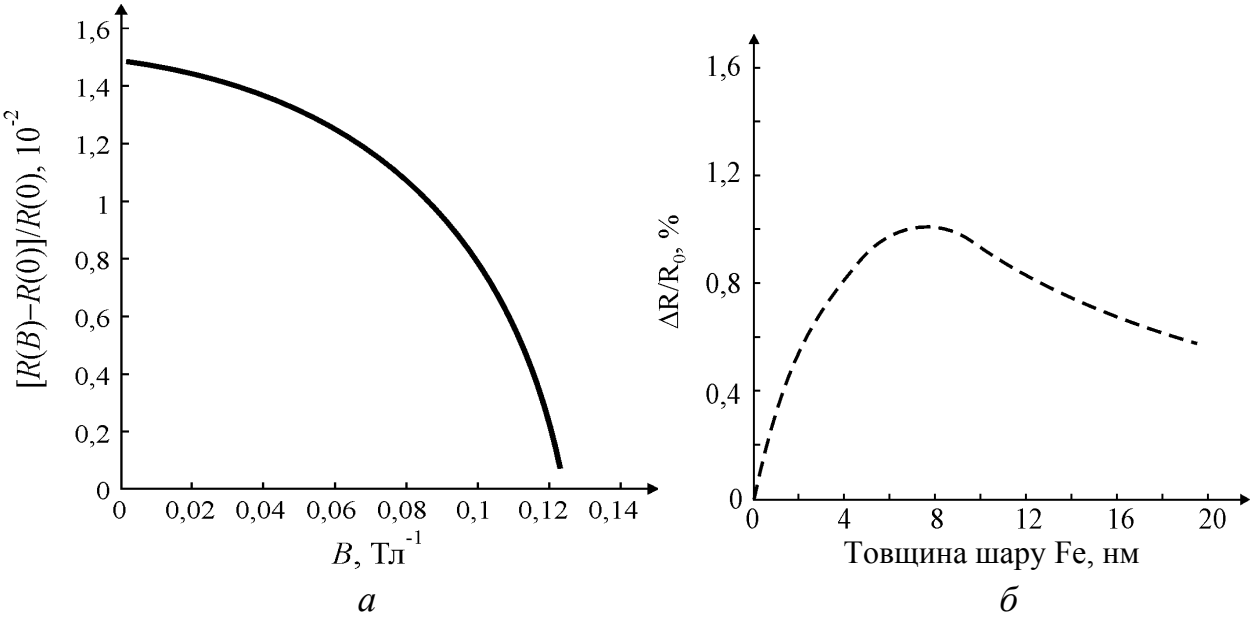


Рис. 5.41. Залежність магнітоопору багатошарової структури Fe–Cr: *а* – від магнітного поля, прикладеного паралельно поверхні шарів; *б* – від товщини магнітного шару заліза у постійному магнітному полі

Ефект гігантського магнітоопору застосовують не тільки у головках твердих дисків. На основі цих структур виготовлено чимало сенсорів, перемикачів і невзаємних пристроїв – вентилів-ізоляторів. Низька вартість і мале енергоспоживання забезпечують високу конкурентоспроможність цих пристроїв. Магнітні запам’ятовувальні пристрої на основі приладів з гігантським магнітоопором можуть конкурувати з традиційними напівпровідниковими запам’ятовувальними пристроями за щільністю інтеграції, швидкістю і вартістю.

Деякі матеріали мають ще більше значення магнітоопору, ніж показані на рис. 5.40, і таке явище називають ***колосальним магнітоопором***. Ці матеріали також мають багато можливостей для застосування, наприклад, у записувальних магнітних головках або чутливих елементах магнітометрах. Це матеріали зі структурою типу перовскіту, наприклад, $LaMnO_3$, де марганець, як

і лантан, має валентність +3.

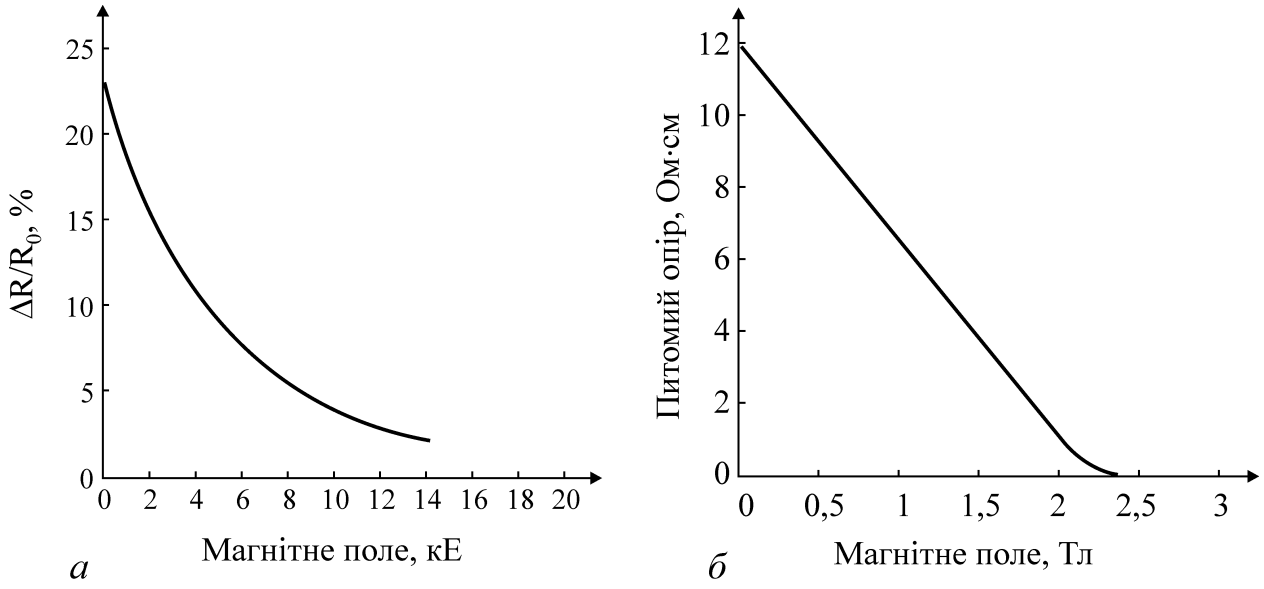


Рис. 5.42. Залежність зміни магнітоопору від прикладеного магнітного поля: *а* – для тонкої плівки з наночастинок кобальту в мідній матриці; *б* – для складу La–Ca–Mn–0 близько точки Кюрі (250 К)

Якщо La^{+3} частково замінити двовалентними іонами, наприклад Ca, Ba, Sr, Pb або Cd, то для зберігання електронейтральності деякі іони марганцю змінюють стан із Mn^{+3} на Mn^{+4}. У результаті утворюється система зі змішаною валентністю Mn^{+3}/Mn^{+4}, у якій наявна велика кількість рухливих носіїв заряду. Виявлено, що така система демонструє дуже великий магнітоопір.

Наприклад, опір системи $La_{0,67}C_{0,33}MnO_x$ в постійному магнітному полі, значення якого 6 Тл, змінюється більше, ніж у тисячу разів. Залежність питомого опору тонкої плівки цього матеріалу від прикладеного постійного магнітного поля показано на рис. 5.42, *б*.

Розвиток спінтроніки істотно підвищує швидкодію комп’ютерів і щільність запису інформації.

Тунельний магнітоопір. Тунельний магнітоопір – це ефект спін-залежного тунелювання електронів через нанометровий прошарок діелектрика або напівпровідника, розміщений між двома феромагнетиками. Така структура має такий же вигляд, як на рис. 5.40, *а, б*, але замість прошарку міді застосовується прошарок діелектрика ($A1_2O_3$) або напівпровідника. Як і у випадку гігантського магнітоопору, електрони тунелюють, створюючи струм з одного феромагнетика в інший, якщо їх намагніченості паралельні. Якщо намагніченості феромагнетиків антипаралельні, то ймовірність тунелювання різко зменшується, а отже, і струм через структуру різко зменшується, тобто істотно збільшується її опір. Зміна опору становить близько 30 % за кімнатної

температури, що дозволяє використовувати розглянутий ефект у приладових структурах. Як і у випадку використання гігантського магнітоопору застосовують м’який і твердий феромагнетики.

Стан намагніченості зберігається до нового перемикання, тому магнітний перехід можна використовувати як носій одного біта інформації в електронній пам’яті. На основі ефекту тунельного магнітоопору розробляють пам’ять ЕОМ. У таких пристроях використовують досить слабкі струми, тому вони мають низьке енергоспоживання. Недоліком є те, що в них струми напрямлені перпендикулярно до шарів. Тому зі зменшенням площі шарів електричний опір приладу зростає.

5.6. Узагальнення - магнетики

1. Поряд з електрикою *магнетизм* – це один із проявів електромагнітної взаємодії. Виявляється ця взаємодія у тому, що електричні заряди впливають один на одного на відстані за допомогою магнітного поля. Джерелами електричного поля є індивідуальні електричні заряди (електрони або протони). Мікроскопічними джерелами магнітного поля є орбітальні й спінові магнітні моменти елементарних частинок, атомів і молекул, а в макроскопічному масштабі магнітне поле створюється електричним струмом або постійними магнітами.

2. Із загальних положень *класичної* статистичної фізики випливає, що електронні системи *не можуть* мати термодинамічно стійкого магнітного моменту, однак цей висновок суперечить експерименту. Квантова механіка, що пояснила стійкість атома, пояснила також і магнетизм як для атомів, так і для макроскопічних тіл. Магнетизм атомів і молекул зумовлюють:

- спінові магнітні моменти електронів (*спіновий* магнетизм);
- рух електронів в оболонках атомів і молекул (*орбітальний* магнетизм);
- спіновий і орбітальний магнетизм нуклонів ядер (*ядерний* магнетизм).

Ядерний магнетизм дуже малий порівняно з електронним магнетизмом, але його застосовують як для дослідження речовин методом ядерного магнітного резонансу, так і для глибокого охолодження методом ядерного розмагнічування.

3. Усі речовини тією чи іншою мірою реагують на зовнішні магнітні поля, тобто мають певну магнітну сприйнятливість. Однак зазвичай лише ті речовини називають *магнетиками,* у яких хоча б деякі атоми без впливу зовнішнього магнітного поля мали неспарені електронні спіни. Виникнення спонтанних спінових магнітних моментів у деяких атомах або іонах зазвичай зумовлює наявність у них частково заповнених *d*- або *f*-оболонок атомів. Цей спонтанний магнітний момент атомів зберігається й у кристалах, якщо радіус 3*d*- або 4*f*-оболонки значно менший від сталої кристалічної ґратки.

4. У багатоелектронних атомах додавання орбітальних і спінових магнітних моментів діє за законами просторового квантування, причому результуючий магнітний момент M_j визначається повним кутовим *квантовим числом* j і дорівнює: $M_j = g_j[(j + 1)\mu_Б]^{1/2}$, де g_j – множник Ланде (фактор

магнітного розщеплення); μ_B – магнетон Бора, що є одиницею магнітного моменту, зумовленого здебільшого спіном електронів: $\mu_B = e\hbar^2/2m_ec$. Фактор магнітного розщеплення, або *g-фактор*, характеризує значення магнітомеханічного відношення. Він залежить від того, як складаються орбітальні й спінові моменти окремих електронів. Для чисто орбітального моменту $g = 1$, для чисто спінового моменту $g = 2$.

5. У *кристалах* магнітний момент атома може істотно відрізнятися від магнітного моменту такого ж атома у вільному стані через спін-спінові або орбіталь-орбітальні взаємодії. Ці розбіжності особливо великі для атомів третьої групи (групи заліза), в яких 3*d*-електронна оболонка має більший радіус. Однак магнітний момент атомів кристалів рідкісноземельних елементів визначається моментом сильно локалізованих 4*f*-електронів, тому він приблизно дорівнює магнітному моменту вільного атома. Взаємодія магнітних електронних оболонок з їхнім оточенням у кристалі не тільки впливає на величину *атомного* магнітного моменту, але і викликає *обмінні зв'язки* між усіма магнітними атомами кристала.

6. Величину енергії магнітних взаємодій між атомами в кристалах можна оцінити за точкою Кюрі для феромагнетиків або за точкою Неєля для антиферомагнетиків, коли магнітний порядок руйнується і кристал переходить у невпорядкований парамагнітний стан. Зазвичай ці температури не перевищують 1000 К, і тому магнітні взаємодії здебільшого набагато менші від величини енергії електричних взаємодій у кристалах, що у вільних атомах можна приблизно оцінити за кулонівською або обмінною енергією електронів, а в кристалах – за температурою їх плавлення.

5. За характером взаємодії з магнітним полем та внутрішньою магнітною структурою речовини поділяють на кілька таких типів.

Магніто-невпорядковані речовини:

– *діамагнетики* – магніто-невпорядковані речовини, у яких молекули не мають власного магнітного моменту, а магнітне поводження матеріалу визначається законом електромагнітної індукції Фарадея, відповідно до якого молекулярні струми в речовині змінюються таким чином, щоб частково компенсувати зміну магнітного потоку через речовину;

– *парамагнетики*, що мають власний ненульовий магнітний момент молекул, які орієнтуються уздовж прикладеного ззовні магнітного поля.

Речовини з далеким магнітним порядком («магнетики») різного упорядкування:

– *феромагнетики*, у яких через обмінну взаємодію енергетично вигідною виявляється рівнобіжна орієнтація магнітних моментів атомів або молекул у макроскопічних ділянках матеріалу (доменах);

– *антиферомагнетики,* у яких обмінна взаємодія така, що в кристалі формуються дві або більше антипаралельно орієнтованих підґраток, магнітні моменти яких складають суму нульової намагніченості;

– *феримагнетики,* які, на відміну від антиферомагнетиків, не досягають повної компенсації магнітних моментів підґраток, тому матеріал у цілому має ненульову спонтанну намагніченість.

Речовини з ***близьким магнітним порядком*** різного типу: спінові стекла; суперпарамагнітні ансамблі частинок; молекулярні магніти і кластери; плазма; елементарні частинки. У фізиці твердого тіла магнітні властивості плазми й елементарних частинок не розглядаються. Тому вище були розглянуті тільки діа- і парамагнетизм у кристалах як приклад магнітно-невпорядкованих структур і різні ступені магнітного впорядкування у феро-, антифero- і феримагнетиках.

6. За досить високих температур (коли тепловий рух у кристалах перешкоджає встановленню магнітно-впорядкованої структури) усі речовини є або діамагнетиками, або парамагнетиками.

7. Діамагнетизм пояснюється прецесією електронних орбіталей атомів, іонів і молекул, і тому він властивий всім речовинам. Діамагнітна сприйнятливість речовин невелика (æ ~ – (10^{-6}…10^{-5}), від'ємна і майже не залежить від температури. Більшість елементів (наведених у Періодичній системі Д.І.Менделєєва) має відмінний від нуля магнітний момент (наприклад, і атом натрію Na, і атом хлору Cl – парамагнітні). Але зазвичай кристали складаються не з атомів, а з іонів або молекул. Тому як молекулярний кристал Cl_2, так і іонний кристал NaCl – діамагнітні. Однією з причин утворення молекул і кристалів є зниження їхньої енергії завдяки організації «завершеної» –магнітно-скомпенсованої – електронної оболонки з нульовим магнітним моментом. Тому в природі діамагнетиків більше, ніж можна було б очікувати з розгляду електронних оболонок атомів у Періодичній системі Д. І. Менделєєва.

8. Парамагнітну сприйнятливість речовини (æ ~ + (10^{-5}...10^{-2}), як правило, визначають атоми й іони з постійним магнітним моментом. Парамагнітна сприйнятливість істотно залежить від температури – зазвичай за законом Кюрі: æ ~ K/T. Однак для більшості металів парамагнітна сприйнятливість «вільного» газу електронів не залежить від температури, тому що зумовлена механізмом

Паулі: æ ~ + (10^{-6} … 10^{-5}).

9. У більшості *діелектриків*, що практично не мають електронів провідності, магнітні моменти електронних оболонок (орбіталей) іонів або молекул скомпенсовані (магнітний момент можуть іноді мати лише ядра, але ядерний парамагнетизм надзвичайно малий). Тому діелектрики зазвичай діамагнітні. Лише в деяких діелектриках, що мають атоми або іони з нескомпенсованими спінами у *d*- і *f*-електронних оболонках, виявляється парамагнетизм Ланжевена – Кюрі.

10. У *металах* може переважати як слабкий діамагнетизм, так і слабкий парамагнетизм. Парамагнетизм металів складається як зі спінового парамагнетизму, властивого електронам провідності (парамагнетизм Паулі), так і парамагнетизму електронних оболонок атомів (іонів), що складають кристалічні решітки металів. Оскільки енергія Фермі електронів у металів майже не змінюється у разі зміни температури, то й парамагнетизм, зумовлений електронами провідності, від температури не залежить. Тому, наприклад, лужні і лужноземельні метали, у яких електронні оболонки іонів позбавлені магнітного моменту, а парамагнетизм зумовлений виняткова електронами провідності, мають додатну (парамагнітну) сприйнятливість, котра не залежить від температури. Але електрони у металах можуть виявляти і діамагнітний ефект (діамагнетизм Ландау), оскільки рух електронів у магнітному полі квантується: якщо зовнішнього магнітного поля немає ($\boldsymbol{H} = 0$), то для електронів у металі немає дискретних стаціонарних станів; але вони виникають якщо $\boldsymbol{H} \neq 0$. Річ у тім, що під дією сили Лоренца під час руху електрон також обертається навколо $\boldsymbol{H}$ з циклотронною частотою $\omega_c = eH/m_e c$, а цей складний рух можна розглядати як осцилятор, що може набувати тільки дискретних значень. Викликаний цим ефектом діамагнетизм Ландау часто робить малий від'ємний внесок у магнітну сприйнятливість металів.

11. Більшість нелегованих *напівпровідників* – діамагнітні. Парамагнітну сприйнятливість легованих напівпровідників зумовлюють електрони провідності, і в найпростішому випадку вона залежить від температури T експоненціально: $æ = AT^{1/2}\exp(-\Delta E/2k_BT)$, де A – константа речовини; ΔE – ширина забороненої зони напівпровідника. Однак особливості індивідуальної структури напівпровідників сильно змінюють цю загальну залежність. Таким чином, за низьких температур напівпровідники зазвичай діамагнітні, але за високих температур у них може виявлятися парамагнетизм електронного газу, що перевершить діамагнітний внесок у сприйнятливість.

12. Нанофізика – це науковий напрям у галузі фізичного матеріалознавства, що натепер вважається одним з найбільш перспективних. Це створення і вивчення структури та властивостей матеріалів, сконденсованих з дуже *малих кристалів, кластерів, фрагментів,* які мають усього 10^3–10^6 атомів. Головна причина відмінності наноматеріалів від звичайних матеріалів полягає в тому, що ці речовини мають *дуже велике значення коефіцієнта відношення поверхні до об'єму*. Чим менший розмір нанокластера, тим більше вплив властивостей поверхні переважає над об'ємними властивостями. У деякому сенсі наноструктури дозволяють трансформувати властивості поверхні кристала в об'ємні властивості.

13. Нанотехнологія – науково-технічний напрям зі створення матеріалів, функціональних структур і приладів нанометрових розмірів. Саме завдяки малим розмірам блоків (частинок, гранул, фаз), з яких вони побудовані, наноматеріали демонструють унікальні механічні, оптичні електричні й магнітні властивості.

14. Наноструктурування об'ємних магнітних матеріалів дозволяє в широких межах керувати їх характеристиками. Нанотехнології можна застосовувати для створення матеріалів із заданим видом кривої намагнічування – як для рекордно магнітом'яких матеріалів, так і для надзвичайно магнітотвердих матеріалів.

15. Магнітні матеріали такого типу, що демонструють здатність до великого намагнічування і в той же час відсутність гістерезису, називаються *суперпарамагнетиками*. Суть цієї назви полягає в тому, що за температури, нижчої від точки Кюрі й у широкому інтервалі температур вони залишаються немовби в парамагнітній фазі.

16. Магнітоопором називають ефект, зумовлений зміною електричної провідності твердого тіла при вміщенні його в магнітне поле. Багатошарові структури, складені із шарів немагнітного матеріалу, що чергуються між протилежно намагніченими феромагнітними матеріалами, демонструють значну зміну опору під час внесення їх у магнітне поле. Це явище називають ефектом гігантського магнітоопору. Ефект може бути як подовжнім, якщо електричний струм протікає в площині шарів, так і поперечним – якщо струм є перпендикулярний до шарів.

17. В останні роки активно розвивається нова науково-технічна галузь – *магнітоелектроніка*, або, як тепер її називають – «*спінтроніка*», яка займається

вивченням і практичними застосуваннями ефектів і пристроїв, що використовують *спіни електронів*. Спінтроніка вивчає магнітні й магнітооптичні взаємодії в металевих і напівпровідникових структурах, а також квантові магнітні явища в структурах нанометрового розміру.

18. Перенос електричного струму через магнітний перехід за певних умов супроводжується процесом перенесення спіну, що призводить, зокрема, до перемагнічування шаруватих нанорозмірних структур. Теоретичний розгляд даного явища ґрунтується на уявленні про *обмінну взаємодію* між електронами – носіями заряду – і магнітними решітками феро-, фери- або антиферомагнетиків.

19. Магнітні матеріали здавна широко застосовують в електротехніці й електроніці, але в останні роки бурхливого розвитку інформаційних технологій вони набувають ще більшої значущості. Магнетики є основними робочими тілами в магнітоакустиці, техніці НВЧ, магнітооптиці й у магнітоелектроніці (спінтроніці). Удосконалення елементів, що засновані на принципі магнетизму, підтримується швидким зростанням мікроелектронних і, особливо, наноелектронних технологій.

6. Діелектрики

6.1. Визначальні особливості діелектриків

У межах ***макроскопічної теорії***, у якій діелектрик розглядається як суцільне середовище, особливі електричні властивості діелектриків (високий електричний опір і здатність до поляризації), що відрізняють їх від металів, зумовлені тим, що в металах концентрація *вільних* електронів ($n_e \approx 10^{22}$ см$^{-3}$) майже така ж сама, як і концентрація атомів. Навпаки, у діелектриках *вільних* електронів надзвичайно мало (за кімнатної температури $n_e \approx 10^8 - 10^{15}$ см$^{-3}$), тому вони не перешкоджають проникненню в діелектрик електричного поля, що й спричиняє поляризацію. У металах, як відомо, електричне поле практично дорівнює нулю.

Із погляду ***мікроскопічної теорії*** твердих тіл велику різницю концентрацій вільних електронів у діелектриках і металах спричинено різною природою їх хімічних зв'язків (див. розділ 1.1, рис. 1.6). У той час, як для провідників характерний *металічний* зв'язок, що призводить до газу вільних електронів, у діелектриках можливі різні види зв'язків (іонний, ковалентний, молекулярний і вторинний (дисперсійний)), які зумовлені *зв'язаними станами* електронів. У результаті електричне поле, прикладене ззовні до діелектрика, майже не спричиняє у ньому *електропровідність* (перенесення вільних носіїв заряду), але електричне поле *зміщує* зв'язані в атомах, іонах і молекулах заряджені частинки, тобто викликає *поляризацію*. В індукованій зовнішнім електричним полем поляризації беруть участь майже *всі* складові частинки діелектрика – вони змінюють своє взаємне розміщення. Лише дуже мала кількість відносно вільних заряджених частинок, що здатні до переносу крізь діелектрик електричні заряди, зумовлює малу електропровідність.

У разі впливу на діелектрик електричного, магнітного або механічного полів, а також зі зміною температури чи освітленості діелектриків, у них виникають різноманітні фізичні явища. Більшість з цих явищ спричинено електричною поляризацією, і тому вони характерні тільки для діелектриків. Водночас під дією поля деякі фізичні явища спостерігаються також у напівпровідниках і металах. Тому варто розглянути принципові відмінності між цими класами речовин.

Діелектрики і метали істотно відрізняються один від одного як за електричними й оптичними, так і за тепловими й механічними властивостями.

Електричні властивості діелектриків і металів протилежні. Поляризація – найважливіше явище для діелектриків – у металах не виникає через високу концентрацію вільних електронів, які утворюють майже вільний електронний газ, що оточує позитивно заряджені іони. Наявність такого електронного газу зумовлює *екранування* електричного поля. Лише за дуже високих частот, що перевищують частоту видимого оком світла (близько 10^{16} Гц), електронний газ у металах *не встигає* взаємодіяти з електромагнітним полем, у результаті чого стає можливою поляризація зміщення глибинних електронних оболонок іонів відносно ядер. Цей процес *поляризації металів*, який відбуваються на частотах, більших, ніж оптичні, визначає *діелектричну проникність металів*.

Температурний хід *провідності* σ діелектриків і металів – протилежний: у той час, як у діелектриках величина σ збільшується з підвищенням температури за експонентним законом (оскільки тепловий рух генерує нові носії заряду), у металах σ змінюється приблизно як T^{-1} через розсіювання носіїв заряду на теплових коливаннях кристалічної ґратки. Тому за низьких температур електропровідність металів різко зростає, прямуючи у випадку надпровідності до нескінченності ($\sigma = \infty$). У діелектриках, навпаки, за низьких температур значення σ наближається до нуля, оскільки в умовах, коли не відбувається теплового руху і немає радіаційних впливів, вільні носії заряду не генеруються.

Порівнюючи ***оптичні*** властивості діелектриків і металів, слід зазначити, що вільні електрони в металах зумовлюють майже повне відбиття електромагнітних хвиль від поверхні металів, чим і пояснюється їх характерний блиск. Навпаки, електромагнітні хвилі оптичної частоти легко проникають у діелектрики, тобто більшість діелектриків оптично прозорі (забарвлення й непрозорість деяких з них пояснюється наявністю домішок, що поглинають або розсіюють світло на неоднорідній структурі).

За ***механічними*** властивостями діелектрики вирізняються крихкістю, оскільки у разі механічного впливу іони й молекули, які є їх складовими частинками, не можуть заміщувати одні одних, що призводить до руйнування діелектрика. У діелектриках часто утворюються складні багатоатомні структури з різними за фізичною природою взаємодіями структурних елементів. Пружна деформація діелектриків, як правило, не перевищує 0,1% , а пластична деформація зазвичай не спостерігається.

Метали навпаки, пластичні, оскільки «зцементовані газом вільних електронів» іони металу набувають здатності переміщуватися під впливом механічної напруженості; пластична деформація металів може бути дуже

великою (до 20…40%). Напівпровідники, у яких переважають гомеополярні взаємодії між атомами, за механічними властивостями наближені до діелектриків.

Теплові *характеристики* металів і діелектриків також дуже різні, і здебільшого вони розрізняються значенням *теплопровідності*. Дуже велика теплопровідність металів пояснюється участю в перенесенні теплоти газу вільних електронів, тоді як у твердих діелектриках теплота поширюється, головним чином, завдяки коливанням кристалічної решітки (фононам). Але трапляються винятки, коли й фононна теплопровідність діелектрика (алмазу, оксиду берилію, оксиду магнію тощо) у нормальних умовах може майже зрівнятися з теплопровідністю металу.

Напівпровідники за тепловими властивостями наближені до діелектриків: концентрація газу вільних електронів у них недостатня, щоб впливати на фононну теплопровідність. Тільки за низьких температур фононна теплопровідність більшості діелектриків і напівпровідників може бути порівнянною з електронною теплопровідністю металів.

За *тепловим розширенням* і *теплоємністю* метали і діелектрики якісно не розрізняються (теплоємність електронного газу металів завдяки квантовим ефектам дуже мала порівняно з теплоємністю, зумовленою коливаннями кристалічної ґратки).

Вивчення багатьох діелектриків й металів показує, що основні відмінності їх властивостей у межах класичної фізики обумовлені наявністю в металах вільних електронів, а в діелектриках – зв’язаних електронів; у квантово-механічному висвітленні відмінність властивостей металів і діелектриків пояснюється *зонною теорією*, див. розділ 3.6. Валентні електрони *діелектриків* (які здебільшого є іонними і молекулярними кристалами) дуже сильно *локалізовані*: не на зв’язках *поміж* атомами (як у випадку напівпровідників), а поблизу *окремих* аніонів або молекул. Енергія зв’язку електронів у діелектриках набагато перевищує не тільки теплову енергію ($\Delta E >> k_B T$), але й енергію світла ($\Delta E > \hbar\nu$). Тому ймовірність збудження електронів мала. Крім того, мала кривизна зон у діелектрику в околі екстремумів означає *великі ефективні маси* носіїв заряду, що призводить до *низької рухливості електронів* у діелектриках.

Діелектрики і напівпровідники схожі у тому сенсі, що за підвищеної температури у зовнішніх полях як електропровідність, так і поляризація у них

виявляються одночасно. Розрізнити електропровідність і поляризацію неважко: електричний струм, зумовлений електропровідністю, змінюється синфазно з прикладеною напругою й існує доти, доки на речовину діє електричне поле. Водночас поляризація викликає *струм зміщення*, який має зрушення за фазою на $\pi/2$ відносно фази синусоїдного електричного поля.

Як діелектрики, так і напівпровідники мають винятково *активаційну електропровідність*. Це означає, що без зовнішніх впливів (збуджень) і за нульової температури (ідеальний випадок) ці речовини не мають вільних носіїв заряду і, отже, належать до ізоляторів.

Гомеополярні (і частково гетерополярні) кристали характеризуються забороненою зоною (енергетичною щілиною) в електронному спектрі і можуть бути віднесені до діелектриків, якщо величина щілини $\Delta E \geq 3$ еВ. Цей поділ ґрунтується на тому, що видиме людському оку світло має відповідну енергію фотонів. Отже, оптично прозорий алмаз з енергією щілини $\Delta E \approx 5$ еВ має належати до діелектриків, а непрозорий кремній з енергією щілини $\Delta E \approx 1{,}1$ еВ – до напівпровідників. Але діелектрики й напівпровідники не мають принципових відмінностей ні за характером температурної залежності провідності, ні за фактом наявності чи відсутності енергетичної щілини в енергетичному спектрі. (Нагадаймо, що в металах енергетичної щілини в електронному спектрі немає, і їх провідність з підвищенням температури знижується).

Таким чином, за електронним спектром діелектрики й напівпровідники якісно подібні: і ті й ті мають енергетичну щілину в спектрі електронних станів. Однак у напівпровідниках ця щілина (заборонена зона) набагато менша. Істотна розбіжність між діелектриками і напівпровідниками виявляється, однак, у *частотній залежності поглинання* електромагнітних хвиль у цих речовинах. Як згадувалося, діелектрики прозорі в оптичному діапазоні хвиль: фундаментальне поглинання в них спостерігається в області ультрафіолетових хвиль. На такій дуже високій частоті (порядку 10^{16} Гц) енергія кванта світла перевищує ширину забороненої зони будь-якого діелектрика, унаслідок чого в ньому виникає фотопровідність і поглинання.

У напівпровідниках таке поглинання відбувається вже на оптичних частотах (порядку 10^{15} Гц), зате напівпровідники прозорі в ІЧ діапазоні довжин хвиль. Річ у тім, що гомеополярна решітка напівпровідника не взаємодіє з електромагнітними хвилями, енергія кванта яких не достатня для фотозбудження електронів. Навпаки, іонні кристали (діелектрики) майже повністю відбивають і поглинають ІЧ хвилі через оптично активні коливання їх

іонної кристалічної ґратки. У результаті іонні кристали поводяться в інфрачервоній (ІЧ) області спектра як «іонні провідники».

Слід зазначити, що *механізми електропровідності* напівпровідників і діелектриків істотно різняться. Носії заряду в напівпровідниках (електрони й дірки) мають настільки ж високу рухливість, як і в металах (або навіть більшу) – через слабку взаємодію електронів із кристалічною решіткою напівпровідника. Механізм перенесення заряду в напівпровідниках може бути дрейфовим або ж дифузійним. Ці механізми перенесення заряду зумовлюють високу швидкодію напівпровідникових приладів. Навпаки, у діелектриках (до яких належать здебільшого іонні кристали) переважає «стрибковий» механізм електроперенесу заряду. Це характерно не тільки для іонів, але й для термічно генерованих електронів і дірок. Останні, внаслідок електричної поляризації іонної кристалічної ґратки, переходять у малорухомий зв'язаний, поляро́нний стан.

Отже, у діелектриках переважає стрибкова (поляро́нна та іонна) електропровідність, у той час, як у напівпровідниках (і металах) перенесення заряду характеризується дрейфовим або дифузійним механізмом.

Електропровідність напівпровідників займає широкий інтервал, що розділяє провідність металів і діелектриків. Наприклад, для дуже чистого кремнію за температури 300 К провідність складає $\sigma = 5 \cdot 10^{-4}$ См/м, а для чистого германію – провідність $\sigma = 2{,}5$ См/м. Тобто значення провідності напівпровідників у $10^6 \ldots 10^{10}$ разів менша, ніж провідність металів, але приблизно настільки ж вона перевищує провідність діелектриків. Залежність $\sigma(T)$ напівпровідників у виняткових випадках і в невеликому температурному інтервалі може мати «металічний характер», але в цілому в напівпровідниках і в діелектриках температурні залежності провідності здебільшого подібні.

Кількісна відмінність між шириною забороненої зони й провідністю зумовлює істотні відмінності між *оптичними, магнітними і електричними властивостях* діелектриків і напівпровідників. В оптичному діапазоні хвиль діелектрики прозорі, а напівпровідники відбивають світло і мають майже металічний блиск. Причина цього полягає в тому, що вузька енергетична щілина напівпровідників дозволяє світловим квантам з енергією близько 2…3 еВ збуджувати вільні електрони, що й зумовлює (як і в металах) відбиття світла. У діелектриках таке відбиття відбувається лише у невидимій для ока ультрафіолетовій частині спектра.

Ковалентні кристали напівпровідників (типу кремнію) на відміну від іонних кристалів (діелектриків) *прозорі в інфрачервоній області спектра*, тому що

енергія квантів цієї частоти (10^{12}…10^{14} Гц) недостатня для збудження вільних електронів. Тому в інфрачервоній техніці і силіцій, і германій на частотах 10^{12}…10^{13} Гц використовують як прозорі матеріали оптичних елементів (лінз). Отже, типові напівпровідники Ge і Si в інфрачервоному діапазоні *відіграють роль «майже ідеальних» діелектриків*. У той же час звичайно застосовувані в оптиці скло й іонні кристали в інфрачервоній області (ІЧ) не використовують, оскільки вони інтенсивно відбивають і поглинають електромагнітні хвилі (бо в інфрачервоному діапазоні наявні власні частоти коливань кристалічної ґратки, що спричиняють поглинання цих хвиль).

Таким чином, доцільно не поділяти речовини на діелектрики і напівпровідники, а розрізняти напівпровідникові й діелектричні властивості кристалів, що мають відповідну енергетичну щілину в спектрі електронних станів.

Підводячи підсумки цього обговорення і почасти випереджаючи викладене в наступних розділах, можна навести основні властивості діелектрика.

Основні особливості діелектриків:

- Діелектрик зазвичай – електроізолювальний матеріал (ізолятор), він вирізняється малою провідністю: $\sigma = 10^{-12}$…10^{-20} См/м.
- Твердий діелектрик-кристал з гомеополярними зв’язками має велику ширину забороненої зони для електронів провідності: $\Delta E > 3$ еВ (для діелектриків з молекулярним і з «чисто» іонним зв’язком електрони не об’єднуються в зони, тому застосування зонної теорії до таких діелектриків неправомірно).
- Для діелектриків (як і для напівпровідників) температурна залежність провідності $\sigma(T)$ має активаційний характер, являючи собою експоненту. У діелектриках і напівпровідниках за низької температури ($T \to 0$) провідність практично зникає ($\sigma \to 0$). Унаслідок великої чутливості до зміни температури те чи інше значення електропровідності для діелектрика (так само, як і для напівпровідника) не є його «фундаментальною» характеристикою. Такою характеристикою для більшості діелектриків є діелектрична проникність ε, що характеризує процеси електричної поляризації. У діелектрику поляризація індукується найчастіше прикладеним ззовні електричним полем, але може виникати і внаслідок інших причин.
- Поняття «діелектрик» ширше, ніж поняття «ізолятор», оскільки діелектрик може служити активним перетворювачем енергії й інформації (див. розділ 7). У разі п’єзоелектричного ефекту відбувається оборотне перетворення механічної

енергії в електричну енергію, а у разі електрокалоричного ефекту в електрику перетворюється теплота. Діелектрик здатний також перетворювати світлову енергію в електричну (*фотополяризація*). У сильних електричних полях деякі діелектрики виявляють електричну нелінійність (перетворення частоти) і здатні до довгострокової електричної реєстрації сигналу (пам'яті).

- Електрична поляризація є основною фізичною властивістю діелектрика. Крім того, діелектрики, особливо ті, котрі застосовуються як електроізоляційний матеріал, оцінюють за діелектричними втратами (tgδ) та електричною міцністю ($E_{пр}$). Із погляду електродинаміки діелектрик являє собою середовище, у якому відбувається *поширення, нагромадження і розсіювання* електричної енергії. Поширення електромагнітних хвиль у діелектрику сповільнюється в $\sqrt{\varepsilon}$ раз. Нагромадження енергії в діелектрику пропорційне величині ε (електричний конденсатор), а розсіювання енергії являє собою втрати, що характеризуються параметром ε·tgδ.

- Фундаментальною характеристикою діелектрика є також його здатність довгостроково зберігати постійне електричне поле. У металах це поле дорівнює нулю, а в напівпровідниках воно зберігається на короткий час і то лише у мікроділянках.

- Із зниженням температури провідність σ діелектриків знижується і коли $T \to 0$, провідність $\sigma \to 0$. Тобто у діелектриках (як і в напівпровідниках) в основному стані ($T = 0$) носіїв заряду немає; вони збуджуються термічно з підвищенням температури.

Отже, істотно відрізняються від діелектриків і напівпровідників тільки метали. Між діелектриками і напівпровідниками ця відмінність не настільки виразна.

6.2. Фізичні основи поляризації діелектриків

Вектори електричного поля, індукції та поляризованості. Найважливіша властивість діелектриків – *електрична поляризація.* Як правило, вона індукується зовнішнім полем. В активних діелектриках поляризація не тільки індукується прикладеним ззовні електричним полем, але й може існувати спонтанно (самовільно), що зумовлено існуванням у них внутрішньокристалічного електричного поля. Електричні заряди в структурі діелектриків зв'язані дуже сильно, й тому концентрація вільних носіїв заряду, що спричиняють електропровідність, у діелектриках зазвичай вкрай мала. Тому надалі, розглядаючи поляризацію діелектриків, для спрощення будемо вважати, що електрична провідність у діелектрику відсутня ($\sigma = 0$).

Оскільки *електроіндукована поляризація* відбувається під дією зовнішнього електричного поля, то електричні заряди частинок, з яких складається діелектрик, *зміщуються* з рівноважного стану, унаслідок чого в діелектрику індукується *електричний момент*: $\boldsymbol{M} = \sum_{i=1}^{N} q_i x_i$, де N – кількість заряджених частинок діелектрика; q_i – електричний заряд i-ї частинки; x_i – зміщення цього заряду з рівноважного стану під дією електричного поля $\boldsymbol{E}$. Одиниця виміру електричного моменту – кулон-метр: [$\boldsymbol{M}$] = [Кл · м].

Об'ємну густину електричного моменту називають *поляризованістю*: $\boldsymbol{P} = \boldsymbol{M}/V$, де V – об'єм поляризованого діелектрика. Одиниця виміру поляризованості P – кулон на квадратний метр (Кл/м^2). Вона відповідає й іншому визначенню поляризованості як густини *поверхневого пов'язаного заряду* на електродах поляризованого діелектрика (рис. 6.1, *а*).

Поляризованість (яку часто, але не зовсім точно, називають *поляризацією*) кількісно характеризує міру електричного моменту в діелектрику і залежить як від значення електричного поля, так і від структурних особливостей (хімічного складу) цього діелектрика. Очевидно, що поляризованість тим більша, чим вища *напруженість електричного поля,* що визначається виразом $\boldsymbol{E} = \boldsymbol{U}/l$, де $\boldsymbol{U}$ – електрична напруга, прикладена до діелектрика; l – товщина діелектрика. Одиниця напруженості електричного поля E – вольт на метр (В/м).

У загальному випадку залежність $P(E)$ може бути складною (рис. 6.1, *б)*, але для більшості діелектриків, якщо електричне поле мале, зв'язок P та E можна вважати лінійним:

$$P = \varepsilon_0 \chi E, \qquad (6.1)$$

де χ – *діелектрична сприйнятливість* (безрозмірний параметр). Для вакууму $\chi = 0$, для більшості діелектриків $\chi = 0{,}5 – 10$, у різних кристалах $\chi = 10 – 1000$. Параметр $\varepsilon_0 = 8{,}854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м називають *електричною постійною*, котра в системі СІ узгоджує розмірності P та E (Ф – *фарада* – одиниця електричної ємності; Ф = Кл/В.

Крім вектора поляризованості, для опису електричної поляризації вводиться ще один параметр – *електрична індукція*:

$$D = \varepsilon_0 E + P. \qquad (6.2)$$

Індукцію визначають у тих самих одиницях, що й поляризованість: D = Кл/м^2; вона характеризується також поверхневою густиною електричного заряду на металевому електроді. Якщо діелектрик з металевими електродами подати як електричний конденсатор (рис. 6.1, *в)*, то електрична індукція характеризує *повний заряд* на обкладинках цього конденсатора: $D = \rho_п$, у той час, як поляризованість P стосується тільки частину повного заряду, що *зв'язана зарядами протилежного знака*, які прилягають до поверхні поляризованого діелектрика:

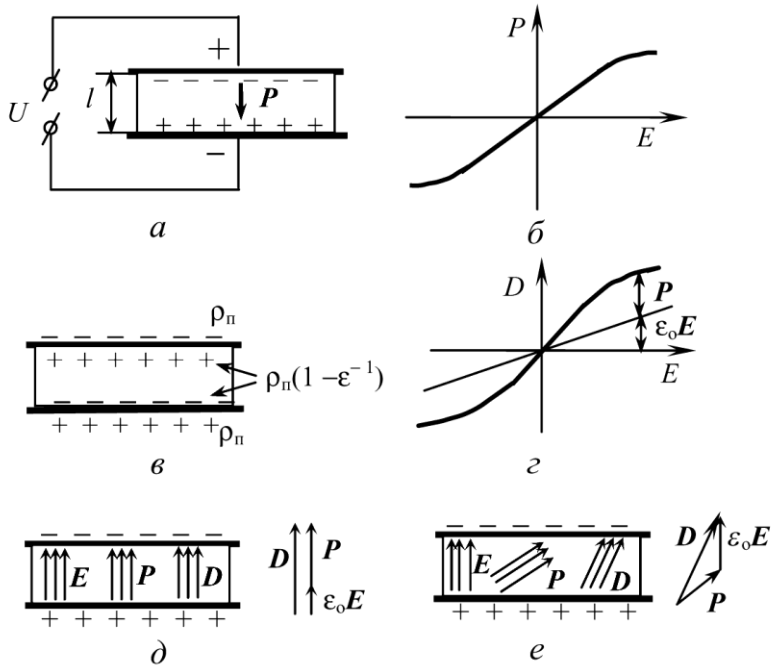


Рис. 6.1. Макроскопічний опис електричної поляризації

$$P = \rho_п (1 - \varepsilon^{-1}),$$

де $\rho_п$ – густина поверхневого електричного заряду на електродах. Параметр ε вводиться як коефіцієнт пропорційності електричної індукції і напруженості поля:

$$D = \varepsilon\varepsilon_0 E. \qquad (6.3)$$

Безрозмірний параметр ε – *відносна діелектрична проникність*, що зв'язана з *діелектричною сприйнятливістю* χ співвідношенням: $\varepsilon = 1 + \chi$.

У сильних електричних полях прості лінійні співвідношення (6.2) і (6.3) порушуються через те, що стає істотною діелектрична *нелінійність* (рис. 6.1, *г)*: $\varepsilon = \varepsilon(E)$, оскільки $\chi = \chi(E)$. Нелінійність більшості діелектриків мала і може враховуватися тільки в разі впливу на діелектрик вкрай великих електричних полів: $10^8 – 10^{10}$ В/м (у той час, як електрична міцність $E_{пр}$ твердих діелектриків менша: $E_{пр} = 10^7 – 10^9$ В/м). Отже, у більшості діелектриків електричний пробій настає раніше, ніж у них могла б помітно виявитися нелінійність. Однак нелінійність деяких матеріалів – сегнетоелектриків – нелінійність може виявитися великою вже в полях 10^6 В/м, тобто в електричних полях, значно менших, ніж напруженість електричного пробою $E_{пр}$.

Нелінійність особливо велика нижче від точки Кюрі сегнетоелектриків, де вона зумовлюється переполяризацією доменів – ділянками з однаково спрямованою спонтанною поляризацією. Діелектрична нелінійність – фізична основа для сучасних і перспективних застосувань сегнетоелектричних матеріалів в електроніці (див. розділ 7.6).

Крім того, діелектрична нелінійність – одна з важливих технічних характеристик сучасних *електрострикційних матеріалів*, що виготовляються із сегнетоелектричної кераміки з розмитим фазовим переходом і великою діелектричною проникністю ($\varepsilon > 10^4$). Залежність $\varepsilon(E)$ виявляється в них уже за напруженості поля 10^5 В/м.

Для опису діелектричної нелінійності функціональну залежність $\varepsilon(E)$ або $\chi(E)$ доцільно подати у вигляді швидкозбіжного степеневого ряду:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon + \varepsilon_1 E + \varepsilon_2 E^2 + \varepsilon_3 E^3 + \varepsilon_4 E^4 + ... \qquad (6.4)$$

Для діелектриків *центросиметричної структури*, до яких, зокрема, належить і електрострикційна кераміка, коефіцієнти при непарних степенях E стають нульовими, оскільки залежність $\varepsilon(E)$ парна. Зважаючи на швидкозбіжність ряду (6.4), можна співвіднести параметр ε_2 з диференціальним параметром діелектричної нелінійності N_ε:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon + \varepsilon_2 E^2;\ N_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon}\frac{\partial\varepsilon(E)}{\partial E};\ \varepsilon_2 = \frac{1}{2E}\frac{\partial\varepsilon(E)}{\partial E} = \frac{\varepsilon N_\varepsilon}{2E}.$$

Що стосується *нецентросиметричних діелектриків*, до яких належить більшість активних діелектриків, то потрібно враховувати як парні, так і непарні степені в рівнянні (6.4). Зважаючи на швидку збіжність ряду (6.4),

досить враховувати тільки коефіцієнт ε_1, за допомогою якого можна виразити параметр нелінійності:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon + \varepsilon_1 E; \qquad \varepsilon_1 = \partial\varepsilon(E)/\partial E = \varepsilon N_\varepsilon.$$

Залежність діелектричної проникності від напруженості електричного поля відображає мікроскопічні процеси поляризації, за яких від внутрікристалічного поля F (зв'язаного із полем E) нелінійно залежить *діелектрична поляризованість* α.

На відміну від більшості діелектриків – електроізоляційних матеріалів, електричні властивості яких ізотропні (однакові у всіх напрямах), – активним діелектрикам зазвичай властива *анізотропія* електричних і пружних характеристик, тобто електричні й електромеханічні параметри п'єзоелектриків *різні у різних напрямах* кристала або текстури.

Варто зазначити, що напруженість електричного поля ***E***, поляризованість ***P*** та електрична індукція ***D*** **–** векторні величини. Вектори ***D***, ***E*** і ***P*** у звичайних *ізотропних* діелектриках – колінеарні. Зв'язок цих векторів в електричному конденсаторі з металевими обкладинками, який містить ізотропний діелектрик, показано на рис. 6.1, *е.*

Напрямленість векторів ***D***, ***E*** і ***P*** в *анізотропному* діелектрику різна. Якщо діелектрик ізотропний, то ця векторна сума відповідає сумі довжин векторів, оскільки напрями усіх трьох векторів збігаються. Навпаки, в анізотропному діелектрику електричне поле, збуджене зарядами на обкладинках конденсатора і спрямоване перпендикулярно до цих обкладинок (рис. 6.1, *е)*, індукує поляризацію, спрямовану відповідно до особливостей пружних зв'язків електричних зарядів анізотропного діелектрика, тому *вектор* ***P*** *не є паралельним векторові* ***E.***

Сумарний вектор електричної індукції ***D*** також відрізняється за напрямом від вектора ***E***, унаслідок чого діелектрична проникність, що характеризує зв'язок ***D*** і ***E***, виявляється особливим параметром, що розрізняється у *різних напрямах*.

Тензор діелектричної проникності. На відміну від *скалярних* параметрів (таких, як густина ρ, температура T або питома теплоємність C_V) вектори задаються *трьома* параметрами – їх проекціями на координатні осі. Відповідно полярні вектори D, E і P можна подавати і без позначення вектора, але з нижнім індексом m, n = 1, 2, 6. Перетворюючи один вектор в інший, наприклад, описуючи електричну поляризацію

$$D_m = \varepsilon_0 \varepsilon_{mn} E_n, \qquad P_m = \varepsilon_0 \chi_{mn} E_n \tag{6.5}$$

для анізотропних середовищ, потрібно використовувати компоненти тензорів ε_{mn} і χ_{mn} із *двома індексами*. Один з цих індексів походить від вектора «впливу» (у цьому випадку E_n), а другий – від вектора «відгуку» (наприклад, P_m), напрям якого не завжди відповідає напряму впливу (див. рис. 6.1, *е*).

Отже, для аналізу електричних, механічних і електромеханічних властивостей кристалів треба використовувати тензори – фізичні або математичні величини, що змінюються за іншими законами, ніж скалярні величини.

Як відомо, векторна алгебра відрізняється від звичайної алгебри введенням понять *градієнта* (наприклад, $\boldsymbol{E}$ = grad φ, де φ – електричний потенціал), *дивергенції* (одне з рівнянь Максвелла div $\boldsymbol{E} = \rho/|\varepsilon_0|$) та *ротора* (друге рівняння Максвелла rot $\boldsymbol{E} = -\partial \boldsymbol{B}/\partial t$). При цьому вектори – це *тензори першого рангу* (їх записують з одним нижнім індексом: E_n, D_m, P_m) .

Скалярні величини за цією класифікацією – *тензори нульового рангу* (їх записують без нижніх координатних індексів), що змінюються за законами звичайної алгебри (наприклад, $\Delta Q = C_V \Delta T$, тобто зміна кількості теплоти дорівнює добуткові теплоємності на зміну температури).

Діелектрична проникність ε_{mn} і сприйнятливість χ_{mn} так само, як і провідність σ_{mn}, магнітна проникність μ_{mn} та деякі інші параметри анізотропних кристалів і текстур являють собою *тензори другого рангу*. Індекси, що повторюються у формулі (6.5), означають підсумовування: наприклад, $D_m = \varepsilon_0 \varepsilon_{mn} E_n$ означає

$$D_m = \varepsilon_0 \sum_{n=1}^{3} \varepsilon_{mn} E_n , \quad (m, n = 1,2,3).$$

Кожне з рівнянь (6.5), таким чином, являє собою скорочений запис трьох рівнянь:

$$D_1 = \varepsilon_0 (\varepsilon_{11} E_1 + \varepsilon_{12} E_2 + \varepsilon_{13} E_3);$$
$$D_2 = \varepsilon_0 (\varepsilon_{21} E_1 + \varepsilon_{22} E_2 + \varepsilon_{23} E_3);$$
$$D_3 = \varepsilon_0 (\varepsilon_{31} E_1 + \varepsilon_{32} E_2 + \varepsilon_{33} E_3).$$

Параметри ε_{mn} поєднують різні компоненти векторів D_m та E_n, наприклад, ε_{13} є матеріальною постійною, що зв’язує компоненту електричної індукції D_1, індуковану в анізотропному кристалі, та компоненту електричного поля E_6. В ізотропному діелектрику, очевидно, $\varepsilon_{13} = 0$ і $\varepsilon_{12} = 0$, а відмінні від нуля тільки ε_{11}, ε_{22} і ε_{33}, які всі однакові і тому їх можна записати як скалярну величину: $\varepsilon_{mn} = \varepsilon$.

Компоненти тензора діелектричної проникності ε_{mn} доцільно подати у вигляді матриці

$$\varepsilon_{mn} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}. \qquad (6.6)$$

Для ізотропного діелектрика (скла, янтарю, пластмаси, неполяризованої кераміки і т. ін.) матриця (6.6) має тільки головну діагональ $\varepsilon_{mn} = \varepsilon$. Однак після тривалого прикладання сильного електричного поля сегнетоелектрична кераміка *поляризується* – в ній полем орієнтуються домени так, що з'являється виділений напрям – полярна вісь. Для такої поляризованої сегнетокераміки – тобто текстури, у якій виокремлено тільки одну вісь *z* (уздовж напряму *z* = 3), граничні властивості спостерігаються або вздовж цієї осі (ε_{33}), або перпендикулярно до неї ($\varepsilon_{33} = \varepsilon_{11}$). Тоді матриця ізотропного діелектрика $\varepsilon_{\text{із. д.}}$ матиме вигляд

$$\varepsilon_{mn\ \text{із. д}} = \begin{bmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{bmatrix},$$

а матриця поляризованої кераміки $\varepsilon_{\text{пол. кер}}$:

$$\varepsilon_{mn\ \text{пол. кер}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}.$$

У випадку низькосиметричних кристалів (з малою кількістю елементів симетрії) за довільної орієнтації вектора електричного впливу (не вздовж головних осей кристала) тензор діелектричної проникності може мати 6 (максимальна кількість) різних компонентів.

Із матриці (6.6) формально випливає, що таких компонентів має бути 9, але тензор ε_{mn} – *симетричний тензор* (так само, як і тензор *провідності* σ_{mn}) , тобто $\varepsilon_{mn} = \varepsilon_{nm}$ (або $\sigma_{mn} = \sigma_{nm}$). Матриця (6.6) симетрична відносно головної діагоналі. Таким матрицям завжди можна надати *діагонального вигляду*, коли всі компоненти тензора ε_{mn}, крім діагональних компонентів, стають нульовими.

З аналітичної геометрії відомо, що головні (діагональні) значення матриці можна зобразити осями еліпсоїда. У цьому разі це *еліпсоїд діелектричної проникності:*

$$x^2/\varepsilon_{11} + y^2/\varepsilon_{22} + z^2/\varepsilon_{33} = 1.$$

В ізотропних діелектриках $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \varepsilon_{33}$ і *діелектричний еліпсоїд* перетворюється в *сферу*. Для тетрагональних, гексагональних і тригональних кристалів, а також для поляризованої сегнетокераміки (тобто текстури) $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$, але вони відрізняються від ε_{33}, тому діелектричний еліпсоїд стає *еліпсоїдом обертання*. Для такого типу активних діелектриків існують два *головні значення* діелектричної проникності: ε_{11} і ε_{33}, що експериментально визначаються уздовж головної осі кристала і перпендикулярно до неї.

Для прикладу вкажемо, що до кристалічних діелектриків належить п'єзоелектрик кварц, для якого $\varepsilon_{11} = 4{,}5$ і $\varepsilon_{33} = 4{,}7$, сегнетоелектрик титанат барію з параметрами $\varepsilon_{11} = 4000$ і $\varepsilon_{33} = 200$ (якщо $T = 300$ К) і дигідрофосфат калію (*KDP*), у якому за температури 300 К $\varepsilon_{11} = 42$ і $\varepsilon_{33} = 22$.

Кристали низької симетрії (триклинні, моноклінні й ромбічні) характеризуються діелектричним *еліпсоїдом загального виду* і ***трьома*** головними значеннями ε_{mn} (наприклад, для сегнетоелектрика сегнетової солі $\varepsilon_{11} = 200$, $\varepsilon_{22} = 8{,}5$ і $\varepsilon_{33} = 7{,}5$). Діелектрична проникність кубічних (високосиметричних) кристалів ізотропна, наприклад для NaCl $\varepsilon = 5{,}6$.

Для індукованої поляризації (що відбувається в діелектриках у зовнішньому електричному полі) тензор ε_{mn} використовують у тих випадках, коли дієвим (*інтенсивним*) параметром є електричне поле E_n, а індукція D_m являє собою відгук (екстенсивний параметр). Інакше вводиться тензор, обернений тензорові діелектричної проникності: $\beta_{mn} = \varepsilon_{mn}^{-1}$. Безрозмірну фізичну величину β_{mn} називають діелектричною «непроникністю».

У рівняннях п'єзоефекту (їх розглянуто в сьомому розділі) недостатньо враховувати тільки тензорний характер ε_{mn} і β_{mn}. На величину діелектричної проникності впливають також «механічні» умови, у яких перебуває п'єзоелектричний кристал або текстура. Якщо під впливом електричного поля п'єзоелектрик може вільно деформуватися, то його діелектрична проникність буде більшою, ніж тоді, коли механічні деформації заборонені. Цей цікавий і важливий ефект зумовлено тим, що п'єзоелектрик є *електромеханічним перетворювачем*, тому підведена до нього електрична енергія спричиняє не тільки електричне зміщення електронів, іонів або диполів, але й *макроскопічну* пружну полярну деформацію *п'єзоелектрика як цілого*. У «механічно затиснутому» кристалі (тобто в ідеальному випадку – коли деформації всього кристала заборонені) електрична поляризація зводиться тільки до мікроскопічних зміщень електричних зарядів.

У зв'язку з цим розрізняють ε^X – діелектричну проникність *вільного кристала*, у якому механічні напруження $X = 0$ і поряд з іншими механізмами

поляризації виявляється п'єзоелектрична поляризація, та ε^x – діелектричну проникність *затиснутого кристала*, де п'єзоелектричної деформації немає (x = 0), а діють тільки *мікроскопічні* механізми поляризації. Для п'єзоелектриків завжди виконується нерівність $\varepsilon^X > \varepsilon^x$, оскільки ε^X містить додатковий механізм оборотної акумуляції енергії – пружне зміщення кристала як цілого. «П'єзоелектричний внесок» у діелектричну проникність може бути різним. Наприклад, для кварцу точні значення вимірювань такі: $\varepsilon_{11}^X = 4{,}52$ і $\varepsilon_{11}^x = 4{,}43$, $\varepsilon_{33}^X = 4{,}70$ і $\varepsilon_{33}^x = 4{,}64$; і в цьому кристалі $(\varepsilon_{11}^X - \varepsilon_{11}^x) = 0{,}09$, $(\varepsilon_{33}^X - \varepsilon_{33}^x) = 0{,}06$. У кристалі титанату барію за температури 300 К: $\varepsilon_{11}^X = 4000$ і $\varepsilon_{11}^x = 2000$, $\varepsilon_{33}^X = 200$ і $\varepsilon_{33}^x = 90$, тому «п'єзоелектричний внесок» у діелектричну проникність у такому кристалі більший: $(\varepsilon_{11}^X - \varepsilon_{11}^x) = 2000$; $(\varepsilon_{33}^X - \varepsilon_{33}^x) = 110$. Цей внесок відрізняється великою анізотропією і становить близько половини від загального внеску в діелектричну проникність.

Механізми електричної поляризації. Мікроскопічні уявлення про механізми поляризації діелектриків можуть бути зведені до декількох порівняно простих моделей виникнення й зміни в електричному полі електричного моменту. Оскільки квантово-механічні розрахунки взаємодії електронних оболонок і ядер атомів складні навіть для окремих простих молекул, то для розгляду поляризації в тілах, що складаються з безлічі атомів, іонів і молекул доцільно застосувати простіші моделі поляризації на основі класичної фізики.

В електричному полі, прикладеному до діелектрика, зв'язані електричні заряди зміщуються відносно один одного, унаслідок чого діелектрик стає поляризованим. Зовнішнє електричне поле індукує у частинках діелектрика елементарні електричні моменти $p = qx$ (де q – значення електричних зарядів, що зміщуються, x – взаємне зміщення зарядів протилежного знака).

В утворенні такого *індукованого полем* електричного моменту можуть брати участь:

– електрони, що зміщаються з рівноважних станів в атомах відносно позитивно заряджених ядер;

– іони, що відхиляються від рівноважного стану в кристалічній решітці;

– диполі – полярні молекули або радикали, що змінюють під дією поля свою орієнтацію.

У п’єзоелектричних текстурах (сегнетокераміці, п’єзокомпозитах) у створенні електричного моменту можуть брати участь також *макродиполі* – полярні або електрично заряджені області або шари в *неоднорідній структурі*.

Електрони, іони та диполі сприяють утворенню електричного моменту (поляризованого стану) за допомогою *різних механізмів*. Якщо ці частинки зв’язані в структурі порівняно жорстко і пружно, то зовнішнє електричне поле або інші впливи можуть привести тільки до *дуже малих* (порівняно з атомними розмірами) відхилень цих частинок від рівноважних неполяризованих станів. Проте, оскільки в процесі цієї поляризації беруть участь *усі частинки* п’єзоелектрика, то навіть ці невеликі відносні зміщення зарядів спричиняють істотний інтегральний ефект – *поляризованість*. Такий механізм поляризації називають пружним або ***поляризацією зміщення.***

Основні фізичні механізми пружної поляризації схематично показано на рис. 6.2, *а* і *б*. У неполяризованому стані ($E = 0$) електронні оболонки атомів симетричні відносно ядер (рис. 6.2, *а*, лівий фрагмент), тому ефективний центр негативного заряду збігається з позитивно зарядженим ядром. Відповідно електричний момент $p = qx$, оскільки взаємного зміщення зарядів q^+ і q^- не сталося, тобто $x = 0$. Якщо прикласти електричне поле (рис. 6.2, *б)*, то в кожному атомі, молекулі та іоні електронні орбіталі спотворюються і зміщуються відносно ядер, унаслідок чого центр негативного заряду зміщується відносно позитивно зарядженого ядра, внаслідок чого виникає елементарна поляризованість $p = qx > 0$. У цьому полягає механізм ***електронної пружної поляризації.***

Якщо на іонний кристал не діє ззовні електричне поле (рис. 6.2, *а*, центр), катіони й аніони перебувають у вузлах кристалічної решітки. Ця система зарядів електрично нейтральна і не створює електричних моментів (поляризації). Але в зовнішньому електричному полі (рис. 6.2, *б*) катіони й аніони зміщуються під дією кулонівських сил, утворюючи полярну решітку з елементарними електричними моментами $q^+ - q^-$. Так виникає в кристалах ***іонна пружна поляризація***, яка для активних діелектриків має велике значення.

На правому фрагменті (рис. 6.2, *а* і *б)* зображено третій механізм пружної поляризації – *пружний поворот диполів.* Він можливий лише у разі «внутрішньої полярності» (яка існує і без зовнішнього поля в багатьох активних діелектриках). Диполі в такій «полярній» кристалічній решітці зв’язані і зорієнтовані під дією внутрішньокристалічного поля $\boldsymbol{F}$, яке вони самі й створюють (рис. 6.3, *а*). Зовнішнє електричне поле змінює орієнтацію кожного з диполів і всієї полярної структури в цілому, в результаті чого

змінюється й електричний момент діелектрика, тобто відбувається його індукована поляризація (рис. 6.3, *б*). Таким є механізм ***дипольної пружної поляризації.***

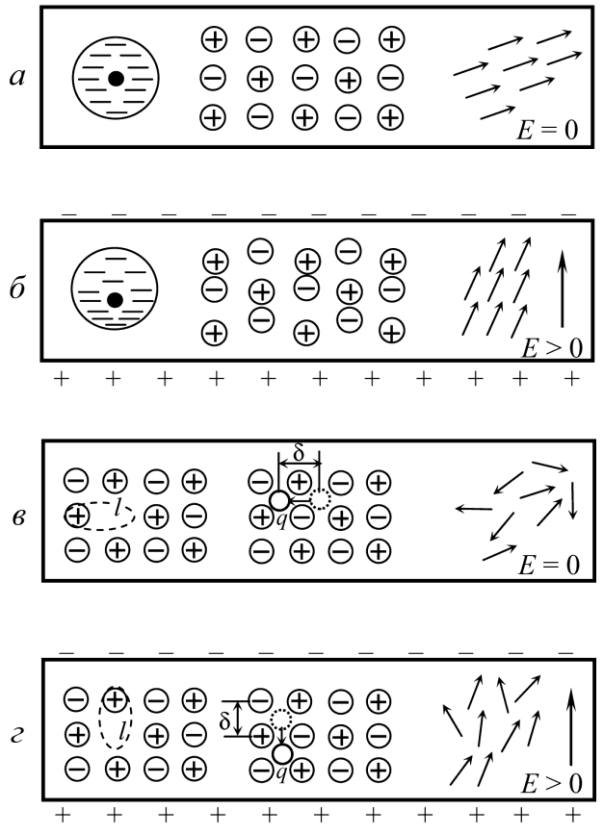


Рис. 6.2. Мікроскопічні механізми поляризації: *а*, *б* – три механізми пружної поляризації – фрагменти діелектрика без прикладання електричного поля *E* та в разі його ввімкнення; *в*, *г* – три механізми теплової поляризації – фрагменти діелектрика без електричного поля *E* та в разі його ввімкнення

Якщо вимкнути прикладене ззовні поле, то всі розглянуті механізми сприятимуть поверненню системи в рівноважний *неполяризований* стан (рис. 6.2, *а*).

Електрони займуть електрично симетричне положення відносно ядер унаслідок кулонівських сил притягання до ядра; катіони й аніони повернеться в стабільне (рівноважне) положення у вузлах кристалічної решітки під дією сил відштовхування електронних оболонок іонів. Узгоджена дипольна поляризація зазвичай також повертається у вихідне положення, де механічні напруження для цієї системи зорієнтованих диполів мінімальні. (Але іноді – у *сегнетоелектриках* – ділянка, названа доменом, може залишатися повернутою).

Енергетичні характеристики процесу пружної поляризації показано на рис. 6.3, *а*. Пружну енергію зв’язаної частинки (іона в кристалі, електрона в атомі, диполя в решітці) визначають за виразом $U = ½cx^2$, де c – коефіцієнт пружного зв’язку; x –

пружне зміщення з рівноважного положення. Без зовнішніх впливів $x = 0$ і частинка локалізується на дні параболічної потенціальної ями.

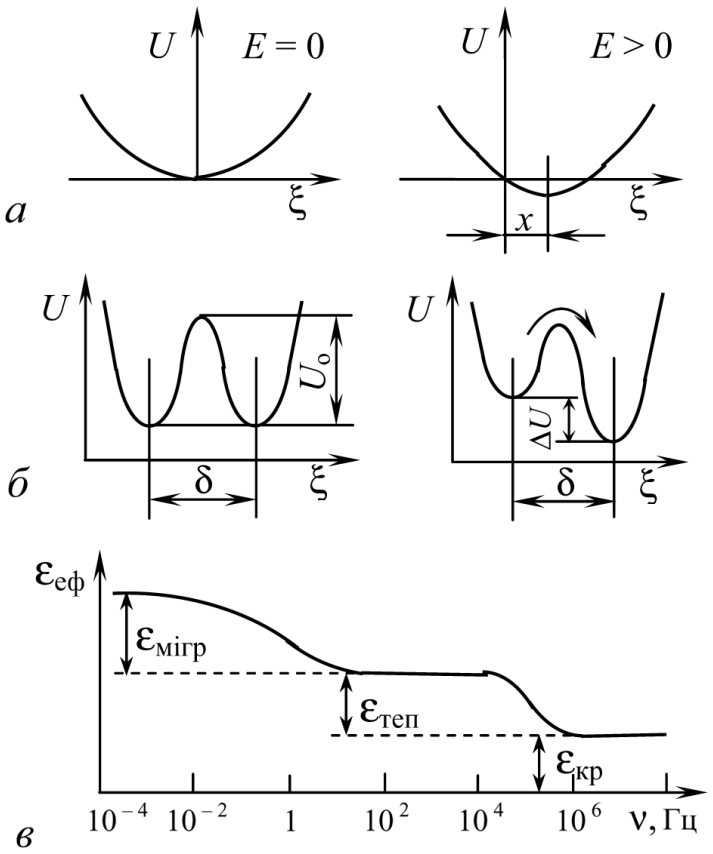


Рис. 6.3. До пояснення різних механізмів поляризації: *а* – змінювання енергії у разі пружного (деформаційного) механізму; *б* – змінювання енергії у разі теплового (релаксаційного) механізму; *в* – частотне змінювання діелектричного внеску міграційної, теплової та фундаментальної поляризації

Якщо прикласти електричне поле, то до пружної енергії заряджених частинок додасться енергія, нагромаджена ними в полі: $U = {}^1\!/_2 cx^2 - qxE$, унаслідок чого мінімум енергії зміститься в положення $x > 0$ (рис. 6.3, *а*), у якому частинки вже мають елементарний електричний момент $p = qx$ і роблять внесок у поляризацію. Усунення поля зумовлює швидке встановлення попереднього рівноважного положення, якщо $x = 0$, і пружна поляризація зникає.

Крім пружної поляризації, електрони, іони й диполі (макродиполі) можуть брати участь також у механізмах ***теплової*** і ***міграційної*** поляризації.

У разі слабкого зв'язку деяких електронів, іонів і диполів на процеси поляризації істотно впливає тепловий (хаотичний) рух частинок у структурі діелектрика (рис. 6.2, *в)*. На цьому рисунку виокремлено *домішкові* частинки, а не основні структурні елементи діелектрика, які *слабкозв'язані* в його

кристалічній решітці, але все-таки *локалізовані* в околі структурних дефектів діелектрика.

Залишаючись локалізованими в мікрооб'ємі, ці частинки під дією теплового руху можуть робити *теплові стрибки*, переміщаючись на відстань атомних розмірів. Тому їх *теплові* стрибки в 10^4 – 10^6 разів перевищують пружні зміщення структурних одиниць кристала за пружної поляризації.

Електронна теплова поляризація зумовлена слабкозв'язаними електронами, наприклад, електронами, що компенсують структурні дефекти. Це такі дефекти, як наприклад аніонні вакансії, – коли немає негативних іонів (рис. 6.2, *в*, лівий фрагмент). Компенсація відбувається тому, що кристалічна решітка завжди електронейтральна – кількість негативних зарядів у ній дорівнює кількості позитивних. Електрон, що компенсує вакансію, локалізується на одному з катіонів (позитивних іонів), які оточують вакансію. Однак орбіталь цього електрона у цьому разі сильно деформована – вона витягується в напрямі аніонної вакансії для компенсації відсутнього заряду (рис. 6.2, *в)*, що спричиняє самовільне утворення в решітці кристала локального електричного моменту $p_0 = ql_0$, де l_0 приблизно відповідає параметрові решітки (~ 0,5 нм). Величина цього моменту не визначається зовнішнім електричним полем, причому такий «власний» дипольний момент p_0 у тисячі і мільйони разів перевищує моменти, індуковані зовнішнім полем пружної поляризації ($p = qx$, де x – індуковане пружне зміщення – має значення приблизно 10^{-6} нм).

Навіть за відсутності зовнішнього поля, час від часу, під дією теплового хаотичного руху локалізований поблизу вакансії електрон *перескакує* з одного сусіднього з вакансією катіона на інший, долаючи деякий потенціальний (енергетичний) бар'єр U_0 (рис. 6.3, *б)*. При цьому напрям дипольного моменту p_0 змінюється. Незважаючи на те, що таких дефектних місць у реальному діелектрику досить багато (їх концентрація становить $10^{-24}…10^{-26}$ м$^{-3}$ за концентрації основних (структурних) одиниць кристала (їх близько 10^{28} м$^{-3}$), макроскопічна поляризація в кристалі або текстурі не виникає, оскільки «власні» диполі в будь-який момент орієнтовані хаотично. Прикладене ззовні електричне поле *знижує* потенціальний бар'єр у сприятливому для поляризації напрямі (рис. 6.3, *б)*, що й приводить до надлишкової орієнтації диполів «*електрон – катіон*» відповідно до прикладеного поля (рис. 6.2, *г)*. Таким є загалом механізм електронної теплової поляризації. *Тепловою* таку поляризацію називають тому, що стрибки між катіонами електрон здійснює під дією теплової енергії кристала. При цьому електричне поле, залишаючись енергетично слабким впливом $\Delta U < k_B T$ (рис. 6, *б)*, зумовлює тільки деякий

перерозподіл орієнтаціонних положень власних локальних електричних моментів p_0.

Механізм ***іонної теплової поляризації*** (рис. 6.2, *в, г*, середній фрагмент) багато в чому аналогічний електронному механізмові. Передбачається, що в кристалічній решітці наявні (впроваджені) домішкові іони, наприклад позитивні, які мають малий іонний радіус. Вони розташовані в *міжвузловинах* решітки, а зарядова компенсація їх відбувається внаслідок *підвищення заряду* одного із сусідніх аніонів. *В околі цього аніона* іон домішки робить теплові стрибки через потенціальний бар'єр (рис. 6.3, *б*). Стрибки ці утруднюються через зміну локалізації, унаслідок чого домішковому іонові доводиться долати сили відштовхування електронних оболонок сусідніх іонів. Дипольний момент p_0 створюється між домішковим іоном і нерухомим аніоном (більшого радіуса), який компенсує його заряд.

Домішковий катіон, роблячи теплові стрибки *в околі локалізації*, змінює напрям свого електричного моменту p_0. Але за відсутності зовнішнього поля безліч таких полярних дефектів переорієнтовуються хаотично і не продукують інтегрального полярного моменту (поляризації). Однак прикладене електричне поле E (рис. 6.2, *г*) спричиняє *асиметрію в напрямах перескоків*, унаслідок чого й виникає макроскопічна поляризація (у цьому випадку – *теплова іонна*): $p(E)$. Після вимикання електричного поля тепловий хаотичний рух дезорієнтує дипольні моменти і теплова поляризація поступово зникає.

Енергетичний бар'єр U_0, який має здолати домішковий катіон (рис. 6.3, *б*), набагато перевищує енергію теплового руху частинок у діелектрику: $U_0 >> kT$. Однак імовірність теплових перескоків електронів або іонів (так само, як і ймовірність теплової переорієнтації диполів) підвищується зі збільшенням температури. Відстань теплових стрибків δ обумовлена особливостями структури кристала та дефектів, але *не залежна від величини зовнішнього поля E* (на відміну від пружної поляризації, коли поляризаційне зміщення визначається електричним полем: $x \sim E$). У разі теплової поляризації зовнішнє електричне поле тільки змінює ймовірність перекидання частинки через бар'єр: одна з потенціальних ям порівняно з іншою стає глибшою на величину $\delta U < U_0$. Величина ця залежить від прикладеного поля: $\delta U = q\delta E$ – внесок електричної енергії на відстань теплового перескоку.

Дипольна теплова поляризація в кристалах і текстурах наближено характеризується моделлю, показаною на рис. 6.2, *в, г* (праворуч). Без зовнішнього поля вже існуючі («жорсткі») диполі розподіляються хаотично. Прикладене ззовні електричне поле приводить до *переважної орієнтації* в

системі диполів, тобто до об'ємного електричного моменту (поляризованості). У реальній ситуації можливість теплової дипольної поляризації в активних діелектриках обмежена визначеною кількістю *сталих орієнтацій* диполів (відповідно до симетрії кристала або текстури). Без прикладання зовнішнього поля диполі орієнтуються рівномірно по всіх дозволених напрямах, а в разі прикладання – підвищується імовірність орієнтації диполів у сприятливому напрямі.

Теплові механізми поляризації, очевидно, повільніші порівняно з пружною поляризацією (табл. 6.1). Справді, система ***пружно*** зв'язаних зарядів (після вимикання електричного поля) повертається у свій рівноважний (неполяризований) стан за дуже малий час: 10^{-12} – 10^{-16} с. Навпаки, у випадку *теплової* поляризації відбувається *термоелектродифузія* «напіввільних» електронів або іонів через потенціальні бар'єри. Очевидно, що такий термічно активований процес перебігає порівняно повільно: за час 10^{-2}…10^{-9} с. Важливо зазначити, що час теплової релаксації сильно залежить від температури, яка характеризує інтенсивність теплового руху.

Порівняння *концентрацій* «структурних одиниць» (електронів, іонів, атомів, диполів) для різних механізмів поляризації та їх *середнє зміщення* через утворення електричного моменту, а також *діелектричні внески* цих механізмів і *характерні частоти* (обернені часу релаксації), за яких той або той механізм поляризації вже не встигає установлюватися внаслідок його інерційності, наведено в табл. 6.1.

Найбільше (макроскопічне) переміщення зв'язаних зарядів відбувається у разі ***міграційної поляризації***, характерної для деяких активних діелектриків (поляризованих текстур). *Нагромадження електричних зарядів* на межах неоднорідностей (наприклад, кристалітів, шарів, пор, вкраплень) зумовлює ***об'ємнозарядну*** поляризацію. Такий об'ємний заряд істотно підвищує електричну ємність електричного конденсатора, що містить неоднорідний діелектрик. Але міграційну поляризацію не можна вважати мікроскопічним механізмом поляризації, і тому діелектричну проникність, розраховану за ємністю і геометричними розмірами конденсатора, називають «*ефективною*» $\varepsilon_{еф}$.

У п'єзо- і піроактивних текстурах (кераміці) у повільній міграційній поляризації беруть участь великі дипольні групи – домени різної орієнтації й різного розміру, переполяризація яких також описується $\varepsilon_{еф}$. Частотну залежність діелектричних внесків від міграційної $\varepsilon_{еф} = \varepsilon_{мігр}$ і теплової релаксаційної поляризації показано на рис. 6.4, *в*. За високої концентрації

дефектів ці діелектричні внески можуть набагато перевищувати діелектричну проникність бездомішкового («ідеального») кристала $\varepsilon_{кр}$. Однак на підвищених частотах (уже в діапазоні звукових частот) об'ємний заряд не встигає нагромаджуватись і розсмоктуватися, унаслідок чого міграційна поляризація майже зникає, тобто $\varepsilon_{мігр}$ зазнає *дисперсії*. У частотному інтервалі дисперсії діелектричної проникності неодмінно спостерігається максимум діелектричних втрат (tg δ).

Мікроскопічні дефекти структури, що спричиняють теплову поляризацію $\varepsilon_{тепл}$, роблять діелектричний внесок зазвичай до частот $10^5 \ldots 10^9$ Гц залежно від температури і типу дефектів. Дисперсія (частотна залежність) $\varepsilon_{тепл}$ також супроводжується максимумом діелектричних втрат.

Різна *інерційність* механізмів індукованої поляризації дозволяє експериментально *розділити їхні діелектричні внески* за дослідженням властивостей діелектриків у широкому діапазоні частот. Такий метод (*діелектрична спектроскопія*) придатний не тільки для виявлення внесків у діелектричну проникність $\varepsilon_{еф}$ об'ємних зарядів або доменних переорієнтацій у п'єзоелектричних текстурах і композитах, але й для дослідження кристалів досконалої структури, де домішки, дефекти й об'ємні заряди майже не впливають на величину ε. У цьому разі дисперсію ε визначають фундаментальними механізмами поляризації (рис. 6.4).

У ***гомеополярних*** *(атомних) кристалах* зі структурою алмазу (C, Ge, Si) , а також у центросиметричних молекулярних кристалах, які не мають структурних диполів, діелектрична проникність визначається тільки *електронною пружною поляризацією*. Цей механізм поляризації майже безінерційний, тому у всьому частотному інтервалі, використовуваному в електронній техніці, діелектрична проникність таких кристалів не залежить від частоти. Дисперсія електронного внеску в діелектричну проникність ε відбувається тільки в діапазоні ультрафіолетових хвиль, що перевищує частоту оптичних коливань (рис. 6.4, *а*). Характер цієї дисперсії – *резонансний*: з підвищенням частоти величина ε спочатку підвищується, а потім різко спадає. Оскільки електронна поляризація визначає *оптичні властивості* діелектриків, то її позначають через $\varepsilon_{опт}$.

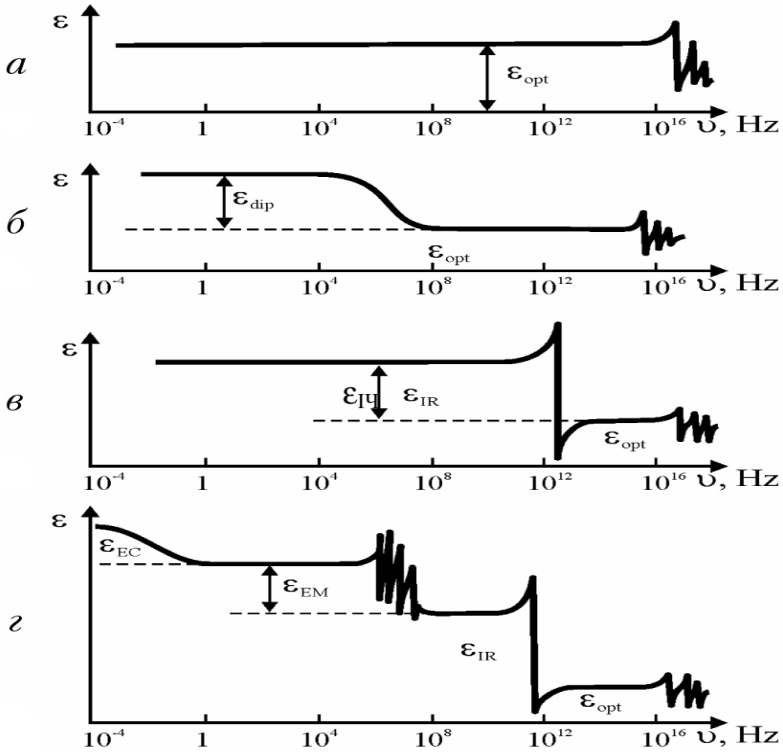


Рис. 6.4. Частотна залежність внесків від різних механізмів поляризації в діелектричну проникність кристалів: *а* – електронна пружна («оптична») поляризація; *б* – дипольна орієнтаційна теплова поляризація; *в* – іонна пружна («інфрачервона») поляризація; *г* – «електромеханічний» внесок та «елктрокалоричний» внески в діелектричну проникність

У ***молекулярних*** *кристалах*, структура яких має дипольні мотиви, крім електронної поляризації, на нижчій частоті додається внесок від *теплової поляризації* зорієнтованих диполів (рис. 6.4, *б)*. У цьому випадку розглядаються диполі не домішкові, а основні, структурні. Однак, як і у випадку, показаному на рис. 6.4, *в*, у діапазоні дисперсії ε внесок орієнтаційної поляризації диполів $\varepsilon_{дип}$ *плавно знижується*. Такий характер дисперсії ε називають *релаксаційним*.

В ***іонних*** *кристалах* (не п'єзоелектриках) до електронної пружної (оптичної) поляризації додається іонна пружна поляризація. Такий механізм поляризації також високочастотний, і його дисперсія спостерігається на *інфрачервоних* частотах (близько 10^{13} Гц, рис. 6.4, *в)*. Тому внесок від іонної поляризації позначають через $\varepsilon_{іч}$. Дисперсія цього діелектричного внеску на відміну від релаксаційної дисперсії $\varepsilon_{дип}$ є резонансною: у міру наближення до власної частоти іонних коливань $\varepsilon(\nu)$ спочатку підвищується, потім досягає максимуму і різко спадає, іноді до від'ємних значень $\varepsilon(\nu)$. (Природу резонансної дисперсії розглянуто в підрозділі 6.4.)

У ***полярних*** *кристалах* (зокрема, п'єзоелектричних), крім діелектричних внесків $\varepsilon_{опт}$ і $\varepsilon_{Іч}$, діють ще два механізми поляризації: *електромеханічний* $\varepsilon_{ем}$ і *електрокалоричний* $\varepsilon_{ек}$. Електромеханічний внесок у діелектричну проникність

характеризується *резонансною дисперсією* $\varepsilon_{ем}$, а електрокалоричний – *релаксаційною*.

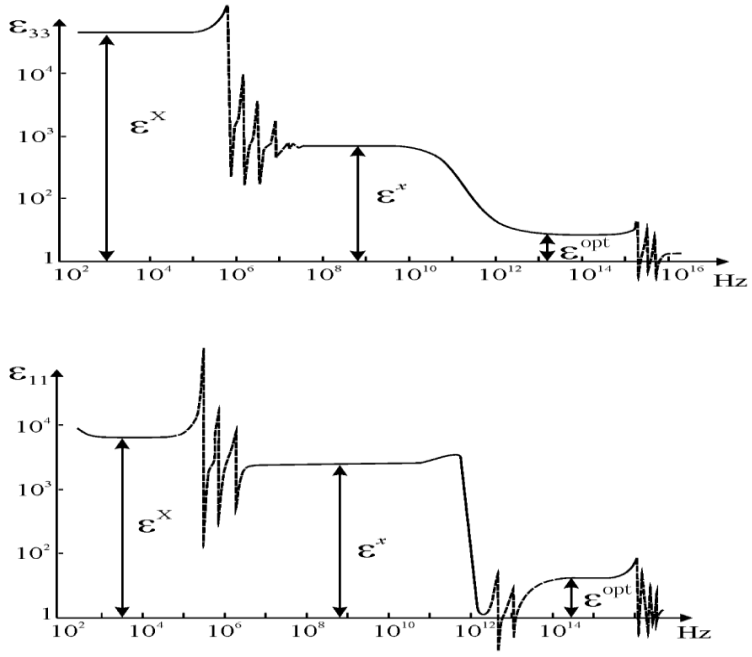


Рис. 6.5. Приклади застосування діелектричної спектроскопії для аналізу різних діелектричних внесків у кристалах

Зазначені механізми поляризації властиві тільки п’єзо- і піроелектрикам, причому в електричній поляризації бере участь *весь кристал* (або текстура) *як ціле*, тому частота дисперсії $\varepsilon_{ем}$ залежить від геометричних розмірів і форми кристала, а також від його *контактів з навколишнім середовищем*.

Теоретичні частотні залежності $\varepsilon(\nu)$ зображено на рис. 6.4, але на рис. 6.5 для ілюстрації наводяться *експериментальні дані* за частотним дослідженням важливих п’єзоелектричних кристалів – титанату барію ($BaTiO_3$) та дигідрофосфату калію (KDP). В однодоменному кристалі титанату барію п’єзоелектрична резонансна дисперсія відбувається на частоті близько 1 МГц, в ІЧ області (близько 10^{12} Гц) відбувається дисперсія іонного внеску. У кристалі дигідрофосфату калію також відбувається п’єзодисперсія, а дипольна поляризація релаксаційним чином виключається в діапазоні НВЧ (10^{11} Гц).

У монокристалах титанату барію за температури 300 К електромеханічний внесок $\varepsilon_{ем}$ приблизно дорівнює внескові всіх інших (більш високочастотних) механізмів поляризації: на низьких частотах $\varepsilon^X \sim 4000$, а після резонансного «вилучення» п’єзоелектричного внеску $\varepsilon^x = 2000$. У кристалах KDP за температури 125 К п’єзоелектричний внесок у ε^X майже в 100 разів перевищує внески інших механізмів – дипольного й оптичного.

Особливості поляризації іонних кристалів. Іонні кристали являють собою дуже великий і важливий клас діелектриків. Основними механізмами поляризації таких кристалів є електрично індуковані пружні зміщення іонів – пов'язаних у кристалічній решітці заряджених частинок.

Динамічна поведінка пружних зміщень електронів, іонів або диполів описується *моделлю гармонічного* осцилятора (рис. 6.16, *а*). У цій моделі частинка масою m і зарядом q пружно зв'язана з нерухомою основою. У разі вимушеного зміщення частинки з рівноважної позиції на відстань $+x$ або $–x$, зумовленого пружністю «пружини», виникає повертальна *сила*, пропорційна *зміщенню й* спрямована в протилежний бік*:* $f = – cx$. Параметр c – це коефіцієнт пружності зв'язку, наприклад, зв'язку електрона в атомі, катіона з аніоном або диполя в решітці. За пружного зміщення сила f зрівноважує силу інерції $m(d^2x/dt^2)$:

$$m(d^2x/dt^2) = – cx. \qquad (6.7)$$

Енергія відповідного осцилятора дорівнює: $U = \int cxdx = cx^2/2$. Цей вираз описує параболічну потенціальну яму (рис. 6.6, *а*). Розв'язком рівняння (6.7) є пружні коливання осцилятора: $x = x_0\cos\omega_0 t$ (або $x = x_0\sin\omega_0 t$). Загальний розв'язок доцільно подати у вигляді $x = = x_0\exp(i\omega_0 t)$, де x_0 – амплітуда і $\omega_0 = \sqrt{\frac{c}{m}}$ – власна частота коливань осцилятора.

Діелектричну проникність можна знайти, якщо розрахувати вимушені коливання осцилятора під дією періодичного електричного поля $E = E_0\exp(i\omega t)$, розв'язавши

$$m(d^2x/dt^2) + cx = q_0\exp(i\omega t), \qquad (6.8)$$

де в правій частині рівняння – сила, що діє на заряди в середовищі з густиною N осциляторів. У такому середовищі поле $\boldsymbol{F}$ відрізняється від прикладеного поля $\boldsymbol{E}$: $\boldsymbol{F} = \boldsymbol{E} + \boldsymbol{P}/(3\varepsilon_0)$, де $\boldsymbol{P}$ – поляризованість.

Не розглядаючи перехідні процеси, можна знайти частковий розв'язок рівняння (6.8) для вимушених коливань N осциляторів в одиничному об'ємі, які характеризують, наприклад, електронну поляризацію діелектрика, тобто рівняння $P(t) = P_0\exp(i\omega\tau)$:

$$d^2x/dt^2 + cx/m = (q/m)\,[E_0 + P/(3\varepsilon_0)]\exp(i\omega t),$$

де $P = Nqx$;

$$d^2P/dt^2 + [c/m – Nq^2/(3\varepsilon_0 m)]P = (Nq^2/m)E_0\exp(i\omega t);$$

$$P(t) = (Nq^2/m)E_0\exp(i\omega t)/(\omega_0{}^2 - \omega^2),$$

де $\omega_0{}^2 = c/m - Nq^2/(3\varepsilon_0 m)$.

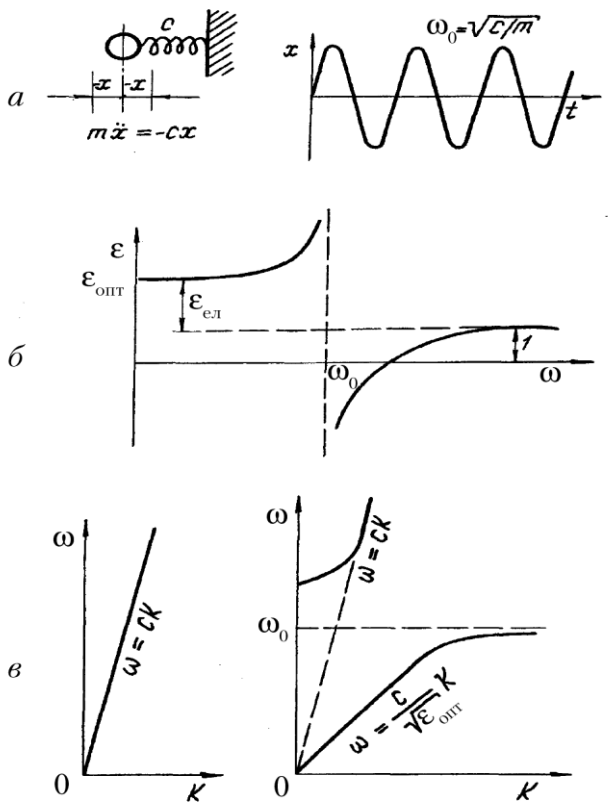


Рис. 6.6. Модель осцилятора і дисперсія електромагнітної хвилі:
а – найпростіший осцилятор; *б* – резонансна дисперсія ε системи осциляторів;
в – дисперсія електромагнітних хвиль у вакуумі й діелектрику

Оскільки $\varepsilon = 1 + P/\varepsilon_0 E$, можна знайти залежну від частоти діелектричну проникність, яка характеризує пружну поляризацію:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \Delta\varepsilon\,\{1 - (\omega/\omega_0)^2\}^{-1}; \quad \Delta\varepsilon = Nq^2/(\varepsilon_0 m\omega_0{}^2). \qquad (6.9)$$

Формула (6.9) пояснює частотний хід діелектричної проникності за *резонансної дисперсії* (див. рис. 6.4 і 6.5). За низьких частот осцилятори роблять діелектричний внесок Δε (рис. 6.6, *б)*, який у міру наближення до резонансної частоти ω_0 різко зростає. Вище цієї частоти діелектричний внесок від резонансної дисперсії (6.9) стає від'ємним, а якщо $\omega >> \omega_0$, досягає нуля. Експериментальні залежності ε(ω) в діапазоні резонансної дисперсії більш згладжені, ніж розраховані за формулою (6.9), у якій не враховано затухання осцилятора, яке завжди виявляється в експерименті.

Припустімо, що осцилятор (6.7) описує *електронну пружну поляризацію,* яка зумовлює діелектричну проникність на оптичній частоті та за більш

низьких частот (див. рис. 6.5, *а*). Із формули (6.9) випливає, що $\varepsilon_{опт} = 1 + \varepsilon_{ел}$. Відповідно до $\varepsilon_{опт}$ швидкість світла в кристалі сповільнюється; $\upsilon_{св} = c/\sqrt{\varepsilon}$, де c – швидкість світла у вакуумі. Порівняємо наведені на рис. 6.6, *в* залежності частот фотонів від модуля хвильового вектора $|k| = 2\pi/\lambda$ у вакуумі та кристалі. У вакуумі дисперсії світла немає: $\omega = ck$. У діелектрику на частотах $\omega < \omega_0$ справедливе співвідношення $\omega = ck/\sqrt{\varepsilon_{опт}}$, а в околі $\omega \sim \omega_0$ відбувається дисперсія: спочатку швидкість світла сповільнюється, оскільки $\varepsilon_{опт}$ збільшується з частотою, а потім (уже в області ультрафіолетових хвиль) оптична поляризація запізнюється. На вищих частотах (рентгенівські хвилі й гамма-промені) електромагнітні хвилі вже поширюються в кристалі, як у вакуумі, зі швидкістю світла (рис. 6.6, *б)*, оскільки ніякі механізми поляризації на настільки високих частотах уже не встигають установлюватися.

Якщо припустити, що осцилятор (6.7) характеризує ***пружну іонну поляризацію*** (більш низькочастотну), то в рівнянні (6.9) $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{Iч}$, оскільки іонна поляризація зазнає дисперсії у високочастотному *інфрачервоному діапазоні* частот, причому, як показано на рис. 6.4, *в*, величина $\varepsilon(\omega)$ містить внесок ще від більш високочастотної електронної поляризації (*оптичний внесок*):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{опт} + \frac{Nq^2/(\varepsilon_0 m\omega_{TO}^2)}{1-(\omega/\omega_{TO})^2}. \qquad (6.10)$$

Тут частота осцилятора ω_{TO} відповідає одній із власних частот іонної кристалічної решітки.

Іонний (інфрачервоний) механізм пружної поляризації і визначає передусім діелектричну проникність іонних кристалів. Тому цей механізм варто розглянути докладніше, з'ясувавши фізичне розуміння резонансної частоти осцилятора ω_{TO}. Так само, як і за електронної поляризації, нижче від цієї частоти ($\omega < \omega_{TO}$) статична діелектрична проникність

$$\varepsilon(0) = \varepsilon_{опт} + \varepsilon_{Iч}.$$

Вище частоти ω_{TO} іонна поляризація запізнюється (відбувається дисперсія діелектричної проникності в діапазоні $10^{12}…10^{14}$ Гц), тому залишається тільки оптична (електронна) поляризація.

Пружна поляризація в іонних кристалах, що зумовлює резонансну залежність діелектричної проникності від частоти, описується динамічною моделлю кристалічної решітки. Нижче розглянуто просту модель «одновимірного» кристала – лінійний ланцюжок атомів, який перебуває в рівновазі під дією сил притягання і відштовхування (рис. 6.17, *а*).

Потенціальний рельєф кожного з атомів характеризується параболічною потенціальною ямою (рис. 6.13, *а*), а коливання атомів – моделлю гармонічного осцилятора.

Припустімо спочатку, що маси атомів або молекул в одновимірному ланцюжку (див. рис. 3.2, *а*) однакові і не заряджені (гомеополярний або молекулярний кристал). Будемо вважати для простоти, що пружні зміщення можливі тільки *вздовж* ланцюжка, і враховувати взаємодії тільки між *найближчими сусідніми атомами*.

На відміну від раніше розглянутого осцилятора з «нерухомою опорою» (рис. 6.6, *а*), у цій моделі (рис. 3.2, *а*) зміщення кожного з атомів буде зміщувати сусідні атоми, і по всьому одновимірному ланцюжку буде поширюватися хвиля пружних зміщень (рис. 3.2, *б*).

Цей просторово-періодичний процес можна описати рівнянням

$$x = x_0 \exp [i(\omega t - kx)],$$

де $\omega = 2\pi/T$ – колова частота коливань, яка характеризує *періодичність хвилі в часі*; $k = 2\pi/\lambda$ – модуль хвильового вектора, що характеризує *просторову періодичність хвилі*.

Фазову швидкість хвильового процесу $x = x_0 \cos(\omega t - kx)$ визначають за співвідношенням $\upsilon_ф = \lambda/T = \omega/k$, а *групову швидкість*, що характеризує поширення *енергії* хвилі, – $\upsilon_{гр} = d\omega/dk$. Із цією швидкістю поширюється енергія або сигнали.

Відмітною ознакою пружних хвиль у дискретному ланцюжку пружно зв'язаних атомів є те, що $x = Na$, де N – номер атома в ланцюжку; a – параметр кристалічної решітки. Отже, у цьому ланцюжку атомів не можуть поширюватися хвилі, якщо їх довжина менша від $2a$. Для розглянутої моделі *дисперсійне співвідношення*, що виражає зв'язок частоти ω і хвильового числа k (інакше – зв'язок енергії пружних коливань $\hbar\omega$ із квазіімпульсом $\hbar k$), таке:

$$\omega = \pm 2\sqrt{\frac{c}{m}} \sin\frac{ka}{2}.$$

Залежність $\omega(k)$ в інтервалі хвильових векторів $\pi/a \le k \le +\pi/a$ показано на рис. 3.2, *в*. Додатному значенню k відповідають хвилі, що поширюються в додатному напрямі осі x (рис. 3.2, *б)*, а від'ємному – у від'ємному напрямі. Обмеження в просторі хвильового вектора інтервалом $(-\pi/a - +\pi/a)$ зумовлено

дискретністю коливальної системи (у ній не може бути хвиль довжиною $\lambda < 2a$). Цей інтервал значень хвильового вектора є *зоною Бріллюена*.

Для фізики й техніки кристалічних діелектриків важливо відзначити, що пружні зміщення атомів визначають особливості поширення в кристалах звукових хвиль: $\upsilon_{\text{гр}}$ дорівнює швидкості звуку (або ультразвуку). Тому коливальні моди (типи коливань), що характеризуються законом дисперсії (6.110), називаються ***акустичними***. На рис. 6.17, *г* і *е* їх позначено так: *LA* – поздовжня акустична хвиля, *TA* – поперечна акустична хвиля.

Електрично активними є не акустичні, а *оптичні фонони* (див. розділ 3.3). У простому атомному кристалі – з елементарною коміркою, що складається тільки з одного атома, оптичних фононів немає, а є лише акустичні (поздовжні й поперечні) фонони. Однак у кристалах зі складнішою елементарною коміркою (починаючи з двох атомів або іонів) уже можливі пружні зміщення частинок *усередині самої елементарної комірки*. Унаслідок дуже великих пружних сил частота таких «зустрічних» зміщень розміщена в оптичному діапазоні (точніше – в ІЧ частині оптичного діапазону). Узгоджені із сусідніми елементарними комірками, ці «внутрішні» коливання й являють собою оптичні фонони (див. розділ 3.3, рис. 3.5).

Модель одновимірного ***іонного кристала*** – ланцюжок з переміжних катіонів і аніонів – показано на рис. 3.5, *а*, на якому виокремлено елементарну комірку з параметром ґратки *a.* У цій моделі, як і в моделі, розглянутій на рис. 3.2, можливі акустичні коливання *LA* і *TA*. В акустичних коливаннях елементарна комірка *катіон – аніон* бере участь як ціле, тобто сусідні катіон й аніон зміщуються майже «у фазі», узгоджено, що не приводить до зміни електричних полів. Закон дисперсії акустичних фононів в іонному кристалі подібний до закону дисперсії *LA*- і *TA*-мод у гомеополярному кристалі (рис. 3.2, *е)*. Як показано на рис. 3.5, крім акустичних, у двохіонному кристалі є й такі коливання, за яких *фаза зміщення сусідніх іонів* розрізняється майже на $\pi/2$, тобто вони зміщуються *назустріч* один одному (розділ 3, рис. 3.5, *б* і *в)*. Взаємні зміщення катіона й аніона можуть бути як поздовжніми, так і поперечними. За таких пружних коливань, названих *оптичними,* пружна сила визначається зміщенням найближчих сусідніх іонів і мало залежить від довжини хвилі. Тому частота йонних коливань за самих різних довжин хвиль лежить в оптичному (ІЧ) діапазоні.

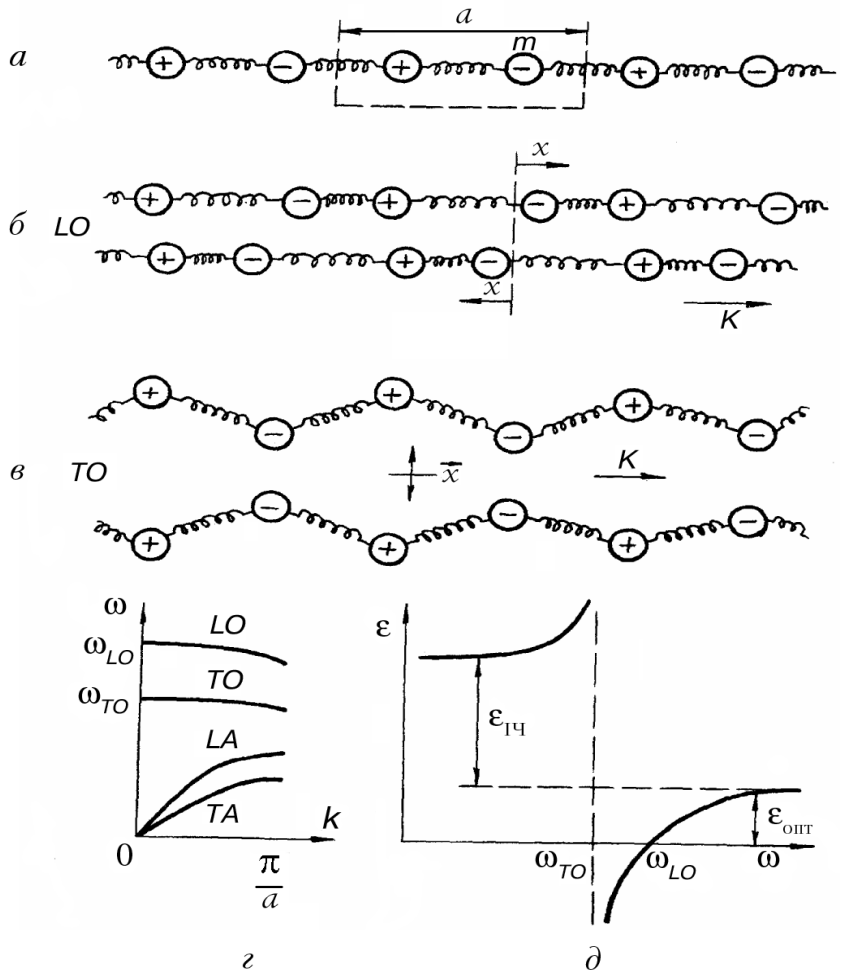


Рис. 6.7. Пружні хвилі в одновимірному іонному кристалі: *а* – ланцюжок пружно зв'язаних іонів; *б* – зображення поздовжньої оптичної хвилі в ланцюжку; *в* – зображення поперечної оптичної хвилі в ланцюжку; *г* – закон дисперсії («гілки») оптичних і акустичних хвиль; *д* – частотна дисперсія діелектричної проникності

Відповідні ***гілки оптичних*** фононних мод *LO* і *TO* було показано в зоні Бріллюена (розділ 3, рис. 3.5, *г*). Закон дисперсії оптичних фононів зовсім інший, ніж у випадку акустичних фононів. Коли $k \to 0$ (тобто довжина хвилі $\lambda \to \infty$), частоти гілок *LO* і *TO* не знижуються, як у разі акустичних фононів, а прагнуть до кінцевих значень ω_{LO} і ω_{TO}. Діелектрична проникність у діапазоні ІЧ дисперсії спочатку зростає, а потім різко спадає до від'ємних значень, що випливає і з моделі осцилятора, формула (6.10):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{опт}} + \frac{\varepsilon_{\text{ІЧ}}}{1-(\omega/\omega_{TO})^2}. \qquad (6.11)$$

Резонансною частотою ІЧ осцилятора є частота поперечних оптичних фононів $\omega_{\text{то}}$; поздовжній частоті відповідає рівність $\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\omega_{LO}) = 0$. Для опису дисперсії діелектричної проникності іонних кристалів в ІЧ діапазоні та для

розуміння фізичних властивостей кристалічних діелектриків важливо з'ясувати причину, з якої частота поздовжніх довгохвильових оптичних фононів вища за частоту поперечних фононів.

На відміну від акустичних коливань оптичні коливання іонних кристалів «електрично активні», тобто вони можуть бути збуджені прикладеним до кристала *електричним полем.* Відповідно самі оптичні коливання в кристалі супроводжуються флуктуаціями електричних полів. Отже, у рівнянні власних коливань осцилятора (6.17), крім сили інерції $m(d^2x/dt^2)$ і пружної зростаючої сили cx, для оптичних коливань потрібно *враховувати електричну* силу *взаємодії* $q\boldsymbol{F}$, де q – заряд; $\boldsymbol{F}$ – діюче на заряд поле Лоренца:

$$m(d^2x/dt^2) = -cx + q\,F. \qquad (6.12)$$

Діюче на заряджені частинки мікроскопічне поле $\boldsymbol{F}$ у *поляризованому середовищі* відрізняється від середнього макроскопічного поля $\boldsymbol{E}$:

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{E} + \boldsymbol{P}/(3\varepsilon_0).$$

Для *поперечних* оптичних коливань, вектор пружних зміщень яких перпендикулярний до напряму поширення хвилі $\boldsymbol{x}\perp\boldsymbol{k}$, середнє макроскопічне поле $\boldsymbol{E} = 0$, оскільки сусідні «гребені» хвилі поляризації мають різну полярність (рис. 6.8, *в*).

Отже, для електричного поля *поперечних* хвиль у рівняння (6.112) підставимо $F = P/(3\varepsilon_0)$. Поляризованість P можна виразити через кількість індукованих диполів в одиниці об'єму N і момент кожного диполя $p = qx$, тобто $P = Nqx$. У результаті рівняння осцилятора (6.12) набуде вигляду

$$m(d^2x/dt^2) + [c - Nq^2/(3\varepsilon_0)]x = 0,$$

звідки власна частота осцилятора, яка відповідає частоті поперечних фононів

$$\omega_{TO}^2 = (1/m)[c - Nq^2/(3\varepsilon_0)]. \qquad (6.13)$$

Таким чином, *поле Лоренца* $\boldsymbol{F}$ зумовлює *зниження* пружного зв'язку $\omega_0^2 = c/m$ для поперечних оптичних фононів, тобто сприяє «пом'якшенню» коливань – зниженню частоти осцилятора $\omega_{TO} < \omega_0$. Цей випадок асоціюється з поляризацією «короткозамкненого» кристала, коли електрична індукція $D = \varepsilon_0 E + P = P$, оскільки $E = 0$ (рис. 6.19, *а*).

У випадку ***поздовжніх*** коливань діюче поле Лоренца стає істотно іншим (рис. 6.8, *б*), оскільки електричне поле $\boldsymbol{E}$ спрямовується назустріч поляризованості $\boldsymbol{P}$ і дорівнює їй з точністю до коефіцієнта «розмірності» ε_0: $\varepsilon_0 E = -P$. Цьому

випадкові в макроскопічній теорії відповідає «розімкнутий» кристал з індукцією $D = 0$. Оскільки $D = \varepsilon_0 E + P$, то $P = -\varepsilon_0 E$.

З урахуванням поля Лоренца в рівнянні (6.12) для поздовжніх хвиль маємо:

$$F = E + P/(3\varepsilon_0) = -P/\varepsilon_0 + P/(3\varepsilon_0) = -2P/(3\varepsilon_0).$$

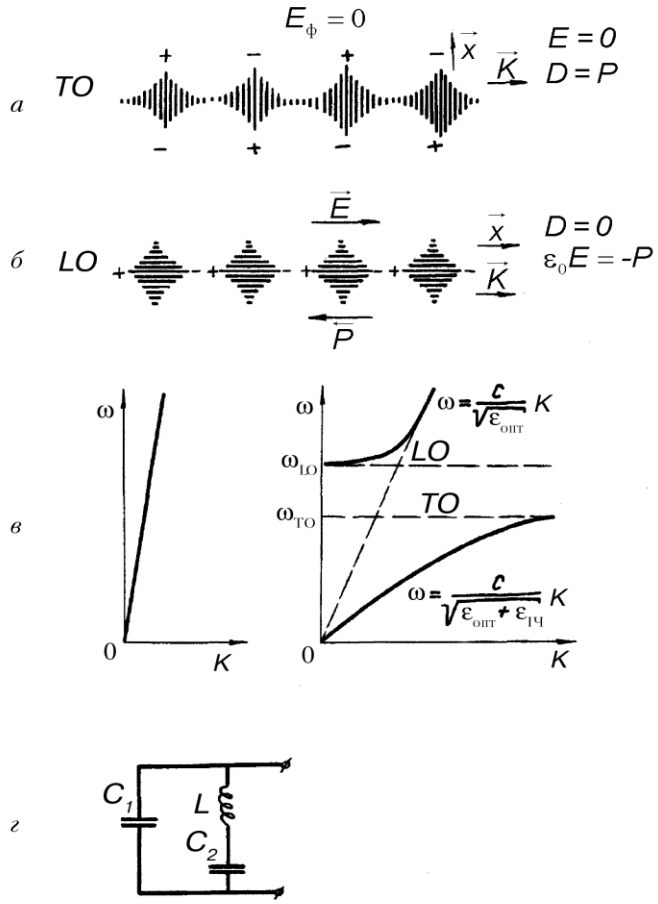


Рис. 6.8. Пружні хвилі і дисперсія в одновимірному іонному кристалі

Відповідне рівняння осцилятора з урахуванням того, що $P = Nqx$, таке:

$$m(d^2x/dt^2) + [c + 2P/(3\varepsilon_0)]x = 0.$$

Власна частота осцилятора, що відповідає поздовжнім коливанням,

$$\omega^2_{LO} = (1/m)[c + 2Nq^2/(3\varepsilon_0)]. \qquad (6.14)$$

Отже, частота осцилятора, що характеризує поздовжні оптичні коливання в поляризованому середовищі, *вища* за частоту $\omega^2_0 = c/m$ ізольованого осцилятора.

Отримані співвідношення (6.13) і (6.14) пояснюють розміщення фононних гілок *LO* і *TO* на рис. 6.7, *г* і двох характерних частот ω_{TO} і ω_{LO} на дисперсійній залежності ε(ω), показаній на рис. 6.7, *д*. Можна показати, що *діелектричний внесок* іонної пружної (ІЧ) поляризації визначається різницею величин ω_{TO} і ω_{LO}. Підставивши в праву частину рівняння (6.111) $\omega = \omega_{LO}$, а в ліву – $\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\omega_{LO}) = 0$, одержимо співвідношення

$$(\varepsilon_{опт} + \varepsilon_{ІЧ})/\varepsilon_{опт} = \omega_{LO}^2/\omega_{TO}^2 . \qquad (6.15)$$

Видно, що чим більша розбіжність ω_{LO} і $\omega_{TO,}$ *тим вищий діелектричний внесок* іонної пружної (ІЧ) поляризації. Велика діелектрична проникність багатьох кристалів і текстур (активних діелектриків) пояснюється саме різницею частот поздовжніх і поперечних оптичних коливань ω_{LO} і ω_{TO} у цих іонних речовинах. У табл. 6.1 наведені експериментальні значення $\varepsilon_{опт}$ та $\varepsilon_{ІЧ} = \varepsilon_{НВЧ}$ (виміряної у діапазоні надвисоких частот).

Таблиця 6.1

Діелектрична проникність іонних кристалів на НВЧ порівняно з оптичним діелектричним внеском

Лужно-галоїдні кристали	$\varepsilon_{НВЧ}$	$\varepsilon_{опт}$	Іонні кристали	$\varepsilon_{НВЧ}$	$\varepsilon_{опт}$
LiF	9,3	1,92	SrF_2	7,7	2,08
NaCl	5,6	2,25	ZnS	8,3	5,07
NaBr	6,0	2,62	CaF_2	8,4	1,99
KCl	4,7	2,13	MgO	9,8	2,95
KBr	4,8	2,33	CuCl	10	3.57
RbCl	5,0	2,19	CaO	11,8	3,28
RbBr	5,0	2,33	SrO	13,3	3,31
CsCl	7,20	2,60	TlBr	30	5,41
CsBr	6,51	2,78	TlC1	32	5,10
AgCl	12,3	4,01			
AgBr	13,1	4,62			

Співвідношення (6.15) дозволяє по-іншому записати дисперсійне рівняння, що характеризує частотну залежність ε за ІЧ поляризації. Вилучивши параметр $\varepsilon_{ІЧ}$, одержимо

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{опт}\,(\omega_{LO}^2 - \omega^2)/(\omega_{TO}^2 - \omega^2).$$

Для різнобічного розуміння частотної резонансної дисперсії ε, що для іонних кристалів відбувається в ІЧ діапазоні частот, а в п'єзоелектриках – і в діапазоні радіочастот, доцільно розглянути модель резонансу в резонансному контурі з двома електричними конденсаторами C_1 і C_2 та індуктивністю L. При цьому C_1 відповідає швидкому (без інерції) механізмові поляризації, наприклад оптичному, а C_2 – більш повільному механізмові поляризації, що виявляє

інерційність (наприклад, ІЧ механізм). Якщо розглядуваний контур (рис. 6.19, *г)* замкнути накоротко, то конденсатор C_1 буде вимкнено з послідовного електричного резонансу $L - C_2$, частота якого

$$\Omega_E^2 = 1/LC_2 , \quad (E = 0). \tag{6.16}$$

Цей випадок відповідає *поперечним хвилям* (рис. 6.8, *а*). Для розімкнутого резонансного контуру (що відповідає $D = 0$ на рис. 6.8, *б*, поздовжні хвилі) частота резонансу вища, оскільки її визначають послідовним з'єднанням двох електричних конденсаторів:

$$\Omega_D^2 = (C_1 + C_2)/LC_1C_2, \ (D = 0). \tag{6.17}$$

З отриманих виразів (6.16) та (6.17) для двох частот Ω_E і Ω_D випливає співвідношення, аналогічне (6.14):

$$(C_1 + C_2)/C_1 = \Omega_D^2/\Omega_E^2 \ .$$

Отже, модель резонансного контуру дещо подібна до механізму запізнювання резонансної поляризації і забезпечує правильний зв'язок між квадратами частот та діелектричними вкладами.

Електромагнітні хвилі з частотою $\omega < \omega_{TO}$ поширюються в кристалі зі швидкістю, у $\sqrt{\varepsilon_{\text{опт}} + \varepsilon_{\text{ІЧ}}}$ меншою, ніж у вакуумі, де швидкість фотонів дорівнює швидкості світла: $c = k/\omega$. Порівняння залежностей $\omega(k)$ для іонного кристала і для вакууму показано на рис. 6.19, *в*. У кристалі низькочастотні електромагнітні хвилі *уповільнені,* причому поблизу частоти $\omega = \omega_{TO}$ їх уповільнення підсилюється, оскільки величина ε на початку дисперсійної залежності $\varepsilon(\omega)$ збільшується з ростом частоти (рис. 6.8, *в)*.

Між частотами ω_{LO} і ω_{TO} діелектричний іонний кристал *відбиває* електромагнітні хвилі (подібно до металу) і в цьому діапазоні частот кристал непрозорий. Прозорість іонного кристала відновлюється на частотах $\omega > \omega_{LO}$, але швидкість світла в кристалі більша, оскільки в такому високочастотному діапазоні вона зумовлена вже тільки оптичним внеском у діелектричну проникність.

Діелектричні параметри напівпровідників. У мікрохвильовій інтегральній електроніці напівпровідник часто виконує роль діелектрика – підкладки, в якій поширюються електромагнітні хвилі. Природа діелектричної проникності ε у кристалах германію Ge, кремнію Ge й алмазу C – чисто електронна. Тому зміна ε зі зміною частоти в цих атомних кристалах можлива

тільки на *оптичних частотах* (вищих за частоту 10^{15} Гц), а на більш низьких частотах ε *від частоти не залежить*.

У частково іонних кристалах – напівпровідниках групи $A^{III}B^{V}$, типовим представником яких є арсенід галію GaAs, крім електронної поляризації спостерігається і невеликий внесок у величину ε від іонної поляризації. Цей механізм відповідає інфрачервоним частотам – близько частоти 10^{13} Гц, і тому нижче від частоти 10^{12} Гц не приводить до дисперсії ε. Таким чином, навіть у субміліметровому діапазоні (до частоти 10^{12} Гц) якої-небудь частотної зміни ε у напівпровідниках $A^{III}B^{V}$, як і в кристалах групи алмазу, очікувати не доводиться. Водночас електрична добротність як високорезистивного кремнію, так і високорезистивного арсеніду галію на сантиметрових і міліметрових хвилях достатньо висока для їх застосування як хвилеводів і резонансних НВЧ елементів.

Вимірювання, проведені на мікрохвилях до частоти, близької до 600 ГГц , дійсно демонструють показали незмінність діелектричної проникності з частотою як для кремнію, так і для арсеніду галію (рис. 6.9).

Така ж незалежність від частоти характерна для германію (ε = 16), фосфіду галію (ε = 8,5), антимоніду індію (ε = 17,5), селеніду цинку (ε = 8,1), сульфіду цинку (ε = 8,3), телуру (ε = 23), кристалічного селену (ε = 10,4), аморфного селену (ε = 6). Ці напівпровідники вимірювалися на частоті близько 10 ГГц за температури близько 300 К.

Однак діелектрична проникність напівпровідників на НВЧ *змінюється зі зміною температури*. Температурні вимірювання на міліметрових хвилях показали, що відповідно до теорії діелектрична проникність напівпровідників *збільшується* з підвищенням температури. Значення ε тим більші, чим вужча заборонена зона.

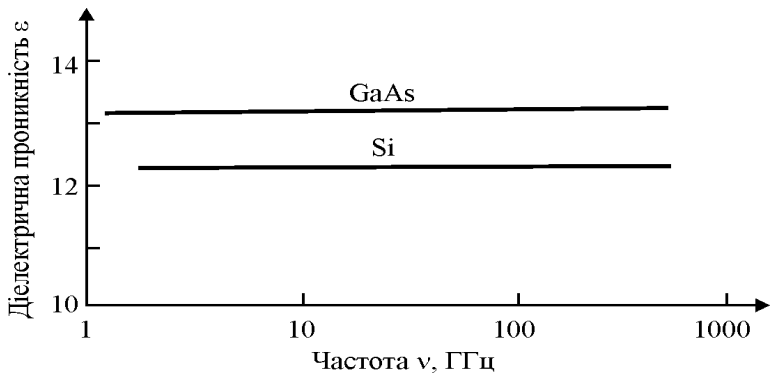


Рис. 6.9. НВЧ дослідження діелектричної проникності кремнію і арсеніду галію

Оскільки з підвищенням температури ширина забороненої зони

напівпровідників зменшується (див. розділ 8), то й ε напівпровідників зростає з підвищенням температури (рис. 6.10).

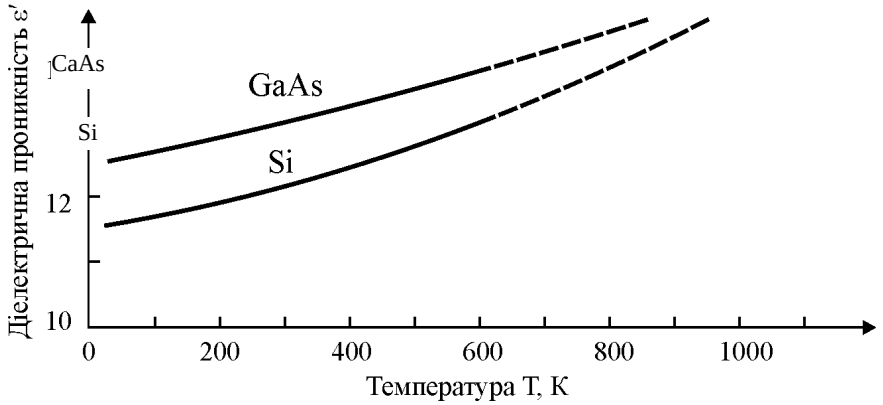


Рис. 6.10. Температурна залежність ε кремнію і арсеніду галію на частоті 300 ГГц

Діелектричні плівки, інтегровані в мікроелектронні прилади. Подальший прогрес у галузі мікромініатюризації мікроелектронних приладів у значній мірі залежить від значення ε підзатворних діелектриків високочастотних транзисторів, а також від ε нагромаджувальних мікроконденсаторів у пристроях динамічної пам'яті комп'ютерів (*DRAM*). Натепер ці пристрої працюють уже у діапазоні НВЧ. Заміна тонких плівок діоксиду кремнію ($\varepsilon \sim 3{,}7$) та нітриду кремнію ($\varepsilon \sim 6$) діелектриками з проникністю $\varepsilon \sim 20\ldots400$ у багато разів зменшує габарити мікроелектронних пристроїв. Важлива, однак, сумісність фізико-хімічних властивостей таких діелектриків з сучасною мікроелектронною технологією.

Таблиця 6.2

Надвисокочастотні параметри тонких плівок, виготовлених з оксидів підвищеної діелектричної проникності для «підзатворних» шарів польових транзисторів

Прості оксиди	ε	Складні оксиди	ε
$A1_2O_3$	9…11,5	$HfO_2...SiO_2$	10…13
BaO	31…37	$La_2O_3...SiO_2$	16…20
CeO_2	18…26	$Y_2O_3...SiO_2$	10…11
HfO2	20…22	$ZrO_2...SiO_2$	10…13
La_2O_3	25…30	$HfO_2...ZrO_2$	20…25
Ta_2O_5	25…45	$HfO_2...Al_2O_3$	14…17
TiO_2	80…95	$LaAlO_3$	Близько 25
Y_2O_3	11…14	$SrZrO_3$	Близько 25
ZrO_2	22…25	$SrTiO_3$	Менше від 250
		$(Ba,Sr)TiO_3$	Понад 400

Для використання у НВЧ діапазоні діелектрики повинні мати малі втрати енергії і тому в них може бути виключно електронна (оптична) та іонна (інфрачервона) поляризації. Однак у порівнянні з відповідним об’ємним діелектриком у тонких плівках (30 – 100 нм) діелектрична проникність зменшується, і параметри, отримані на об’ємних матеріалах, не відповідають параметрам тонких плівок. Виміряні на НВЧ параметри перспективних для використання тонких неорганічних плівок наведені у табл. 6.2.

6.3. Діелектричні втрати і діелектрична спектроскопія

Діелектрики зазвичай досліджують і використовують у змінних електричних, механічних і теплових полях. Тому важливо знати, як виявляють себе різні механізми поглинання електромагнітної енергії у динамічному режимі. Динамічні властивості *пружної* і *теплової* поляризації розрізняються (їх докладно було розглянуто у розділі 6.2). Однак у частотних залежностях діелектричної проникності (див. рис. 6.3, *в*, 6.4, 6.5) не було показано частотного ходу *діелектричного поглинання енергії* – діелектричних втрат. Механізми діелектричних втрат різні, оскільки в одному випадку дисперсія діелектричної проникності ε(ω) *резонансна* й має максимум та мінімум у залежності ε′(ω), а в другому випадку – *релаксаційна*, що характеризується поступовим зниженням ε′(ω) у діапазоні дисперсії. В обох випадках в діапазоні дисперсії спостерігається максимум втрат ε″(ω).

Діелектричні втрати, що характеризують перетворення частини електричної енергії в теплову, – важливий електрофізичний параметр діелектрика. Величина цих втрат, а також залежність їх від частоти і температури свідчать про ті або ті особливості механізму поляризації. Діелектричні втрати зазвичай значно змінюються у разі введення в діелектрик різних домішок. У твердих діелектриках залежно від концентрації домішок або структурних дефектів величина діелектричних втрат може змінюватися в десятки й сотні разів, у той час, як зміна величини ε може бути порівняно невеликою. Отже, діелектричні втрати є *найбільш чутливим індикатором* зміни структури діелектрика. Вивчення діелектричних втрат і їх залежності від дефектів структури діелектрика та різних чинників (температури, напруженості й частоти електричного поля й ін.) становить значний інтерес для сучасної техніки і фізики діелектриків.

Тангенс кута діелектричних втрат. Величина діелектричних втрат здебільшого характеризується *тангенсом кута втрат* tg δ. Особливо зручним параметром для опису залежності діелектричних втрат від частоти є комплексна діелектрична проникність:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - \varepsilon''(\omega), \quad \operatorname{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon', \qquad (6.18)$$

де ε‘ = ε; ε″ – коефіцієнт втрат.

В електротехніці для визначення втрат електричної енергії зазвичай користуються векторною коловою діаграмою, за якою втрати визначають за допомогою кута φ – кута між векторами напруги і струму (рис. 6.11). Але для

вираження втрат діелектриків ця характеристика незручна, оскільки кут φ дуже мало відрізняється від π/2. Тому діелектричні втрати характеризують кутом δ, що доповнює кут φ до π/2. Тангенс кута втрат чисельно дорівнює відношенню струму провідності j_a до струму зміщення j_r.

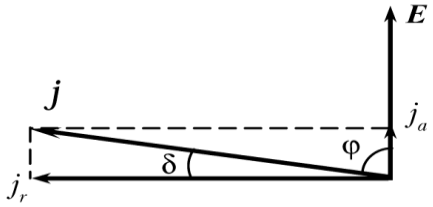


Рис. 6.11. Діаграма, що характеризує тангенс кута втрат

Так само, як і величина ε, tg δ – *макроскопічна* характеристика діелектрика. Залежність тангенса кута діелектричних втрат від температури, частоти електричного поля й інших параметрів така ж важлива характеристика діелектриків, як і відповідні залежності діелектричної проникності. Зазначимо, що введення tg δ як характеристики втрат має фізичний зміст лише в разі змінного синусоїдного електричного поля.

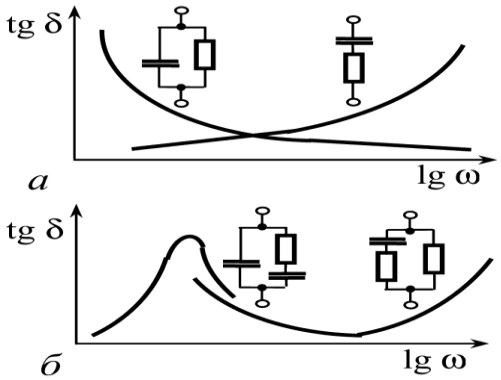


Рис. 6.12. Частотна залежність тангенса кута втрат для різних схем заміщення діелектрика з втратами

В електронних схемах діелектрик часто використовують як електричний конденсатор, який зручно подавати у вигляді ідеальних конденсаторів і резисторів, що імітують діелектричні втрати. Кілька таких еквівалентних схем заміщення показано на рис. 6.12. Властивості такого діелектрика, tg δ якого *зменшується* з підвищенням частоти, описує паралельна схема заміщення. Цей випадок, як правило, характеризує втрати, зумовлені електропровідністю.

Навпаки, *зростанню* tg δ пропорційно частоті відповідає послідовна схема заміщення діелектрика з втратами, яка описує поляризаційні втрати. Відповідні залежності показано на рис. 6.12, *а*, де використано напівлогарифмічний масштаб, звичайний для зображення частотних характеристик.

Таким чином, ту або ту схему заміщення для опису властивостей діелектрика вибирають за його частотними характеристиками. Частотна залежність $\mathrm{tg}\,\delta$ багатьох діелектриків складніша від зображеної на рис. 6.12, *а.* Ускладнюючи схему заміщення – комбінуючи різні з'єднання конденсатора та резистора (рис. 6.12, *б*), – можна одержати майже повний збіг характеристики схеми заміщення і реально спостережуваної залежності $\mathrm{tg}\,\delta(\omega)$.

Класифікація мікроскопічних механізмів втрат. Природа поглинання електромагнітної енергії в діелектрику може бути різною (рис. 6.13). Найпростіший механізм утрат – *розсіювання носіїв заряду*, що беруть участь в електропровідності. Цей механізм тією чи тією мірою властивий всім діелектрикам: газам, рідинам та кристалам. Розсіювання носіїв заряду під час співударянь з атомами і молекулами (в неупорядкованих середовищах) і їх розсіювання на коливаннях ґратки і дефектах (у кристалах) – найважливіший важливим механізм перетворення електричної енергії в теплову енергію у провідниках і напівпровідниках.

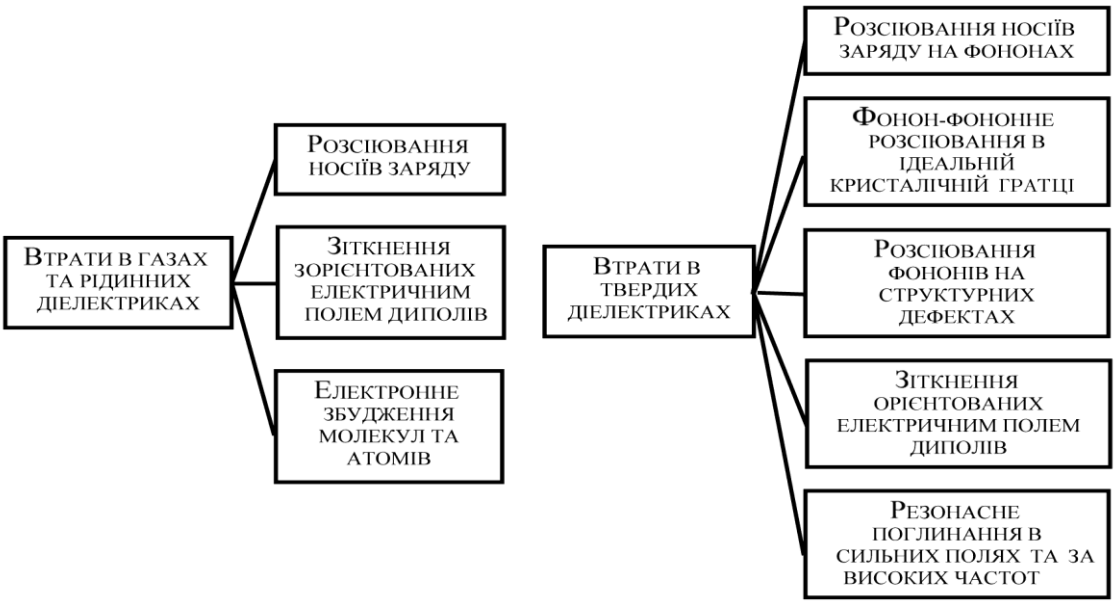


Рис. 6.13. Класифікація механізмів діелектричних втрат

Специфічний механізм втрат у діелектриках – *поляризаційні втрати*, оскільки поляризація діелектрика у змінному електричному полі завжди супроводжується дисипацією електричної енергії, бо кожен нестаціонарний процес у реальній речовині деякою мірою термодинамічно необоротний. За деяких частот, щоправда, поляризаційні втрати бувають дуже малі, але все-таки не дорівнюють нулеві.

Механізми діелектричних втрат у змінному електричному полі можна конкретизувати лише для вивчення динамічних властивостей електричного відгуку (поляризації й електропровідності). При цьому треба враховувати кінетичні властивості молекул і атомів діелектрика.

Діелектричні втрати на електропровідність. Під час спрямованого переміщення електричних зарядів у зовнішньому електричному полі (дрейфі або дифузії) носії заряду на шляху вільного пробігу здобувають від електричного поля енергію. Придбана енергія втрачається внаслідок «зіткнень» – взаємодій з молекулами й атомами речовини, що перебувають у стані теплового руху. Віддаючи енергію під час зіткнень, носій заряду збільшує інтенсивність хаотичного руху частинок речовини, а отже, й підвищує температуру діелектрика. Через це електропровідність збільшує значення коефіцієнта втрат ε″, тангенса кута втрат tg δ і потужність розсіювання енергії p в одиниці об’єму діелектрика.

Усі наведені параметри залежать тільки від густини активного струму, що проходить через діелектрик. Із відповідних формул, поданих далі у табл. 6.3, випливає, що електропровідність позначається на величині tg δ та коефіцієнті втрат ε″ здебільшого за низьких частот: ці обидва параметри спадають залежно від частоти як 1/ω. Питома потужність втрат у цьому разі від частоти не залежить, оскільки зводиться до питомої потужності втрат за постійної напруги ($p = aE^2$). Отже, зниження ε″ і tg δ з підвищенням частоти не означає зменшення тепловиділення в діелектрику, оскільки параметр p прямо пропорційний частоті ω.

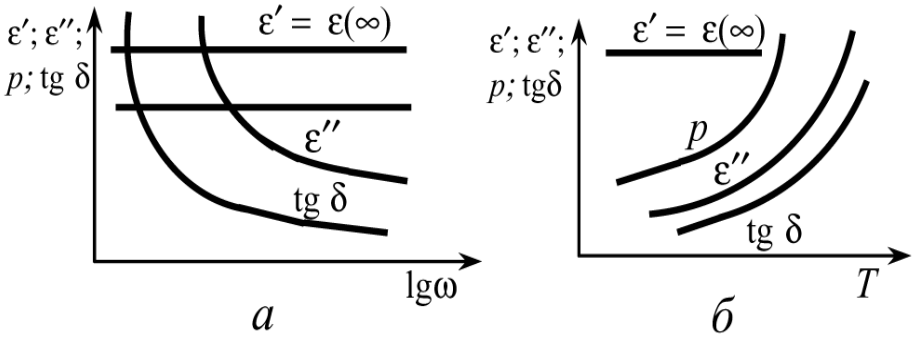


Рис. 6.14. Частотна (*а*) й температурна (*б*) залежності основних параметрів діелектрика, у яких переважають втрати провідності

Частотні характеристики розглянутих параметрів показано на рис. 6.14, *а*. Діелектрична проникність, зумовлена (якщо немає інших механізмів поглинання, крім електропровідності) тільки швидкими процесами поляризації,

ε = ε(∞), і не залежить від частоти. Як tg δ, так і ε″ зі зростанням частоти зменшуються, однак величина питомої потужності втрат *p* при цьому постійна.

Температурні залежності цих параметрів у разі переважання електропровідності показано на рис. 6.14, *б*. Усі вони експоненціально зростають з підвищенням температури, оскільки за цим законом змінюється і провідність. Видно, що електропровідність робить вагомий внесок у tg δ і ε″ за високих температур та низьких частот. За низьких температур та досить високих частот внеском електропровідності в діелектричні втрати можна знехтувати.

Діелектричні втрати в разі теплової поляризації. Теплова поляризація по суті зводиться до електродифузії, за якої заряди (або диполі) нагромаджуються в локалізованих станах (переорієнтовуються). Зумовлена тепловим рухом поляризація встановлюється відносно повільно (див. третій розділ). Час релаксації теплової поляризації залежить від температури й у нормальних умовах (за температури 300 К) становить зазвичай 10^{-3} – 10^{-10}с. Саме такий діапазон частот збігається з діапазоном використання діелектриків у електротехніці й електроніці (50 Гц …100 ГГц).

Тому теплова поляризація якраз і призводить до небажаних діелектричних втрат у більшості випадків технічного використання діелектриків. Пружна (деформаційна) поляризація – надто швидкий процес, щоб впливати на втрати у діапазоні частот 50 Гц … 100 ГГц. Проте міграційна (об'ємно-зарядна) поляризація являє собою більш повільний механізм і призводить до нестабільності ε(ω, *T*) і втрат за інфранизьких частот (10^{-3}…10^{2} Гц).

Діелектричний внесок як релаксаційної, так і міграційної поляризації залежить від частоти й описується рівнянням Дебая:

$$\varepsilon^{*}(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau}, \qquad (6.19)$$

де ε(0) і ε(∞) – величини діелектричної проникності відповідно за нижчої і вищої частот порівняно з частотою дисперсії ω = $\omega_{рел}$ = 1/τ, де τ – час релаксації. Основні параметри, що характеризують релаксаційні втрати, показано на рис. 6.15. За ними можна проаналізувати частотну залежність параметрів ε', ε″ і tg δ. За низької частоти (ω → 0) діелектрична проникність ε' = ε(0), а за високої частоти (ω → ∞) ε′ = ε(∞). Якщо частота ω = 1/τ, діелектричний внесок ε(0) – ε(∞) зменшується рівно вдвічі (рис. 6.15, *а*). За відсутності електропровідності ε″ = 0 як за низьких частот (коли ω→0), так і за

високих (коли $\omega \to \infty$). Легко показати, що $\varepsilon''(\omega)$ має максимум за частоти $\omega = 1/\tau$, тобто за такої частоти, коли внесок $\varepsilon_{рел}$ знижується вдвічі (рис. 6.15, *в*).

Частотна залежність tg δ також характеризується максимумом:

$$\operatorname{tg}\delta_{макс} = \frac{\varepsilon(0)-\varepsilon(\infty)}{2\sqrt{\varepsilon(0)\varepsilon(\infty)}};\ \omega_{\operatorname{tg}\delta макс} = \frac{1}{\tau}\sqrt{\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}}\ . \qquad (6.20)$$

Цей максимум спостерігається за трохи більшої частоти, ніж максимум ε" (рис. 6.15, *г*).

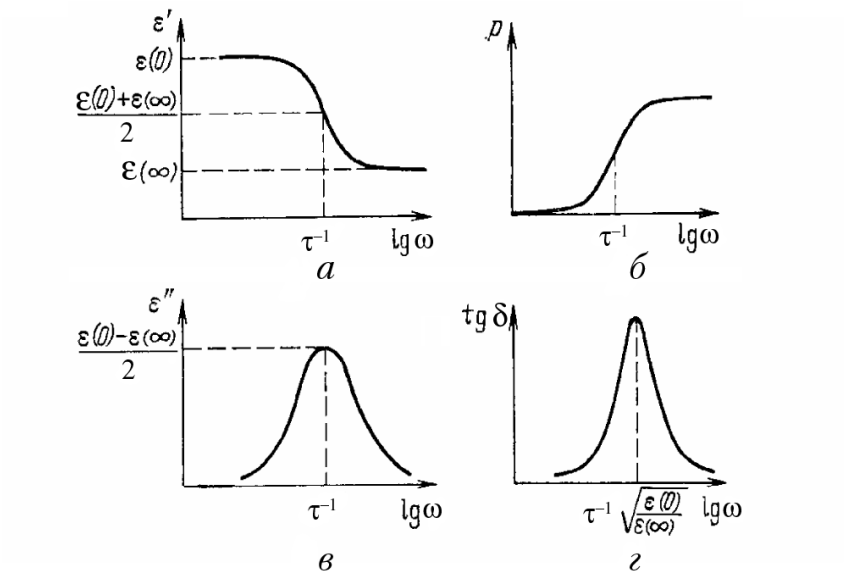


Рис. 6.15. Частотні залежності діелектричної проникності (*а*), густини поглиненої енергії (*б*), коефіцієнта втрат (*в*) та тангенса кута втрат (*г*), у яких переважають теплові механізми поляризації

Із формули для питомої потужності діелектричних втрат p за релаксаційної поляризації випливає, що в разі низьких частот, коли релаксаційна поляризація встигає установитися в часі, діелектричні втрати майже не виявляються. Якщо частота дисперсії $\omega = 1/\tau$, то $p = 0{,}5gE^2$, де параметр $g = \alpha_т\tau\varepsilon_0$, – реактивна провідність. За високих частот, коли $\omega\tau >> 1$, втрати досягають максимального значення, що дорівнює gE^2, і далі від рівняння частоти не залежать (рис. 6.6, *б*). Отже, хоча релаксаційна поляризація запізнюється і вже не робить діелектричного внеску, питома потужність втрат від релаксаційних процесів залишається максимальною. Тому, наприклад, для розроблення високо- та низькочастотних діелектриків унесення домішок і дефекти структури, що зумовлюють низькочастотну релаксацію, украй небажані, оскільки вони, помітно не впливаючи на величину ε, істотно збільшують утрати.

Температурні залежності ε і tg δ у разі релаксаційної поляризації також характеризуються максимумами. За експериментальними даними про температурні залежності tg δ(T) і ε(T) визначають висоту потенціального бар'єра U, який частинки (іони, диполі або електрони) долають у релаксаційному процесі електродифузії.

Для розрахунку U досить визначити температури T_1 і T_2 за двох значень частот (ω_1 і ω_2), що зумовлюють максимальні втрати:

$$U = [kT_1T_2/ (T_2 - T_1)]\ln (\omega_2/\omega_1). \qquad (6.21)$$

Теорія релаксаційної поляризації добре підтверджується експериментально.

Діелектричні втрати в разі пружної поляризації. Коли електричне поле пружно зміщує електрони в атомі, іони в кристалі або жорстко зв'язані диполі, виникає пружна сила, пропорційна зміщенню частинок з рівноважного стану. Ці частинки можуть спричиняти коливання навколо нового рівноважного стану. Тому динамічні властивості пружної поляризації описуються рівнянням гармонічного осцилятора, у якому діелектричні втрати враховують уведенням коефіцієнта затухання (табл. 6.3).

Дисперсія ε за пружної поляризації характеризується формулою Лоренца:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 - (\omega/\omega_0)^2 + i\Gamma(\omega/\omega_0)}. \qquad (6.22)$$

Тут $\omega_0 = \sqrt{c/m}$ – власна частота осцилятора, де c – пружна постійна; m – маса коливного заряду q; $\varepsilon_{осц} = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) = nq^2/\varepsilon_0 c$ – діелектричний внесок n осциляторів; $\Gamma = \lambda/\omega_0$ – відносне затухання, де λ – константа «тертя», зумовлена механізмами розсіювання.

Розрахункові параметри для вираження діелектричного поглинання «осциляторного типу» та дисперсії ε показано в табл. 6.3, а частотні залежності ε′ і ε″ загасального осцилятора – на рис. 6.16. Значення коефіцієнта втрат ε″ (ω) завжди додатне, тоді, як величина ε′ може бути як додатною, так і від'ємною. За низької частоти (якщо $\omega << \omega_0$) як ε′, так і ε″ зростають з підвищенням частоти і в разі $\omega \approx \omega_0$ мають максимум.

Із підвищенням частоти надалі залежності ε′ і ε″ розрізняються. Після досягнення свого максимального значення величина ε′ різко зменшується і коли частота $\omega = \omega_2$, стає мінімальною (рис. 6.16, *а*). Потім ε'(ω) знову зростає з підвищенням частоти, і за високої частоти ($\omega \to \infty$) досягає насичення: $\varepsilon' \to \varepsilon(\infty)$.

Для пружної іонної поляризації кристалів $\varepsilon(\infty) = \varepsilon_{опт}$, тобто являє собою оптичний внесок електронної поляризації.

Таблиця 6.3.

Основні формули, що описують різні механізми втрат

Механізм	Безінерційна електропровідність	Теплова поляризація (модель релаксатора)	Пружна поляризація (модель осцилятора)
$\varepsilon'(\omega)$	$\varepsilon(\infty) = \varepsilon$	$\varepsilon(\infty) + \dfrac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + \omega^2\tau^2}$	$\varepsilon(\infty) + \dfrac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]\left[1 - \left(\dfrac{\omega}{\omega_0}\right)^2\right]}{\left[1 - \left(\dfrac{\omega}{\omega_0}\right)^2\right]^2 + \Gamma^2\left(\dfrac{\omega}{\omega_0}\right)^2}$
$\varepsilon''(\omega)$	$\sigma/(\varepsilon_0\omega)$	$\dfrac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$	$\dfrac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]\Gamma\dfrac{\omega}{\omega_0}}{\left[1 - \left(\dfrac{\omega}{\omega_0}\right)^2\right]^2 + \Gamma^2\left(\dfrac{\omega}{\omega_0}\right)^2}$
$\operatorname{tg}\delta(\omega)$	$\sigma/(\varepsilon_0\varepsilon\omega)$	$\dfrac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]\omega\tau}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)\omega^2\tau^2}$	$\Gamma\dfrac{\omega}{\omega_0}\dfrac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0)}$ (при $\omega << \omega_0$)
$p(\omega)$	$E^2\omega\varepsilon_0\varepsilon\operatorname{tg}\delta = \sigma E^2$	$\varepsilon_0\varepsilon''\omega E^2$	$\varepsilon_0\varepsilon''\omega E^2$
$\varepsilon''_{макс}(\omega)$	–	$\dfrac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{2}$ (при $\omega = 1/\tau$)	$\dfrac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\Gamma(1 - \Gamma^2/6)}$ (при $\Gamma < 1$)

Для частот, що визначають максимум і мінімум $\varepsilon'(\omega)$, можна отримати формулу $\omega_{1,2} = \omega_0\sqrt{1 \pm \Gamma}$. Коли загасання мале **(**$\Gamma << 1$**),** стає справедливим наближення $\omega_{1,2} = \omega_{0(}\sqrt{1 \pm \Gamma/2)}$. Максимальні і мінімальні значення діелектричної проникності за частот ω_1 і ω_2 відповідно дорівнюють:

$$\varepsilon_{max} = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{(2 - \Gamma)\Gamma}, \quad \varepsilon_{min} = \varepsilon(\infty) - \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{(2 + \Gamma)\Gamma}.$$

Діелектричний внесок від резонансної поляризації $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$ стає нульовим, коли частота змінного електричного поля дорівнює власній частоті осцилятора ω_0. На рис. 6.16, *б* цю частоту позначено: $\omega_3 = \omega_0$. Може виявитися, що в деякому діапазоні частот $\omega_4 < \omega < \omega_5$ величина $\varepsilon'(\omega) < 0$; цьому сприяють велика діелектрична сила осцилятора й мале загасання коливань.

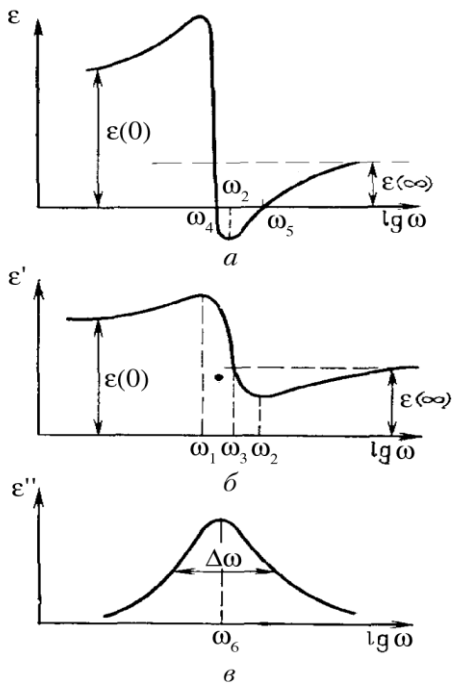


Рис. 6.16. Частотні залежності ε′ за різних затухань (*а*, *б*) та коефіцієнта втрат ε″ (*в*) для діелектрика з резонансною поляризацією за різних параметрів еквівалентного осцилятора

На частотній залежності ε″, як видно на рис. 6.16, *б*, спостерігається максимум за частоти ω_6 в околі резонансної дисперсії. Якщо загасання досить мале, то $\omega_6 \approx \omega_0 \approx \omega_3$. Півширину спектральної лінії визначають за різницею частот на рівні ε″/2. У разі невеликого загасання $\varepsilon_{max} \approx [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]/\Gamma$, і півширину визначають відносним загасанням $\Delta\omega/\omega = \Gamma$. Спектральні дослідження зазвичай забезпечують частотну залежність коефіцієнту втрат ε″(ω). Частота ω_6, за якої справджується цей максимум, і півширина кривої ε″(ω) дозволяють визначити основні параметри ω_0 і Γ осциляторної моделі дисперсії. Але наведені співвідношення справедливі тільки, якщо $\Gamma << 1$.

Тангенс кута діелектричних втрат у разі резонансної поляризації не зручна характеристика, оскільки зі зміною знака ε′(ω) він також змінює знак, а в точках нулів цієї функції $\operatorname{tg}\delta$ стає нескінченним. Тому діелектричне поглинання за резонансної дисперсії ε описують коефіцієнтом втрат ε″(ω). Однак для дослідження діелектричних утрат *окремо* від резонансної дисперсії (якщо $\omega << \omega_0$) параметр $\operatorname{tg}\delta$ може виявитись зручним для застосування.

У величину $\operatorname{tg}\delta$ роблять внесок різні процеси розсіювання; значущість обчислення цих внесків виявляється під час дослідження й розроблення надвисокочастотних діелектриків з низькими втратами. Електричне поле високої частоти діє на розмішені поблизу іони (позитивні й негативні). Ці іони зміщуються

в протилежних напрямах, збуджуючи в такий спосіб поперечні оптичні (поляризаційні) коливання. Розсіювання енергії цих коливань стимулюється різними механізмами. До втрат передусім призводять будь-які дефекти кристалічної структури (дислокації, іонні вакансії, надлишкові в кристалі іони, межі зерен-кристалітів). Ці дефекти й інші малорухомі («статичні») деформації решітки зумовлюють *двофононну* взаємодію – розсіювання оптичних фононів на статичних полях деформацій. Це – основний механізм надвисокочастотних втрат у реальних іонних кристалах зі структурними дефектами. Однак це далеко не єдиний механізм високочастотних втрат: діелектричне поглинання можливе і в ідеальних кристалах через різні фонон-фононні взаємодії. Ці взаємодії зумовлені ангармонізмом коливань кристалічної решітки. Залежно від конкретної структури кристала, його симетрії і температури можуть переважати *трифононні* або *чотирифононні* процеси.

Трифононні взаємодії виникають у разі «кубічної ангармонічності» коливань: два фонони – по одному з двох різних оптичних мод коливання – породжують фонон у третій (акустичній) моді або один з оптичних фононів розпадається на два акустичні. Звичайно, поперечна низькочастотна мода коливань взаємодіє з двома високочастотними модами, що належать до одного поляризаційного механізму.

Діелектрична спектроскопія. Під *дисперсією* діелектричної проникності розуміють її залежність від частоти електричного поля: $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$. Цей термін запозичений з оптики, де дисперсією називають частотну залежність коефіцієнта заломлення $n = n(\omega)$. У фізиці твердого тіла дисперсією зазвичай називають залежність енергії квазічастинки $E = h\omega$ від квазіімпульсу $p = hk$. В оптичній та інфрачервоній областях спектра залежність $E(p)$ зводиться до опису дисперсії хвиль рівняннями вигляду $\omega(k)$, що виражають залежність фазової швидкості хвилі від частоти, що відповідає залежності $\varepsilon(\omega)$, тобто частотної залежності діелектричної проникності.

Важливою властивістю діелектричної дисперсії слід вважати виконання співвідношень Крамерса–Кроніга, що пов'язують частотну залежність дійсної та уявної частин комплексної діелектричної проникності $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$:

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\varepsilon''(\Omega)}{\omega^2 - \Omega^2}\Omega d\Omega;$$
$$\varepsilon''(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{(\varepsilon'(\Omega) - \varepsilon_\infty)\omega}{\Omega^2 - \omega^2}\omega d\Omega. \qquad (6.23)$$

Ці співвідношення дозволяють за відомою частотною залежністю поглинання $\varepsilon''(\Omega)$ обчислити частотну залежність діелектричної проникності $\varepsilon'(\omega)$. Навпаки, за частотною залежністю $\varepsilon'(\Omega)$ аналітично (або числовими методами за допомогою ЕОМ) можна визначити частотну залежність коефіцієнта втрат $\varepsilon''(\omega)$.

Співвідношення Крамерса–Кроніга мають універсальний характер для опису явища дисперсії ε і дозволяють не тільки контролювати експериментальні результати, але й отримати необхідні прогнози про діелектричні втрати. Наприклад, з першого з рівнянь (6.23) можна обчислити статичну діелектричну проникність з даних про частотну залежність поглинання:

$$\varepsilon(0)=\varepsilon'(0)=\varepsilon_\infty+\frac{2}{\pi}\int\frac{\varepsilon''(\Omega)}{\omega^2-\Omega^2}\Omega d\Omega.$$

Інші комплексні параметри, що описують поширення електромагнітних хвиль у діелектрику і є традиційними для того або іншого частотного діапазону, однозначно визначаються через комплексну величину ε^*. У широкому діапазоні частот і по різних кристалографічних напрямках зазвичай спостерігаються кілька областей дисперсії $\varepsilon^*(\omega)$, які утворюють *діелектричний спектр*.

Дослідження діелектричних спектрів є одним з важливих фізичних методів вивчення властивостей діелектриків. Частотна залежність ε дає змогу не тільки скласти якісне уявлення про фізичну природу і механізми діелектричної поляризації та втрат у тій або іншій речовині. Крім того, з діелектричних спектрів можна отримати кількісні дані про *характеристичні частоти* (Ω_k) і *діелектричні внески* $\Delta\varepsilon_k=\left[\varepsilon(0)-\varepsilon[\infty]\right]_k$ цих механізмів поляризації.

Дослідження діелектричних спектрів у температурному інтервалі, тобто $\varepsilon^*(\omega, T)$, дозволяє визначити температурну залежність характеристичних частот та інших параметрів різних механізмів поляризації. У ряді випадків значний інтерес становить також дослідження впливу напруженості електричного поля на властивості діелектрика в області дисперсії ε, тобто досліджується складний комплекс залежностей $\varepsilon*(\omega, T, E)$.

Щоб провести детальне дослідження діелектричного спектра, слід виконати діелектричні вимірювання в досить широкому діапазоні частот. Цей спектр охоплює не тільки низькочастотний діапазон ($10^{-3}\ldots10^8$ Гц), але також і надвисокочастотний ($3\cdot10^8\ldots10^{11}$ Гц), субміліметровий ($10^{11}\ldots10^{12}$ Гц) та

інфрачервоний (10^{12}…10^{14} Гц) діапазони. Для таких досліджень використовуються різні експериментальні методи й установки.

Дисперсія ε характеризується різними параметрами, які визначаються з експериментальних даних.

Дисперсійною частотою називається така частота, за якої спостерігається максимум поглинання ε″(ω).

Ширину спектра визначають за різницею частот, на яких цей максимум знижується вдвічі.

Глибиною дисперсії ε можна назвати відносний внесок у величину ε(0) того механізму поляризації, що «виключається» у процесі дисперсії, тобто параметр $[\varepsilon(0)-\varepsilon(\infty)]/\varepsilon(0)$, де $\varepsilon(\infty)$ – високочастотна діелектрична проникність (після дисперсії).

Математичні закономірності, що описують зміни $\varepsilon^*(\omega)$, установлюють виходячи з простих модельних уявлень про фізичні процеси, що відбуваються в діелектриках у змінному синусоїдальному полі. Розрізняють *релаксаційну дисперсію*, за якої $d\varepsilon'/d\omega < 0$ і ε″ має пологий максимум, і *резонансну дисперсію,* коли $d\varepsilon'/d\omega$ змінює знак і ε″ має гострий максимум.

Найпростішими рівняннями, які описують ці два види дисперсії, є відповідно рівняння Дебая і Лоренца:

$$\varepsilon^*(\omega)=\varepsilon_\infty+\frac{\varepsilon(0)-\varepsilon(\infty)}{1+i\omega\tau}; \qquad (6.24)$$

$$\varepsilon^*(\omega)=\varepsilon_\infty+\frac{\varepsilon(0)-\varepsilon(\infty)}{1+(\omega/\omega_{TO})^2+i\Gamma\omega/\omega_{TO}}, \qquad (6.25)$$

де τ – час релаксації, що залежить від температури: $\tau=(2\nu)^{-1}\exp(U/k_BT)$.

Параметр U – потенціальний бар'єр, який долається зарядженими частинками під час теплових стрибків, k_B – стала Больцмана; ν – частота коливань частинок; ω_{TO} – поперечна оптична частота коливань кристалічної ґратки; $\Gamma=\gamma/\omega_{TO}$ – відносне затухання осцилятора, а параметр $[\varepsilon(0)-\varepsilon(\infty)]$ характеризує діелектричні внески релаксатора або осцилятора.

За великого затухання осцилятора ($\Gamma >> 1$) рівняння для осцилятора Лоренца переходить у рівняння релаксатора Дебая, в якому $\tau = \Gamma/\omega_{TO}$, тобто осцилятор стає «перегальмованим». У досить сильних електричних полях повинні проявлятися нелінійні властивості будь-якого поляризаційного механізму. Нелінійність виникає у тих випадках, коли сильне електричне поле

саме по собі спричиняє перекидання іонів через потенціальний бар'єр U. У слабких полях це перекидання здійснюється за рахунок теплових флуктуацій, а електричне поле лише змінює ймовірність перекидань.

Якщо у діелектрику в досліджуваному діапазоні частот немає ні релаксаційної, ні резонансної дисперсії, то $\varepsilon'(\omega)$ залишається сталою величиною, а $\varepsilon''(\omega)$ визначається питомою провідністю σ і знижується зі зростанням частоти:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}, \qquad (6.26)$$

де ε_0 – електрична стала у системі СІ.

Останнє рівняння не є дисперсійним, хоча воно й описує залежність $\varepsilon^*(\omega)$. Якщо величина провідності σ не залежить від частоти, то електропровідність не може робити внесок у дійсну частину ді-електричної проникності ε'.

Таким чином, з простих моделей поляризації і електроперенесення заряду можна очікувати три основні частотні залежності $\varepsilon^*(\omega)$, які описуються формулами (6.24), (6.25) та (6.26). Однак експериментальними дослідженнями діелектриків іноді не можна чітко встановити визначені закономірності. Це найчастіше відбувається через неминучі похибки вимірювань ε' та ε''. Крім того, часто діелектрична проникність і втрати мало змінюються з частотою в більш широкому діапазоні частот, ніж очікується з формул (6.24) та (6.25). Це може означати, що поляризація в реальних діелектриках приводить до більш пологого, «розмитого» дисперсійного спектра $\varepsilon^*(\omega)$, ніж можна було б очікувати з розглянутих моделей поляризації. Для опису розмитих діелектричних спектрів обидві теоретичні моделі Дебая і Лоренца, які описують відповідно релаксаційний і резонансний спектри $\varepsilon(\omega)$, потребують значної зміни.

> *Метою діелектричної спектроскопії є експериментальне виявлення і поділ усіх «внесків» у ε від різних механізмів поляризації.*

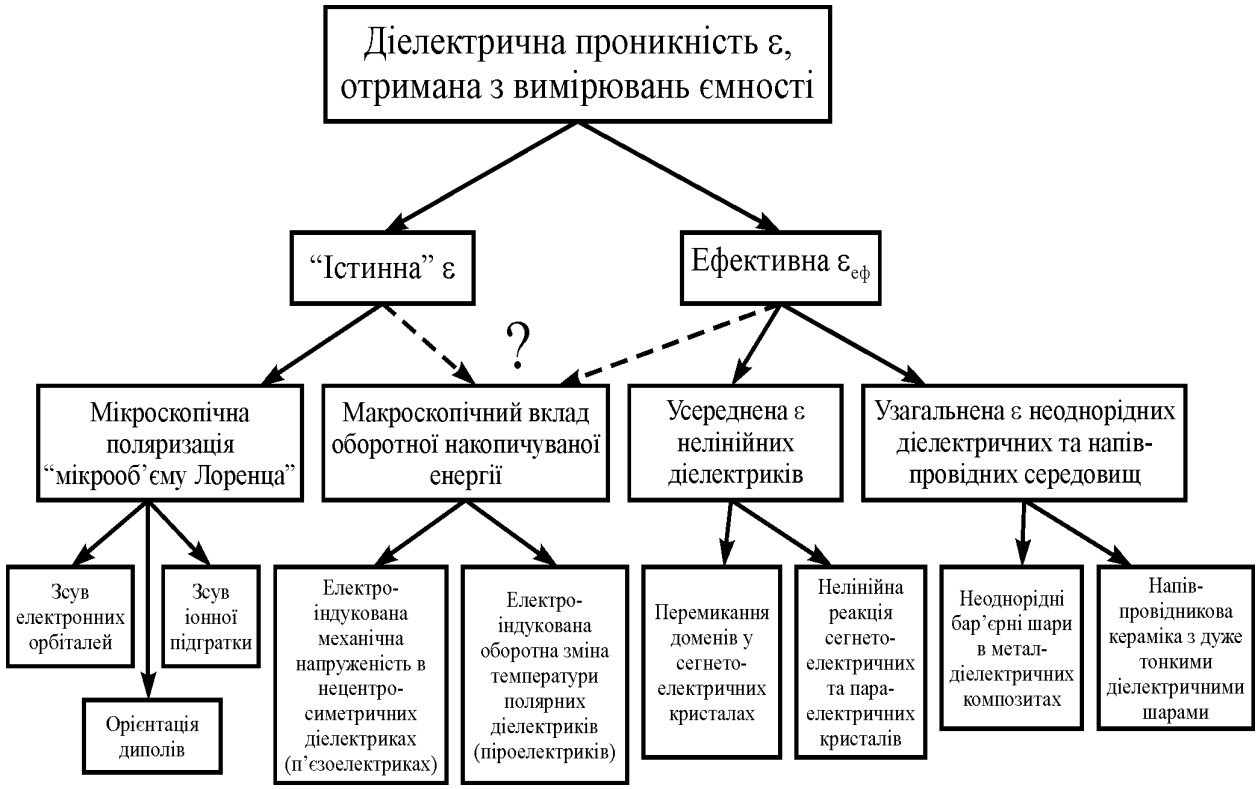
Як було показано у розділі 6.2, *зсув електронних орбіталей* атомів (іонів, молекул) є загальним і самим високочастотним механізмом електричної поляризації, який устигає встановлюватися на оптичних частотах (близько 10^{15} Гц) і визначає величину діелектричної проникності ε_{opt}, рис. 6.4, *а*. У випадку *іонної поляризації* взаємний зсув катіонних і аніонних підрешіток кристалів має

резонансну дисперсію в інфрачервоному діапазоні частот і обумовлює «діелектричний внесок» ε_{IR}, рис. 6.4, *в*. *Дипольна орієнтація* (рис. 6.4, *б*) являє собою вже порівняно низькочастотний механізм, що приводить до релаксаційної дисперсії і дає внесок ε_{dip}.

У принципі, тільки ці три механізми поляризації відповідають *мікроскопічній* моделі поляризації, запропонованої Лорентцем.

Таблиця 6.4

Класифікація «діелектричних внесків» різних механізмів поляризації



Макроскопічні механізми поляризації сумішей (міграційна поляризація, розділ 6.2) також приводить до релаксаційної дисперсії, але при набагато низьких частотах: 10^{-3}…10^{3} Гц. Більшість низькочастотних і радіочастотних електричних вимірів величини ε різних діелектриків і напівпровідників проводиться методом визначення ємності електричного конденсатора на перемінній напрузі – а саме, по величині реактивного струму, обумовленому «електричним зсувом» частинок матеріалу при заданій електричній напрузі. При такому визначенні ε можуть виникнути невизначеності.

1. У разі впливу електричного поля на *нецентросиметричний* кристал «реактивна» (що повертається) енергія може додатково запасатися в механічній формі – у виді пружної деформації діелектрика, який є п`єзоактивним. Однак метод визначення ε по виміру «ємності конденсатора» не дає можливості

розділити реактивний струм, обумовлений механічною деформацією, від реактивного струму, викликаного власне мікроскопічними механізмами електричної поляризації. Тому вводиться поняття про «електромеханічний внесок» у величину ε, що далі позначається як ε_{EM} (рис. 6.4, *г*).

2. У полярному діелектрику (піроелектрику) енергія може обернено запасатися в тепловій формі (електрокалоричний ефект). Діелектричний внесок цього механізму можна позначити як ε_{EC}. Ці два ефекти, що очевидно не задовольняють визначенню Лоренца, звичайно описуються як збільшення «діелектричної проникності» на величину ε_{EM} і ε_{EC}, рис. 6.4, *г*. Але такі «діелектричні внески», навіть при одній і тій же частоті вимірів, можуть бути істотно різними для досліджуваних зразків діелектриків різного розміру, оскільки ε_{EM} і ε_{EC} визначальним образом залежать від геометричних розмірів і механічних (теплових) умов, у яких знаходиться досліджуваний конденсатор, створений пєзоелектриком або піроелектриком.

3. У багатьох «діелектричних» матеріалах, широко використовуваних в електронній техніці, застосовуються як упорядковані, так і невпорядковані *суміші* діелектриків з напівпровідниками і провідниками. При цьому вимірювана «електрична ємність» такої неоднорідної суміші може виявитися багаторазово збільшеною, що знов-таки *приписується* збільшенню «діелектричної проникності». У ряді випадків суміш може задовольняти умовам «поляризації Максвелла-Вагнера» з нагромадженням об'ємних або приелектродних електричних зарядів. При описі проникності таких неоднорідних матеріалів звичайно використовується поняття про «ефективну» діелектричну проникність $\varepsilon_{ef.}$

4. У нелінійних діелектриках (наприклад, у сегнетоелектриках і параелектриках) пряма пропорційність величини реактивного струму величині прикладеної напруги різко порушується, так що й у цьому випадку також приходиться говорити лише про деяку «ефективну» діелектричну проникність ε_{ef} .

Перераховані вище механізми внесків у діелектричну проникність показані у табл.. 6.4. Електроіндукована поляризація розділені на два класи; діелектрична проникність, обумовлена «класичними» механізмами, названа «справжньою» ε, для того, щоб відрізнити неї від загальноприйнятого терміна «ефективна» проникність $\varepsilon_{ef.}$

У випадку підвищення ємності досліджуваних конденсаторів з неоднорідними сумішами мова може йти тільки про «ефективні» параметрі ε_{ef}. Для нелінійних діелектриків параметр ε_{ef} має зовсім іншу природу (це питання

детально обговорюється у даному посібнику). У випадку нелінійності проводиться усереднення «миттєвих» значень ε за період синусоїдальної напруги, що змінюється.

6.4. Електропровідність і пробій

У зв'язку із широким застосуванням в електроніці тонких діелектричних плівок, на яких діє велика напруженість електричного поля, а також через підвищення робочих температур електронних і електричних пристроїв питання про електричну міцність діелектриків та пов'язаних з нею явищ старіння (деградації) й електричного пробою, досить актуальне. Те ж саме стосується й оптичного пробою ‾ лазерного руйнування прозорих діелектриків і напівпровідників, що визначає граничнодопустиму променеву густину потужності у лазерних пристроях.

Як і електрична поляризація, електроперенесення зарядів відбувається, головним чином, під дією електричного поля. Але в електропровідність роблять внесок тільки *деякі* (вільні) електричні заряди, у той час, як поляризація являє собою напрямлене зміщення в електричному полі *всіх зв'язаних зарядів* діелектрика. Під час поляризації обміну зарядами між діелектриком та металевими електродами не відбувається, тоді як для «наскрізної» електропровідності такий обмін обов'язковий. Тому процес перенесення заряду в діелектриках великою мірою залежить від матеріалу електродів, тоді як електричне зміщення зарядів (поляризація) майже не пов'язано з властивостями електродів (якщо немає значних контактних ЕРС). Однак чітке розрізнення електропровідності й поляризації можливе лише в постійному електричному полі. У змінному електричному полі розрізнення цих процесів є умовним.

Електричний струм у діелектриках через різноманітність типів незв'язаних заряджених частинок та механізмів їх генерації (збудження) являє собою досить складне фізичне явище.

Для класифікації електропровідності σ діелектриків відповідно до *типу носіїв заряду* можна виділено такі основні внески у σ:

– *електронний* струм, що переносить негативно заряджені електрони або позитивно заряджені електронні вакансії (дірки);

– *поляронний* струм – коли електрони або дірки сильно зв'язані з кристалічною решіткою і тому мають досить низьку рухливість;

– *іонний* струм – це потік позитивно заряджених катіонів або негативно заряджені аніонів, або ж протилежно заряджених іонних вакансій; у цьому разі крім перенесення заряду в постійному електричному полі відбувається й «перенесення речовини»;

– *моліонний* струм, якщо носії заряду – заряджені групи молекул або навіть заряджені макроскопічні частинки; у випадку позитивного заряду

моліонів явище електроперенесення заряджених частинок називають *катафорезом*, а у разі негативного заряду моліонів – *анафорезом*.

Раніше вважалось, що для діелектриків характерні здебільшого іонна й моліонна електропровідності. Щоб наголосити на цій обставині, у ранній науковій літературі діелектрики іноді називали ***електролітами***, оскільки за іонної електропровідності в разі постійної напруги відбувається *перенесення речовини* – електроліз. Очевидно, що за цих умов електропровідність згодом змінюється через «виснаження» вільних носіїв заряду: у будь-якому діелектрику кількість вільних іонів або моліонів обмежена, а в разі постійної напруги ці носії поступово всі мігрують у приелектродні ділянки і там нагромаджуються. У зв'язку з цим іонна або моліонна електропровідність – одна з причин *електричного старіння* діелектриків. Однак у змінному електричному полі іони у приелектродній ділянці не нагромаджуються, і у цьому випадку іонна й моліонна електропровідності діелектриків такі ж стаціонарні (не змінюються з часом), як і електронна електропровідність.

Як підтверджують дослідження останніх років, Електронна електропровідність відіграє дуже важливу роль у процесі перенесення електричного заряду в діелектриках. Електронне перенесення заряду (на відміну від іонного і моліонного механізмів) – *стаціонарний процес* не тільки у змінних, але й у постійних полях, оскільки між діелектриком і електродами відбувається обмін однаковими за фізичною природою носіями заряду (електронами).

Дві найважливіші властивості діелектриків – здатність до поляризації та досить мала електропровідність – значною мірою *взаємообумовлені*. Електрони або дірки, звільнені в діелектриках через різні активаційні процеси, часто стають малорухливими, оскільки своїм полем вони поляризують деяку ділянку навколишнього діелектрика і під дією електричного поля вимушені переміщатися разом з такою ділянкою (*полярон*). Унаслідок цього навіть та невелика кількість вільних електронів, що з'являється у діелектрику внаслідок термічної активації домішок, не може спричинити бодай помітне перенесення електронного заряду саме тому, що в діелектрику іонна поляризація «уповільнює» переміщення носіїв заряду.

У свою чергу, саме низька концентрація носіїв заряду та їх мала рухливість зумовлюють *існування в діелектриках електростатичного поля.* У провідниках це поле екранується носіями заряду (у металах, наприклад, радіус екранування дорівнює міжатомній відстані). Отже, електрична поляризація сприяє виникненню й існуванню в діелектриках порівняно стійкого стану з

надзвичайно малою електронною провідністю. Але ця стійкість може бути порушена нагріванням діелектрика до високих температур або радіаційним опроміненням високої інтенсивності, зокрема когерентним оптичним (лазерним) випромінюванням. Тоді носії заряду генеруються у великій концентрації, екранують електричне поле, а діелектрик перетворюється в провідник (див. розд. 9.4).

Стабільність непровідного стану в діелектриках може порушити дуже сильне електричне поле, що прискорює вивільнювані електрони (або дірки) до такої енергії, за якої вони вже не можуть бути «захоплені» поляризацією діелектричного середовища і набути «малорухомого» стану. Такі *швидкі електрони* діелектрика викликають ударну іонізацію, унаслідок чого відбувається лавинне наростання електронів, що в кінцевому підсумку призводить до електричного пробою – ізолятор перетворюється в провідник.

У деяких діелектриках стабільність непровідного стану може бути порушена і у слабких електричних полях без сильного розігрівання або опромінення. Порівняно невелика зміна зовнішніх умов – тиску, температури, магнітного або електричного поля – призводить до стрибкоподібного (у $10^6 \ldots 10^{12}$ разів) зростання електронної провідності, тобто ізолятор перетворюється в провідник. Це – фазовий перехід (ФП), за якого, разом зі зміною структури діелектрика, електрони визвольнюються від «поляризаційного» зв’язку і, як і в звичайному провіднику, екранують електричне поле. Такі ФП експериментально спостерігаються в оксидах перехідних металів, у низькорозмірних та «суперіонних» провідниках (див. розділ 9.4). На відміну від *необоротного* явища (електричного пробою) ФП з діелектричного стану в провідний – *оборотні* явища, оскільки вони не спричиняють руйнування діелектрика через зміну його структури й властивостей.

Різке підвищення провідності в сильних полях спостерігається також в інжекційних процесах у зв’язку зі струмом, обмеженим просторовим зарядом. При цьому поява нестійкої провідності – оборотний процес (на відміну від пробою).

Електропровідність діелектриків, як і напівпровідників, активаційна: носії заряду виникають через різні процеси, що збуджують їх появу. Найбільш важливим процесом слід вважати *термічну активацію* – постійно діючий механізм появи в кристалах вільних електронів і слабко пов’язаних іонів. До діелектриків зазвичай належать такі кристали, величина забороненої зони («енергетичної щілини» в електронному спектрі) яких більша за 2,5…3 еВ.

Природно, що у разі настільки широкої забороненої зони термічна активація (генерація) власних носіїв у нормальних умовах, тобто за температури близько 300 К, не може зумовити помітну *власну* електропровідність. Тому за нормальних і низьких температур електронна провідність діелектриків завжди *домішкова*.

Як відомо, у разі донорної домішки основними носіями заряду є електрони, а неосновними носіями – дірки. Такий діелектрик (як і напівпровідник) називають *електронним*, або *n-типу*. У разі акцепторної домішки електрони захоплюються домішковими атомами, тому основними носіями заряду будуть дірки (так умовилися називати вакантний квантовий стан у валентній зоні діелектрика чи напівпровідника). Такий діелектрик називають *дірковим*, або *p*-типу. Відповідно в ньому виникають за певних умов (у деякому інтервалі температур) електронні або діркові полярони.

Як власні, так і домішкові носії заряду у твердих діелектриках виникають переважно через термічну активацію. При цьому, крім процесу теплової *генерації* електронів і дірок, відбуваються процеси їх *рекомбінації*, за яких електрон і дірка взаємно знищуються. У діелектриках і напівпровідниках між тепловою генерацією і рекомбінацією носіїв установлюється динамічна рівновага, яка залежить від глибини залягання домішкових рівнів і температури. Тому носії заряду, утворені внаслідок термічної активації, називають *рівноважними*.

Якщо виникнення носіїв заряду спричиняється освітленням або опроміненням діелектрика, чи сильним електричним полем, їх називають *нерівноважними*, оскільки після припинення дії активаційного чинника концентрація носіїв заряду різко знижується до рівноважної.

Електрони й дірки в кристалах є квантовими збудженими станами, що характеризуються відповідно негативним ($-e$) і позитивним ($+e$) зарядами. Важливо відзначити, що маса електрона або дірки в кристалі може істотно відрізнятися від маси m_e електрона у вакуумі, більше того, вона залежить від напряму руху електронів або дірок, будучи анізотропною (тензорною) величиною. Тому для опису електронного механізму електропровідності діелектриків і напівпровідників уводять поняття *ефективна маса* $m_{еф}$.

Ефективна маса електронів і дірок діелектрика часто виявляється аномально високою – у десятки і сотні разів більшою за $m_{еф}$ металів і напівпровідників. Річ у тім, що вільні електрони в діелектриках перебувають у частково зв’язаному поляронному стані. Це явище характерне для іонних кристалів, оскільки кулонівська взаємодія особливо велика між електронами й

іонами кристалічної решітки. Унаслідок цього поблизу електрона або дірки кристалічна решітки деформується. Поляроном називають ділянку спотвореної ґратки навколо електрона або дірки.

Зміст цього терміна полягає в тому, що електрон (дірка) поляризує своїм електричним полем решітку діелектрика і локалізується в ділянці цього порушення. При цьому локалізація відбувається зазвичай у досить малому об'ємі (кілька елементарних комірок) і зберігається тривалий час (відносно атомних масштабів). Полярон у кристалічній решітки переміщується за рахунок енергії теплових флуктуацій швидким «стрибком» на сусідній вузол ґратки, причому час самого «стрибка» набагато менший від часу автолокалізації електрона. При цьому разом з електроном або діркою переміщується і вся спотворена ділянка, що й зумовлює підвищену ефективну масу полярону.

Підсумовуючи цей стислий виклад матеріалу про явища електропровідності діелектриків, слід розглянути різні аспекти цього явища. Крім уже розглянутої класифікації електропровідності за типами носіїв заряду, варто також розмежувати ***різні механізми генерації*** носіїв заряду в діелектриках:

– *термічна генерація* – відбувається завжди, причому як генерація «вільних» іонів, так і генерація електронів (дірок); тільки за термічної генерації утворюються рівноважні носії заряду;

– *інжекція* електронів або дірок – може відбуватися з металевих електродів за певних умов, причому носії, що з'являються, нерівноважні;

– *фотогенерація* зарядів у діелектрику – зумовлюється різними опроміненнями, причому виниклі електричні заряди також нерівноважні;

– *ударна іонізація* – відбувається у сильних електричних полях і також приводить до генерації нерівноважних носіїв; за лавинного наростання концентрації носіїв заряду ударна іонізація може спричиняти електричний пробій.

Ще одним важливим аспектом електропровідності діелектриків слід визнати ***механізми перенесення заряду.***

Механізм електроперенесення називають *дрейфовим*, якщо більшу частину часу носії заряду витрачають на рух (зокрема і на прискорений рух) в електричному полі, а меншу – на зіткнення, захоплення і розсіювання на інших частинках; дрейфова швидкість заряджених частинок під впливом електричного поля набагато нижча від швидкості їх хаотичного переміщення.

Для діелектриків важливим механізмом перенесення заряду слід вважати *стрибковий*, характерний як для іонної, так і для полярної провідності; згідно

з цим механізмом носії заряду більшу частину часу перебувають у локалізованому стані й зовсім мало часу витрачають на рух – «перескок» на сусідній вузол кристалічної ґратки.

У діелектриках можливий також і *дифузійний* механізм перенесення заряду, за якого за рахунок невпорядкованих хаотичних рухів носіїв заряду вирівнюється їх концентрація в діелектрику: носії заряду переміщуються з ділянки підвищеної концентрації в ділянку меншої концентрації однакових частинок, і струм може спостерігатися за відсутності зовнішнього електричного поля.

Важливу роль у процесах електроперенесення заряду в діелектриках відіграють *контактні явища* на межах діелектрика з металевими електродами. Стаціонарний постійний струм за іонної (точніше – катіонної) електропровідності може бути забезпечений тільки у тому разі, коли анод виготовлено з металу, іони якого переносять у діелектрику електричний заряд. Це стосується передусім технічних пристроїв, у яких використовується «суперіонна» електропровідність кристалів Rb_4Ag_5, провідність яких забезпечується іонами Ag^+. Анод таких пристроїв виготовляють зі срібла.

Контакт діелектрик–метал, який забезпечує вільний обмін носіями заряду, називають *нейтральним*. Інакше за постійної напруги носії заряду швидко вичерпуються, і в приелектродній ділянці виникає *збіднений шар* з підвищеним електричним опором, а іонний струм через діелектрик згодом зменшується. Унаслідок цього розподіл електричної напруги всередині діелектрика стає неоднорідним. Такий процес називають *формуванням*. Через збіднення носіями заряду напруга електричного поля в діелектрику поблизу контакту діелектрика з металом підвищується.

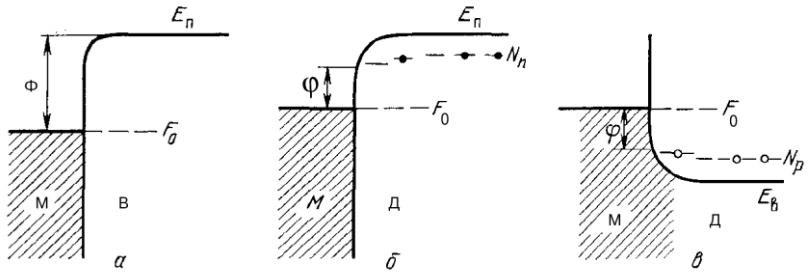


Рис. 6.17. Енергетичні діаграми контакту метал–вакуум (*а*) і двох випадків інжекційного контакту метал–діелектрик *(б, в): F_0* — рівень Фермі; Ф — робота виходу електронів у вакуум; φ – знижений вигином зон бар'єр подвійного шару; *$N_П$ – рівні* мілких пасток електронів (глибокі не показано); *$N_П$* — рівні мілких пасток для дірок

Електронна електропровідність істотно полегшує обмін носіями заряду між діелектриком і електродами. Однак і в цьому разі густина струму залежить від особливостей електронної структури контактної пари.

Контакт металу й діелектрика є *нейтральним* (омічним), якщо робота виходу електрона з металу в діелектрик дорівнює роботі виходу електрона з металу у вакуум ($\varphi = \Phi$); *блокувальним* (запірний), якщо $\varphi > \Phi$, й *інжекційним*, якщо $\varphi < \Phi$. Порівняльні енергетичні діаграми контактів метал – вакуум (М – В) метал – діелектрик (М – Д) показано на рис. 6.17. Стосовно діелектрика показано два варіанти: інжекційний контакт, що сприяє переходу електронів у зону провідності діелектрика (рівень дна цієї зони позначено через $E_{\text{п}}$), та інжекційний контакт, що сприяє переходові дірок у валентну зону діелектрика (межу цієї зони позначено як $E_{\text{в}}$).

Нелінійна провідність в умовах інжекції носіїв заряду. Різкі зміни – скачки провідності залежно від напруженості змінного електричного поля – можна спостерігати не тільки поблизу фазового переходу чи в разі електричного пробою, але й під час інжекції електронів і дірок у діелектрик або напівпровідник. Процеси інжекції відбуваються в порівняно сильних електричних полях і призводять до різних нерівноважних явищ. Найбільш важливі явища зумовлює струм, обмежений просторовим зарядом (СОПЗ).

Надлишкові електрони або дірки, введені в кристал з електродів методом інжекції, дозволяють одержати важливу інформацію про концентрацію і структуру дефектів у діелектриках та широкозонних напівпровідниках. Річ у тім, що багато структурних дефектів у кристалах виявляються своєрідними «вловлювачами-пастками», що захоплюють інжекційні носії заряду. Вивчаючи вольт-амперні характеристики СОПЗ, можна отримати важливі відомості про концентрації дефектів та енергії локальних станів – *рівні вловлювання* («рівні прилипання»), а також *рівні рекомбінації* зарядів і т. ін.

Найбільше вивчено процеси ***монополярної інжекції***, коли у кристал вводяться носії тільки одного типу (або електрони, або дірки). У цьому разі інжекція відбувається тільки з одного електрода: у діелектрик проникають або електрони з катода, або дірки з анода. У випадку ***біполярної інжекції*** електрони і дірки вводяться в кристал окремо з двох протилежних електродів.

Монополярна і біполярна інжекції носіїв заряду – це нерівноважні процеси, за яких порушується електрична нейтральність в об’ємі кристала. Водночас рівноважні носії (наприклад, теплові) генеруються попарно й електричної нейтральності не порушують. Унаслідок порушення

електронейтральності в діелектрику утворюється просторовий (об'ємний) заряд, що частково захоплюється дефектами-вловлювачами. В умовах існування просторового заряду залежність густини струму від напруженості поля стає нелінійною (закон Ома порушується).

Аналогією інжекційних процесів може служити добре вивчене явище *емісії електронів у вакуум з нагрітого катода*. Об'ємний заряд, створений емітованими електронами і розміщений над катодом, за рахунок кулонівського відштовхування електронів обмежує їх подальше випаровування і призводить до нелінійності електричного струму, що проходить через вакуумний діод:

$$j = aU^{3/2}d^{-2},$$

де a – константа; d – відстань між катодом і анодом. У цьому виразі використовується *електрична напруга* U (а не напруженість поля E) у зв'язку з тим, що величина E не постійна у просторі між електродами. З тієї ж причини густина струму змінюється обернено пропорційно *квадратові* (а не першому степеню) відстані між електродами. Таким чином, нелінійність провідності виявляється вже за присутності об'ємного заряду у вакуумі, тобто виконується (замість закону Ома) *закон степеня трьох других*.

Закономірності інжекції електронів і дірок у діелектрик складніші від закономірностей емісії у вакуум. По-перше, у кристалах носії заряду взаємодіють з коливаннями кристалічної решітки, унаслідок чого відбувається їх розсіювання, а також уможливлюється перехід у малорухомий поляронний стан. По-друге, дефекти кристалічної структури можуть захоплювати частину носіїв заряду й спонукати до їх локалізації в кристалі. І, нарешті, на відміну від вакуумного діода, у кристалі можлива *подвійна інжекція* і взаємна компенсація негативного та позитивного об'ємних зарядів, а також рекомбінація електронів і дірок.

На практиці реалізація інжекційних контактів – досить складне завдання. Однак ефективний рівень інжекції можна забезпечити і за блокувальних контактів за умови досить високої напруженості електричного поля та досить тонкого потенціального бар'єра на межі метал – діелектрик, який уможливлює тунелювання електронів. Для підвищення рівня інжекції застосовують також підсвічування діелектрика через напівпрозорий електрод (таким чином для генерації нерівноважних носіїв заряду використовують фотоефект). Поширений спосіб підвищення інтенсивності інжекції – використання металевого вістря, поблизу якого напруженість електричного поля різко підвищується. В усіх цих випадках густина струму інжекції, навіть обмеженого просторовим зарядом,

виявляється у тисячі разів вищою за електронний струм, зумовлений рівноважними носіями заряду.

Монополярна інжекція. У діелектрику без структурних дефектів (пасток) просторовий заряд зумовлений порушенням електронейтральності і залежить від кулонівського відштовхування електронів у решітці. Зміна густини струму, обмеженого просторовим зарядом, від електричної напруги описують виразом

$$j = u\varepsilon U^2 d^{-3},$$

де u – рухливість носіїв заряду; ε – діелектрична проникність; d – відстань між електродами. Основні закономірності «безпасткового» СОПЗ – квадратична залежність струму від напруги й обернена кубічна залежність від товщини діелектрика – підтверджуються експериментально.

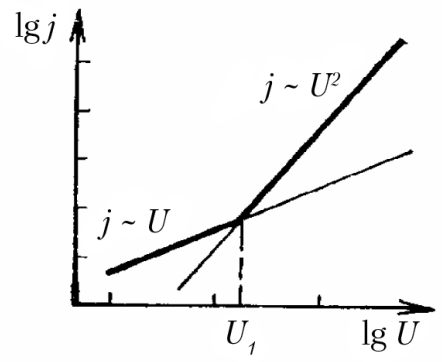


Рис. 6.18. Струм у кристалах без дефектів у разі монополярної інжекції (тут і на рис. 6.19 кожне ділення на осях відповідає зміні струму або напруги на порядок)

Вольт-амперну характеристику діелектрика, у якому немає рівнів уловлювання для електронів (дірок) і, крім СОПЗ, проходить струм, зумовлений рівноважними носіями заряду, показано на рис. 6.18. Залежність $j(U) = aU + bU^2$ складається з двох легкорозділюваних ділянок. На першій ділянці (за малої напруги, менших за U_1) електричний струм малий і густина струму пропорційна напрузі: виконується закон Ома. На другій ділянці, починаючи з напруги U_1, переважає СОПЗ, для якого характерна *квадратична* залежність струму від напруги. Тому вище U_1 нахил характеристики $\lg j(\lg U)$ стає вдвічі більшим, ніж на першій ділянці. Строго квадратичну характеристику СОПЗ використовують у досить чистих монокристалах, а іноді – наприклад, в аналогових пристроях обчислювальної техніки.

Вольт-амперна характеристика діелектрика з дефектами-вловлювачами відрізняється від розглянутого вище ідеалізованого випадку. Крім лінійної ділянки *1* і квадратичної залежності *2* для нерівноважної електропровідності *j(U)* (рис. 6.19, *а*) зображено також ділянку *3 – ступінчастого зростання* струму за напруги

U_2. Потім на ділянці *4* залежність $j(U)$ знову стає квадратичною. Екстраполяція ділянки *4* на малі напруги (ділянка *2'*) свідчить про збільшення рухливості носіїв заряду вище від напруги U_2.

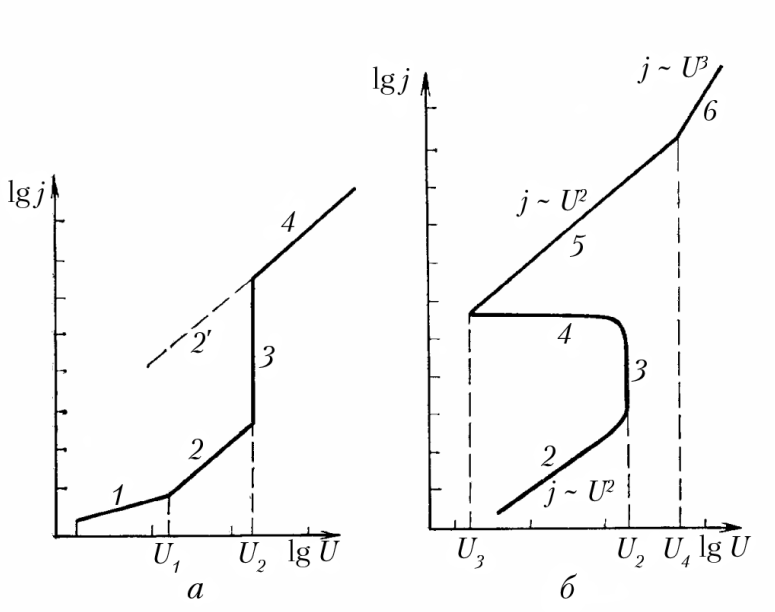


Рис. 6.19. Струм у кристалах з дефектами в разі монополярної (*а*) і біполярної (*б*) інжекцій

У разі низьких рівнів інжекції (ділянка *2*) ефективна дрейфова рухливість електронів (дірок) знижується внаслідок того, що в околі структурних дефектів відбуваються мікропроцеси захоплення і звільнення електронів дефектами-вловлювачами («прилипання електронів»). Таке гальмування на пастках знижує рухливість носіїв заряду і рівень СОПЗ порівняно з бездефектними кристалами. Якщо ж напруга $U > U_2$, усі пастки-вловлювачі виявляються заповненими, і струм ступінчасто підвищують ті носії заряду інжекції, які не гальмуються на пастках-уловлювачах (ділянка *3*). Тому за значенням напруги U_2 визначають *концентрацію* дефектів структури, а за величиною стрибка струму – *глибину залягання* рівнів уловлювання у «забороненій зоні» діелектрика або напівпровідника. Чим ближче рівні «прилипання» N_n до дна зони провідності E_n (див. рис. 6.17), тим меншим виявляється стрибок струму на ділянці *3*. Для дірок відповідно глибина «рівня прилипання» N_p відраховується від поверхні валентної зони $E_в$.

Наведений на рис. 6.19, *а* приклад відповідає тому випадкову, коли всі дефекти однакові і їх рівні залягають неглибоко (вище від рівня Фермі, оскільки $U_1 < U_2$). Інакше, якщо $U_1 > U_2$, вертикальний стрибок густини струму на ділянці *3* починався б уже на ділянці виконання закону Ома (на ділянці *1*). Отже, уже тільки за виглядом вольт-амперної залежності СОПЗ у процесі

монополярної інжекції можна встановити, чи пастки-вловлювачі є *мілкими,* чи вони є *глибокими*.

Якщо ж у структурі наявні кілька типів дефектів, енергетичні рівні яких перебувають у «забороненій зоні» на різній глибині, то на залежності $j(U)$ з'являється кілька вертикальних ділянок, кожна з яких дозволяє визначити як концентрацію, так і глибину залягання відповідних рівнів. Якщо енергетичні рівні розподілені у деякому інтервалі в забороненій зоні, то ділянка *3* на рис. 6.19, *а* буде мати вигляд не вертикальної, а пологої лінії, за кутом нахилу якої можна знайти функцію розподілу рівнів «прилипання» за енергіями.

Дані про енергетичні характеристики дефектів важливі для розроблення нових діелектричних і напівпровідникових матеріалів, призначених для використання в приладах електронної техніки. Описана вище методика за порівняно нескладних електричних вимірювань (вольт-амперних характеристик) дозволяє судити про мікроскопічну структуру кристалів.

Можна використовувати в техніці також і різко нелінійну ділянку вольт-амперної залежності СОПЗ у кристалах з дефектами, оскільки іноді на ділянці *3* струм зростає в тисячі разів. Прилади з такою характеристикою можуть бути основою стабілізаторів напруги й інших порогових пристроїв.

Біполярна інжекція носіїв заряду характеризується ще складнішими вольт-амперними характеристиками, ніж монополярна. Один з типових випадків такої характеристики подано на рис. 6.19, *б*. Передбачається, що діелектрик містить тільки один тип неглибоких рівнів. Лінійну ділянку, на якій виконується закон Ома, на рис. 6.19, *б* не показано. На ділянці *2* роль пасток-уловлювачів, як і у випадку монополярної інжекції, зводиться до зниження рухливості носіїв заряду.

Особливості подвійної інжекції виявляються на ділянці *4* розглянутої характеристики. З підвищенням густини струму на ділянці *3* електронні й діркові ділянки просторового заряду взаємно проникають одна в одну: електрони нейтралізують дірковий об'ємний заряд біля анода, а дірки, у свою чергу, нейтралізують електронний об'ємний заряд біля катода. За цих умов обмежувальна дія просторового заряду значною мірою послаблюється, у результаті чого густина струму продовжує *зростати зі зниженням напруги*, яка на ділянці *4* залежності *j(U)* падає від монополярного порогового потенціалу U_2 до значно меншої величини U_3. Ділянка нестійкого струму між U_2 і U_3 характеризує наявність у діелектрику електронно-діркової плазми інжекції.

Різке зниження електричного опору діелектрика на ділянці *4* (область «негативного опору») іноді трактується як «електричний пробій». Такому

уявленню відповідає також підвищення тунелювання електронів поблизу контактів, що поставляють нерівноважні носії заряду. Дійсно, у діелектрику в околі нестійкості не тільки виявляється *ударна іонізація* швидкими електронами, яка підвищує концентрацію носіїв заряду, але й спостерігається активізація *фотопроцесів* за рахунок інтенсивної рекомбінації електронів і дірок.

Однак на відміну від дійсного пробою, за якого струм зростає *необмежено* і відбувається руйнування кристала, підвищення струму в електронно-дірковій плазмі, утвореній за рахунок подвійної інжекції, обмежене. По-перше, необмеженому зростанню струму перешкоджає рекомбінація електронів і дірок, якій сприяють окремі дефекти кристалічної решітки – центри рекомбінації. По-друге, зростання струму в плазмі все-таки обмежується об'ємними зарядами, дія яких лише частково нейтралізується носіями заряду протилежного знака.

Таким чином, подвійна інжекція створює в діелектрику (або в широкозонному напівпровіднику) унікальний випадок «часткового пробою», який не призводить до необоротного руйнування кристала й розвитком якого можна керувати, змінюючи напругу (або параметри електричного кола з діелектриком). Нестійкість (тобто ділянка *негативного опору*) характерна для приладів з подвійною інжекцією. Це явище використовують для розроблення різних приладів електронної техніки: перемикальних пристроїв, генераторів тощо. Ефект *випромінювання світла*, що виникає внаслідок рекомбінації нерівноважних носіїв заряду, покладено в основу роботи інжекційних лазерів. Для них використовують широкозонні напівпровідники (які прозорі в довгохвильовій оптичній частині спектра і ближньому ІЧ діапазоні хвиль).

Повертаючись до рис. 6.19, *б*, відзначаємо, що ділянка *5* вольт-амперної характеристики *j(U)* також характеризується квадратичним законом СОПЗ в умовах високої рухливості носіїв заряду (аналогічно ділянці *4* на рис. 6.19, *а*). Однак подальше підвищення напруги до значення U_4 змінює характер залежності *j(U)*, що стає *кубічною:*

$$j = a\varepsilon u_n u_p \tau U^3 d^{-5},$$

де ε – діелектрична проникність; τ – час життя носіїв заряду; *a* – параметр кристала; u_n і u_p – рухливості електронів і дірок відповідно. За значенням напруги U_4 можна визначити концентрацію *рівнів рекомбінації*. Цікаво відзначити, що у випадку подвійної інжекції залежність струму від відстані між електродами стає ще сильнішою, ніж за монополярної ($j \sim d^{-5}$). Тому

дослідження і використання цього явища потребують досить тонких зразків діелектриків або напівпровідників і, відповідно, удосконаленої тонкоплівкової технології.

Біполярна інжекція може мати багато інших варіантів вольт-амперних характеристик, що відрізняються від характеристики, показаної на рис. 6.19, *б*. На особливості залежності *j(U)* впливають глибина залягання рівнів «прилипання» електронів і дірок, рухливість носіїв заряду, а також ефективність їх рекомбінації. Дуже велике значення мають також якість і характер інжекційних контактів.

Таким чином, інжекція електронів і дірок з металевих електродів у діелектрик зумовлює складні нелінійні залежності електронного струму від електричного поля. Дослідження струмів, обмежених просторовим зарядом, дозволяють пізнати природу дефектів кристалічної структури діелектриків і напівпровідників. У тонких плівках нелінійна провідність, зумовлена інжекцією, виникає вже за низької напруги, що застосовується в технічних приладах сучасної електроніки.

Електрична міцність діелектриків. У *сильному* електричному полі в зв'язку з електроперенесенням зарядів у діелектрику відбуваються *необоротні зміни* властивостей – електричне старіння й пробій, що супроводжуються для твердих діелектриків руйнуванням. Пробій настає з досягненням деякого граничного поля, вище якого електрична міцність (яка характеризується малим стаціонарним струмом) порушується. У разі пробою струм через діелектрик катастрофічно зростає, і крізь діелектрик проходить потужний електричний розряд (іскра або дуга).

Основний фізичний механізм першої стадії пробою (за якої губиться електрична міцність) – *іонізація електронами, названа* ***ударною***, унаслідок якої концентрація носіїв заряду різко збільшується через виникнення в діелектрику електронних лавин. Таку форму пробою називають електронним пробоєм. Цей пробій характеризується малим часом розвитку передпробійних процесів, причому електрична міцність діелектрика мало залежить від температури, частоти зміни електричного поля та властивостей навколишнього середовища. Електронна лавина ініціює *стример* (або «лідер») – плазмовий потік, який поширюється за допомогою процесів фотоелектричної іонізації. Якщо товщина діелектрика мала, то електронний пробій стає багатолавинним.

Розвиток пробою в часі зазвичай поділяють на дві стадії: втрату електричної міцності (стійкості) та руйнування діелектрика. Основну увагу у

фізиці приділяють дослідженню першої стадії пробою, за якої рівноважна стаціонарність електроперенесення порушується, і струм починає лавинно наростати. Аналіз першої стадії пробою ґрунтується на розрахунках *пробивної напруженості* діелектрика й емпіричному визначенні пробивної напруги конкретних технічних конструкцій.

Теорія другої стадії електричного пробою – руйнування діелектриків – розвинена меншою мірою, оскільки в цьому випадку особливо сильно позначаються відмінності між фізико-хімічними властивостями. Характер другої стадії пробою залежить також і від властивостей джерела напруги: якщо потужність джерела велика, то в разі пробою виникає електрична дуга, а за малої його потужності пробій завершується іскровим розрядом істотно меншої руйнівної сили.

Характер другої стадії пробою залежить і від агрегатного стану речовини. *Гази* через деякий час після розряду цілком відновлюють свою електричну міцність (проте потужний розряд може пошкодити електроди і, порушивши однорідність електричного поля, побічно впливати на дослідження розрядного проміжку). Електрична міцність *рідинних діелектриків* після пробою також майже цілком відновлюється, а необоротні хімічні зміни можуть відбуватися тільки внаслідок багаторазових повторень іскрового пробою (або в разі тривалого дугового пробою). Лише у *твердих діелектриках* друга стадія пробою зумовлює необоротні зміни навіть у разі малопотужного одиночного розряду: у такому діелектрику після іскрового пробою залишається вузький проплавлений струмом канал з підвищеною провідністю (електрична дуга спричиняє значні руйнування твердого діелектрика і звуглення органічних матеріалів).

Різні фізичні й фізико-хімічні механізми, що зумовлюють розвиток необоротних процесів, тобто старіння, пробій і механічне руйнування діелектриків, істотно розрізняються в часі. Якщо електрична міцність втрачається через швидкі електронні процеси (електронні лавини, вивільнення поляронів та ін.), необоротні процеси розвиваються за час близько 10^{-6} с. Інші механізми спричиняють вихід з ладу діелектриків за набагато триваліший проміжок часу. Наприклад, електротепловий пробій розвивається за час $10^{+2}…10^{-3}$ с, тобто набагато повільніше, ніж електронний пробій. За цього механізму пробою кількість теплоти, що виділяється в діелектрику під впливом електричного поля за рахунок електропровідності та діелектричних втрат, перевершує величину тепловіддачі в навколишнє середовище. У результаті тепловий баланс у діелектрику порушується, що призводить до втрати теплової

стійкості через зростання електропровідності діелектрика з підвищенням температури, а також до перегріву і в кінцевому підсумку – до пробою.

Електрохімічні процеси, що спричиняють старіння перед пробоєм, розвиваються ще повільніше, ніж теплові. Наприклад, у рідинних діелектриках під впливом електричного поля може відбуватися сегрегація домішок, що зумовлює утворення сторонніх «містків» між електродами, а також хімічне розкладання рідинного діелектрика з утворенням надвисокомолекулярних сполук і виділенням газів. У твердих діелектриках можливі різноманітні механізми електролізу, проростання металевих дендритів крізь товщу діелектрика, різні електрохімічні процеси на поверхні та в об'ємі зразка (поблизу газових включень – пор). Такі явища названо *електродеградацією*. Вони призводять до значного зниження пробивної напруги і можуть бути кваліфіковані як *електрохімічний пробій*. Час, за який розвиваються електрохімічні процеси, оцінюється в різних випадках інтервалом $10^3 \ldots 10^8$ с.

Отже, *час розвитку необоротних процесів* можна вважати одним з важливих параметрів, який можна використовувати для встановлення відмінностей між можливими механізмами електричного пробою. Приклад вольт-секундної характеристики показано на рис. 6.20. Такі залежності можна отримати експериментально, визначивши пробивну напругу $U_{\text{пр}}$ (у вольтах). На досліджувані зразки подають «пилкоподібні» імпульси напруги, які перериваються пробоєм діелектрика. Для отримання короткочасних пилкоподібних імпульсів використовують спеціальні високовольтні генератори імпульсної напруги.

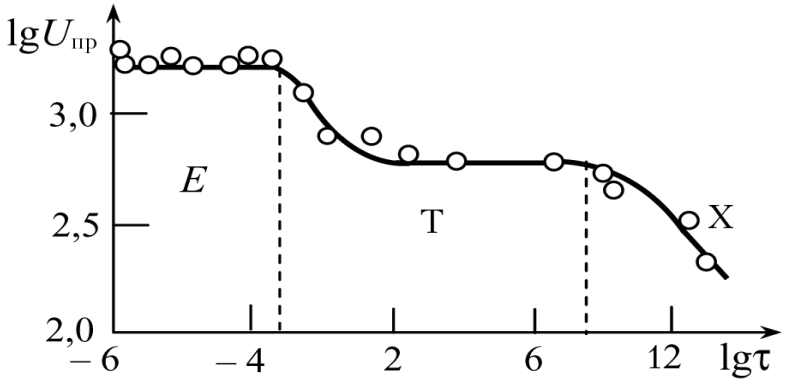


Рис. 6.20. Залежність пробивної напруги $U_{\text{пр}}$ від часу експозиції τ для тонких плівок алунду (70 мкм) за температури T = 1800 К; Е – електронний пробій за середнього часу експозиції; Х – електрохімічний пробій за великого часу експозиції з вираженим старінням; Т – тепловий пробій

Як видно з рис. 6.20 інтервали часу пробою сильно розрізняються для електронного, електротеплового й електрохімічного механізмів пробою.

Електрична міцність діелектриків максимальна у разі електронного пробою – на порядок нижча для електротеплового пробою і ще на два порядки менша для електродеградації.

У діелектриках, що перебувають у різних агрегатних станах, довжина вільного пробігу прискорюваних електронів різна, і це впливає на електричну міцність. Справді, якщо в газах у нормальних умовах в однорідному електричному полі пробивна напруженість становить приблизно $3 \cdot 10^6$ В/м, то в рідинах у випадку електронного пробою напруженість досягає 10^8 В/м, а в кристалах – до 10^9 В/м. Однак, крім пробою електронним ударом, у діелектриках з різними агрегатними станами можливі й інші механізми електричного пробою.

Порівняльні дані про середні пробивні напруги електричного поля в них, вимірюваних у вольтах на метр (В/м):

Пробій газів:
у неоднорідному полі……10^5
в однорідному полі…….....10^6
Пробій рідких діелектриків:
домішковий……10^6
власний…….....10^8
Пробій твердих діелектриків:
електрохімічний……10^6
електротепловий……10^7
електронний……10^9
Пробій тонких плівок:
електронний……..10^{10}…10^{11}

Час, протягом якого розвивається і відбувається *електронний* пробій, зазвичай нетривалий (10^{-8}…10^{-5}с). Великий діапазон значень цього часу пояснюється не тільки особливостями діелектриків (газів, рідин, кристалів), але й різними умовами проведення експериментів – температурою, рівнем опромінення, товщиною зразків, величиною перенапруги. Залежність часу електронного пробою $\tau_{ел}$ від товщини діелектрика показано на рис. 6.21. Така залежність типова для діелектриків численних класів – від газів до кристалів. Видно, що механізми електронного пробою в тонких шарах і за тривалого розрядного проміжку істотно розрізняються.

Поблизу деякої критичної довжини $\delta_{кр}$ час розвитку пробою стрибком змінюється на два порядки. За великих і малих значень δ залежність $\tau_{ел}$ від величини δ обернена. Тобто, якщо товщина діелектрика мала, електронний пробій зазвичай *багатолавинний*, у той час, як за великих значень δ переважає *однолавинний* механізм пробою.

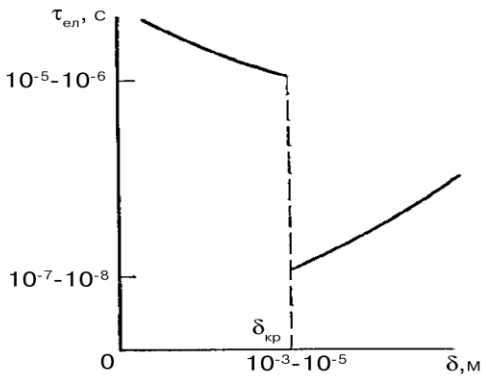


Рис. 6.21. Залежність часу розвитку електронного пробою $\tau_{ел}$ від товщини діелектрика δ

Під час розвитку електронного пробою електричне поле прискорює електрони. Процес ***ударної іонізації*** починається тоді, коли електрони здобувають за рахунок поля таку енергію, яка більша від ширини енергетичної щілини (забороненої зони) кристала або дорівнює їй. Елементарні уявлення про ударну іонізацію полягають у такому: прискорювані полем електрони у разі не пружних взаємодій з атомами *діелектрика* звільняють вторинні електрони, які з валентної зони переходять у зону провідності. Зазвичай під час акту іонізації замість одного «швидкого» (уже прискореного електричним полем) електрона в зоні провідності з'являються два «повільні» електрони, які потім прискорюються полем і знову чинять іонізацію, породжуючи вже чотири електрони і т. ін. У результаті утворюється лавина з 2^n електронів, де n – кількість «ударних» іонізацій.

Величина електричного поля, за якої утворюються електронні лавини, визначається особливостями електрон-фононної взаємодії в тому чи тому кристалі. Насправді прискоренню електронів у бездефектному кристалі може перешкоджати тільки кристалічна ґратка, оскільки під час свого руху електрони розсіюються на коливаннях ґратки – фононах. Відомо, що ймовірність розсіювання максимальна у випадку рівності імпульсів та енергій взаємодіючих квазічастинок. Тому електрони, прискорювані полем, найбільш активно *взаємодіють з поздовжніми оптичними фононами*, поляризація яких узгоджена з поляризацією електронної хвилі (рівність імпульсів).

Енергії можуть бути однаковими тоді, коли енергія прискорюваних зовнішнім полем електронів, дорівнює величині $\hbar\omega_{LO,}$ де ω_{LO} – частота *поздовжньої оптичної моди на* межі зони Бріллюена. За цих умов передається максимальна кількість енергії від електронів до ґратки, тобто енергетичні втрати електронів, що розсіюються на фононах максимальні. Передана решітці енергія зумовлює іонізацію – появу ще одного «вільного» електрона.

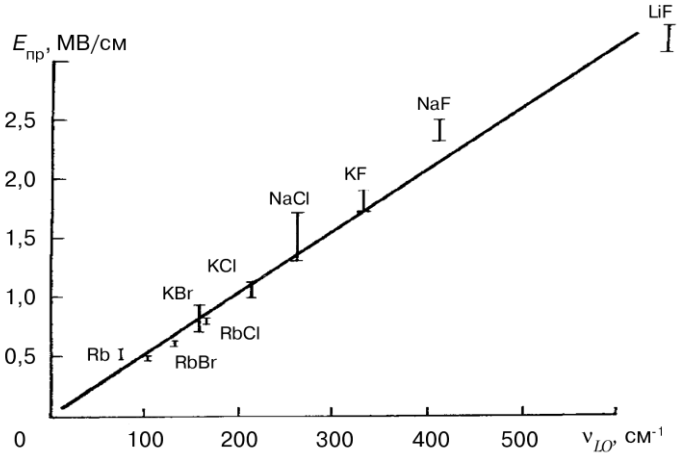


Рис. 6. 22. Залежність електричної тривкості лужно-галоїдних кристалів від частоти поздовжніх оптичних коливань, яка визначається на межі зони Бріллюена

Отже, чим вища частота оптичних коливань кристалічної ґратки, тим більшою має бути електрична міцність діелектрика. Ці припущення підтверджуються експериментально. Залежність пробивної напруженості від частоти поздовжніх оптичних фононів (яку було визначено за дослідженням ІЧ спектрів, тобто в центрі зони Бріллюена) показано на рис. 6.22. З урахуванням дисперсії (тобто залежності ω_{LO} від хвильового числа k) пробивна напруга $E_{\text{пр}}$ зростає прямо пропорційно частоті ($E_{\text{пр}} \approx 0{,}05\nu_{LO}$, де $E_{\text{пр}}$ – пробивна напруга, МВ; ν_{LO} – поздовжня частота, см$^{-1}$).

У сильних полях, що виникають у разі гігантських імпульсів лазерного випромінювання, відбувається *оптичний пробій* прозорих діелектриків. Йому сприяє самофокусування лазерного променя в діелектрику. Лазерний пробій найчастіше зумовлюється наявністю в прозорих діелектриках поглинальних дефектів різного походження (домішок, ростових, спричинених абразивною обробкою). Поблизу дефектів структур утворюється іонізаційна хвиля або відбувається локальне розігрівання, що руйнує діелектрик.

Електродеградація (старіння) діелектриків. Провідність діелектриків сильних електричних полів стає нелінійною, а залежність $\sigma(E)$ – зростаючою. При цьому, якщо електричне поле не перевищуватиме деякого порогового значення, зміни електричних властивостей діелектриків залишаться оборотними: зі зменшенням електричної напруги первісні властивості діелектрика відновляться. Якщо ж величина електричного поля перевищить це порогове значення, то в діелектрику стануться необоротні зміни властивостей – *електричне старіння*, що завершиться пробоєм. Отже, електрофізичним параметром діелектрика є тільки пробивна напруга, що зумовлює *електронний пробій.* Пробивна напруга за електротеплового й електрохімічного механізмів

пробою значною мірою визначається випадковими чинниками (залежно від навколишнього середовища, у якому перебуває діелектрик, або від домішок) і не може служити точною характеристикою тієї або тієї електроізоляційної речовини.

Час розвитку електрохімічних процесів старіння, тобто час між увімкненням напруги і руйнуванням діелектрика в електричному полі, називають ***довговічністю*** *діелектрика* $\tau_д$ або його *терміном служби* (іноді – «*часом життя*»). Як і за інших форм пробою, час $\tau_д$ виявляється тим меншим, чим вища електрична напруга. Електричному старінню піддаються передусім органічні діелектрики (полімери), але інколи це явище відзначається і для неорганічних твердих діелектриків (кристалів і полікристалів). Механізми електродеградації цих класів діелектриків різні, але деякі експериментальні характеристики, що описують старіння, мають загальні ознаки.

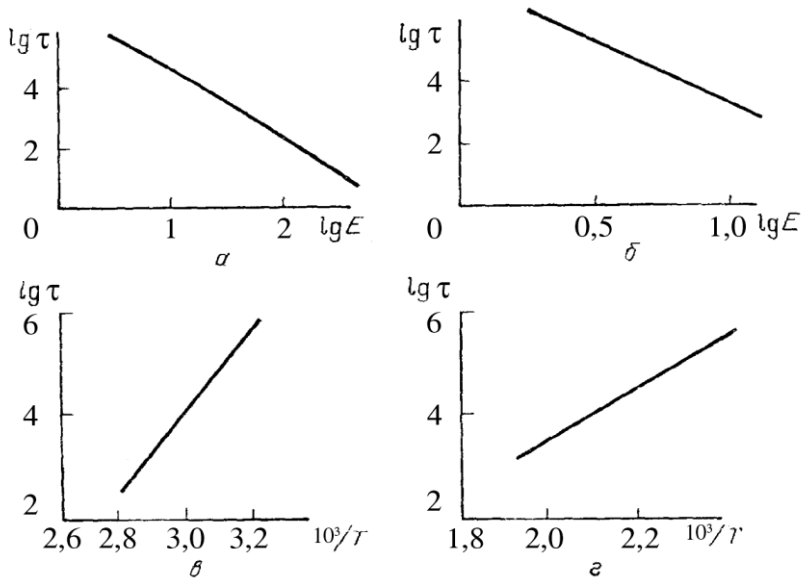


Рис. 6. 23. Залежність довговічності від напруженості електричного поля (*а, б*) й температури (*в, г*) : *а, в* – поліетилен в умовах часткових розрядів за змінної напруги на частоті 50 Гц: *б, г* – рутилова кераміка Е-80 за постійної напруги (τ, с; *E*, МВ/см (*а*) та кВ/см (*б*))

По-перше, залежність довговічності від напруженості електричного поля як для полімерів, так і для неорганічних твердих діелектриків задовільно описується емпіричною степеневою формулою

$$\tau_д = AE^{-m},$$

де показник степеня m = 3 – 4. Експериментальні дані про довговічність різних класів діелектриків залежно від напруженості електричного поля подано на рис. 6.23. *б*.По-друге, зниження довговічності з температурою (у сильних електричних полях) описується експонентним законом

$$\tau_д = \tau_0 \exp(W/k).$$

Така ж температурна залежність спостерігається також для часу діелектричної релаксації і характерна для *термічно активованих процесів*. Температурні залежності довговічності полімеру і керамічного діелектрика показано на рис. 6.23, *в, г.*

Істотну відмінність між механізмами електричного старіння полімерів і кристалів (полікристалів) зумовлено, насамперед тим, що старіння полімерів інтенсивніше відбувається у змінному полі, причому довговічність змінюється обернено пропорційно частоті змінювання цього поля: $\tau_д \sim \omega^{-1}$. Процес електричного старіння кристалів і полікристалів, навпаки, перебігає переважно за постійної напруги.

Електричне старіння неорганічних діелектриків. Механізми старіння в цих діелектриках можуть бути пов’язані як з іонним, так й з електронним перенесенням заряду. Іонна електропровідність у постійному електричному полі завжди призводить до необоротних змін (старіння) діелектрика, оскільки вона супроводжується електроперенесенням речовини. Проходження іонного струму порушує локальний стехіометричний склад діелектрика. Інколи крізь діелектрик навіть проростають металеві нитки – дендрити, що в кінцевому підсумку закорочують електроди. Очевидно, що такі процеси старіння не мають порогового поля і можуть відбуватися за будь-яких значень електричної напруги.

Явища електричного старіння у твердих діелектриках можуть зумовлюватись також електронною електропровідністю, але тоді необоротні зміни відбуваються здебільшого лише за досить високої напруженості електричного поля. Таке старіння докладно досліджували в керамічних і монокристалічних діелектриках, що містять оксид титану, а також у лугогалоїдних кристалах, у сильних полях яких електронний механізм електропровідності переважає іонне перенесення заряду.

Можна виокремити чотири етапи змінювання густини струму з плином часу (рис. 6.24). Перший етап (від декількох хвилин до декількох годин залежно від типу діелектрика і температури) характеризується незмінністю або навіть деяким зниженням струму. Оскільки електропровідність кераміки, яка містить титан (для якої характерні залежності, наведені на рис. 6.24), до старіння діркова (*p*-типу), а після старіння електронна (*n*-типу), то природно припустити, що *на першому етапі старіння відбувається компенсація акцепторів донорами*.

На другому етапі за коротший час (хвилини) струм різко зростає на два або три порядки. Інколи вже одне це зростання струму призводить до теплового пробою, і третій та четвертий етапи не спостерігаються. Різке підвищення електричного струму за незмінної напруги показує, що компенсація акцепторів закінчується, але *концентрація донорів продовжує наростати*. Слід зазначити, що якщо після другого етапу старіння напругу вимкнути, то через якийсь час первісні властивості діелектрика відновляться. Ця регенерація властивостей значно прискорюється нагріванням діелектрика, а також прикладанням до нього електричного поля протилежної полярності. При цьому електричне старіння неорганічних діелектриків за змінної напруги не відбувається.

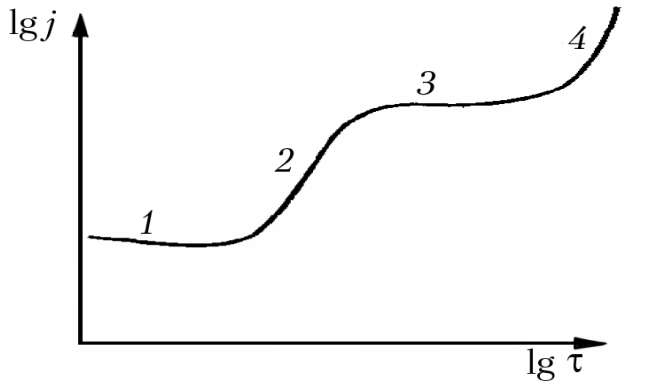


Рис. 6.24. Типова залежність густини електричного струму від часу деградації у сильних електричних полях для неорганічних діелектриків

На третьому етапі залежності lg*j* від lgτ струм знову тривалий час (десятки годин) майже не змінюється. Але властивості діелектрика в цьому разі *змінюються необоротно* внаслідок електрохімічних процесів, що відбуваються в ньому. У результаті настає останній – четвертий етап, що характеризується новим стрибком струму і пробоєм діелектрика. Простеживши початок цього етапу, можна вчасно вимкнути напругу й запобігти пробою. Однак одержати повну регенерацію властивостей діелектрика (як після другого етапу) уже не вдається. Припускають, що на третьому етапі старіння *встановлюється рівноважна концентрація донорів*, що залежить від температури і величини електричного поля. Струм залишається постійним, але відбуваються електрохімічні процеси (можливо, у приелектродних ділянках), які готують інжекцію дірок і електронів. Четвертий етап, що завершується пробоєм, характеризується різким зростанням електронного струму. Вважається, що цей *струм має інжекційну природу*.

Додатково встановлено, що в лугогалоїдних кристалах під дією сильного електричного поля зростання густини струму й електричне старіння супроводжуються забарвленням кристалів – появою так званих *F-центрів*. Ці

дефекти кристалічної структури складаються з аніонної вакансії і локалізованого поблизу неї електрона (*F-центри* можуть бути створені в кристалі й іншими методами). Електропровідність забарвлених кристалів **(**особливо їх фотопровідність) різко підвищується і має електронний характер.

У кераміці, яка містить титан (TiO_2, $CaTiO_3$, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ і т. ін.), і в монокристалах цих самих сполук у процесі електричного старіння також спостерігається зміна кольору (потемніння). Відомо, що подібні явища виникають у цих речовинах через недостачу кисню. Проте в процесі старіння твердих діелектриків, що містять рутил, кисень не губиться, а перебігають інші електрохімічні реакції, що зумовлюють утворення центрів забарвлення з участю аніонних вакансій.

Таким чином, старіння неорганічних діелектриків у сильному електричному полі спричиняється, по-перше, *захопленням електронів аніонними вакансіями* (оборотні процеси), а по-друге, *розвиненням необоротних процесів*, які готують інжекцію електронів (або дірок) і призводять до електричного пробою. Неодмінна умова розвитку електричного старіння – наявність іонної складової провідності. Найінтенсивніше старіння відбувається в тому випадку, коли іонна й електронна складові струму приблизно однакові. Попри те, що за розвитком процесів старіння в кристалах і полікристалах вдається спостерігати за зміною струму з плином часу, але фізичні процеси електродеградації кристалів залишаються до кінця нез’ясованими.

Електричне старіння полімерів. Під час дослідження електричного старіння полімерів контролювати збільшення струму перед пробоєм зазвичай не вдається. Річ у тім, що основна причина старіння полімерів – нестаціонарний процес – так звані часткові розряди, що виникають у газових (повітряних) включеннях, як досить поширені дефекти високовольтної полімерної ізоляції або високомолекулярних плівкових п’єзоелектриків і піроелектриків. Часткові розряди являють собою неупорядковані імпульси струму, інтенсивність яких змінюється з часом. Крім того, ці розряди характерні переважно для випадку впливу на полімерний діелектрик змінної напруги (за постійної напруги часткові розряди впливають на старіння здебільшого як у разі підвищення напруги, так і за підвищених температур).

Розглянемо коротко причину появи цих розрядів. Провідність газу в невеликих електричних полях набагато менша, ніж провідність твердого діелектрика-полімеру ($\sigma_г << \sigma_п$). Тому за низьких частот та постійної напруги

напруженість електричного поля в газовому проміжку вища, ніж полімеру, який оточує проміжок. Крім того, діелектрична проникність газу менша, ніж полімеру ($\varepsilon_г < \varepsilon_п$); тому і за підвищених частот, коли напруженість поля розподіляється обернено пропорційно величині ε**,** виходить, що газовий проміжок знову «електрично навантажений» більше, ніж полімер.

Зважаючи на те, що пробивна напруга у газах набагато менша, ніж у твердих діелектриках, природно очікувати, що в міру підвищення електричної напруги пробій у газових порах буде виникати задовго до можливого пробою полімеру. Напругу, за якої відбувається це явище, називають напругою виникнення часткових розрядів, або напругою іонізації. Частковими ці розряди називають тому, що вони не закорочують цілком електроди й швидко згасають. Річ у тім, що після пробою газового включення в ньому утворюється плазма з високою проникністю ($|\varepsilon_{пл}| >> \varepsilon_п$) і великою провідністю ($\sigma_{пл} >> \sigma_п$). Тому напруженість електричного поля зразу ж перерозподіляється так, що електрично навантаженим виявляється полімер, а напруга в газовому проміжку (тепер уже плазменному) спадає майже до нуля. Унаслідок цього розряд переривається, але потім, після відновлення електричної міцності газового включення, розряд загоряється знову.

Полімери являють собою складні системи, у яких сфероліти (кристали) розділені аморфними прошарками з відмінними електричними властивостями. Унаслідок відмінностей між електричними і механічними властивостями, а також через різні хімічні стійкості кристалічної й аморфної фаз молекулярні процеси, що відбуваються в полімерах у сильних електричних полях, можуть значно розрізнятись. Експериментальні роботи свідчать про те, що часткові розряди в об’ємі полімеру (у порах) або поблизу поверхні, безсумнівно, і є причиною деградації цих діелектриків у сильних електричних полях. Однак електродеградація стається і в тих випадках, коли електричних розрядів немає: старіння настає внаслідок нагромадження об’ємного електричного заряду, що змінює фізичні й хімічні властивості полімеру.

Електричне старіння полімерів спричиняється багатьма чинниками, основні з яких такі:

1. Бомбардування полімеру електронами, активоване електричними розрядами. Електрони, прискорені електричним полем у зоні розряду (у газовому включенні або в зазорі між металевими електродами і діелектриком), здобувають енергію, достатню для впровадження в полімер і його хімічного розпаду.

2. Хімічний вплив на полімер активних продуктів електричного розряду в повітрі. Озон і оксиди азоту, утворювані внаслідок розрядів поблизу поверхні або всередині діелектрика (розряд у порах), окиснюють і руйнують полімер.

3. Радіоліз і утворення провідних каналів. Електрони, що інжектуються з електродів або впроваджуються з ділянок іонізації, проникають у полімерний діелектрик під дією сильного поля і впливають на молекулярні сполуки як сферолітів, так і аморфних прошарків. Унаслідок цього хімічні зв'язки частково розриваються, тобто відбувається радіоліз, утворюються вільні радикали, а в аморфних прошарках з'являються субмікронні тріщини (розміри яких десятки й сотні ангстремів). У цих тріщинах полегшується прискорення електронів зовнішнім електричним полем, що сприяє розвиненню й сегрегації тріщин до мікронних розмірів. Поступово розвиваються необоротні кристалічні руйнування, що формують канал наступного пробою.

4. Тепловий вплив на полімер перегрітого розрядом газового включення; термічне розкладання полімеру в мікрообластях і підвищення внаслідок цього процесу концентрації газових включень (пор).

5. Розвиток дендритів (триїнгів) – розгалужених тонких трубочок, що заповнені газом, який утворився внаслідок розкладання полімеру. Формування в ділянці дендритів мікроударних хвиль, що призводять до механічного руйнування полімеру (механічна міцність полімеру, як і електрична, знижується в процесі електричного старіння внаслідок радіолізу, зумовленого насиченням полімеру об'ємним електричним зарядом).

Переважний механізм електричного старіння (деградації) полімерів залежить від їх хімічного складу і побудови, а також від геометричних розмірів і форми зразків та виробів, що застосовуються як електрична ізоляція. Більшість з наведених вище механізмів електричного старіння розглядалися в науковій літературі в зв'язку з електричним старінням полімерних плівок.

Унаслідок часткових розрядів виникає ерозія – зменшення товщини плівки в межах впливу розрядів. Ерозія супроводжується газовиділенням, причому на поверхні полімеру в ділянці ерозії виявляються як рідинні, так і кристалічні продукти електрохімічних реакцій. Під час дослідження ІЧ спектрів полімерів, підданих іонізаційному старінню, виявляли нові смуги поглинання. Це свідчить про те, що в процесі старіння полімерів змінюється їх структура (деструкція). Швидкість розвитку деструкції залежить від інтенсивності часткових розрядів, яка підвищується з частотою. Тому з ростом частоти випробуваної напруги довговічність виробів з полімеру зменшується.

Ґрунтовні дослідження механізмів ерозії полімерів показали, що ерозія виникає за безпосередньої дії часткових розрядів, тобто під час бомбардування полімеру електронами й іонами, прискореними електричним полем в зоні розряду. Ерозія розвивається за наявності кисню. Передбачається, що електронно-іонне бомбардування полімеру із зони мікророзряду сприяє утворенню в полімерних ланцюгах макрорадикалів, що потім вступають у хімічну реакцію з киснем повітря, руйнуючись до низькомолекулярних продуктів.

Дія часткових розрядів зазвичай обмежується тонким приповерхневим шаром діелектрика, оскільки енергія бомбардувальних електронів не дуже велика. Тому вагоме значення мають також процеси радіолізу, не зв’язані з частковими розрядами. Сильні електричні поля під час своєї дії генерують у полімері іонні і вільнорадикальні стани підвищеної хімічної активності. Після вимикання поля ці молекулярні ушкодження частково релаксують, але можуть і нагромаджуватися, приводячи в кінцевому підсумку до лавиноподібного нагромадження дефектів, які сегрегуються спочатку в мікроканали, а потім і в канали електричного пробою.

На молекулярні процеси, що розвиваються в полімерах під дією електричних розрядів, істотно впливають механічні деформації полімеру, які зменшують інтенсивність рекомбінації і зшивання макрорадикалів та змінюють швидкість окисних реакцій. Навіть малі напруження розтягування (якщо вони не спричиняють орієнтації полімерних ланцюгів) збільшують швидкості окисно-деструктивних процесів і перешкоджають зшиванню полімерних ланцюгів, що значно змінює електричні характеристики полімерів і прискорює їх електричне старіння.

Водночас інтенсивність окисної деструкції полімерів у процесі радіаційного старіння може бути знижена орієнтаційним витяганням полімеру, внаслідок чого зростає щільність пакування полімерних ланцюгів, що утрудняє дифузію озону й кисню вглибину полімера, а отже, стійкість полімерів до старіння підвищується. Однак, якщо відбувається значне витягання, коли орієнтація довершена, а подальше витягання лише зменшує товщину зразка (з’являються мікро- і субмікротріщини), то дифузія озону і кисню вглибину зразка знову підвищується і стійкість полімерних діелектриків до радіаційного й електричного старіння різко зменшується.

6.5. Узагальнення – діелектрики

1. Діелектрики можуть мати різну структуру (кристали, стекла, кераміка, аморфні речовини), З різноманітних фізичних властивостей – теплових, електричних, механічних – у фізиці діелектриків вивчаються головним чином електричні властивості. До діелектриків належать такі речовини, у яких:

- може існувати електростатичне поле;
- провідність за нормальних умов нижча за 10^{-10} См/м;
- ширина забороненої зони більша (2,5…3) еВ (для кристалів);
- струми електричного зсуву перевищують струми електропровідності.

2. Вплив на діелектрики різних полів, механічних сил, теплоти й опромінювань змінює їх електричні властивості, зумовлюючи багато ефектів, спричинених явищем електричної поляризації. Тому найважливішим з електричних властивостей діелектриків є їх *поляризація*.

3. Найважливіша макроскопічна характеристика діелектриків – *діелектрична проникність* ε. У кристалах і текстурах необхідно враховувати, що ε_{ij} є симетричним тензором другого рангу, тому внаслідок анізотропії діелектрика значення діелектричної проникності можуть значно відрізнятися в різних напрямках. Цей параметр залежить від багатьох умов. Для нецентросиметричних діелектриків слід розрізняти діелектричну проникність механічно затиснутого і вільного діелектрика. У полярних діелектриках розрізняють також ізотермічну й адіабатичну проникність.

4. Для опису поляризації діелектриків у макроскопічній теорії уводиться вектор поляризованості P, що чисельно дорівнює електричному моменту одиничного об'єму діелектрика і напрямлений відповідно до особливостей симетрії діелектрика та напрямку електричного поля в діелектрику E. В ізотропному діелектрику вектори P і E колінеарні.

5. Макроскопічне електричне поле в діелектрику в ε раз менше, ніж у вакуумі, оскільки воно створюється тільки «вільним» зарядом на електродах – не скомпенсованим виниклою поляризацією зарядом, що зв'язує частину повного електричного заряду. Тому вводиться вектор електричної індукції D, що характеризує повний заряд на електродах.

6. Вектори *P, D* і *E* пов’язані простим співвідношенням, яке можна отримати в макроскопічній електродинаміці усередненням рівнянь Максвелла за фізично нескінченно малим об’ємом і часовим інтервалом. У результаті можуть бути отримані рівняння Максвелла у речовині. Для більшості діелектриків ці рівняння спрощуються припущенням про те, що в них відносна магнітна проникність $\mu = 1$. З рівнянь Максвелла можна знайти енергію поляризації діелектрика в електричному полі.

7. Індукований електричним полем поляризований стан діелектрика можна описати декількома механізмами пружної, теплової й об’ємнозарядної поляризації, за яких виникає зсув електронів, іонів або диполів.

8. *Пружна* (деформаційна) поляризація слабко залежить від температури, а також є найменш інерційним видом поляризації, і тому вона зумовлює високочастотні й оптичні властивості діелектриків.

9. Механізми *теплової* (релаксаційної) поляризації зумовлені головним чином структурними дефектами діелектриків і призводять до дисперсії ε та діелектричних утрат на низьких частотах і радіочастотах.

10. Не всі можливі види поляризації однаково часто трапляються в реальних діелектриках і відіграють однакову роль. Більш того, не можна розглядати різні механізми поляризації зовсім незалежно один від одного – навпаки, розглянуті елементарні механізми можуть впливати один на одного, і лише для спрощення їх вивчають як незалежні. Проте у багатьох випадках такий аналіз є досить точним наближенням.

11. Діелектричні втрати являють собою ту частину електричної енергії, що переходить у теплоту. Для кількісного опису діелектричних втрат використовуються такі параметри: тангенс кута діелектричних втрат $\mathrm{tg}\delta$, коефіцієнт втрат $\varepsilon\,\mathrm{tg}\delta$ і питома потужність утрат *p*.

12. Частотна і температурна залежність діелектричних втрат визначається особливостями фізичних механізмів, що зумовлюють дисипацію електричної енергії в діелектрику. Основними з цих механізмів є провідність та запізнювання теплової поляризації.

13. Частотну залежність діелектричного поглинання зручно описувати *комплексною діелектричною проникністю* $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$. Запізнювання поляризації приводить не тільки до частотного максимуму втрат, але й до дисперсії ε^*. У випадку теплової поляризації частотна залежність ε^* описується

релаксаційним рівнянням Дебая, а для пружної поляризації – резонансним рівнянням дисперсії Друде–Лоренца.

14. *Дисперсія діелектричної проникності* – взаємозумовлена зміна дійсної та уявної частин ε^* у разі зміни частоти. Основною властивістю дисперсії $\varepsilon^*(\omega)$ є виконання співвідношень Крамерса–Кроніга, які повинні задовольняти будь-яке дисперсійне рівняння.

15. У широкому діапазоні частот і в різних кристалографічних напрямках у діелектриках зазвичай спостерігається кілька ділянок дисперсії $\varepsilon^*(\omega)$, які утворюють *діелектричний спектр*.

16. Релаксаційна дисперсія характеризується поступовим зниженням ε' з підвищенням частоти для всього спектра (тобто $d\varepsilon'/d\omega < 0$). Резонансна дисперсія має ділянки (або ділянку) спектра, на яких $d\varepsilon'/d\omega > 0$.

17. Не всі можливі види поляризації однаково часто зустрічаються в реальних діелектриках і виграють однакову роль. Більш того, строго кажучи, не можна розглядати різні механізми поляризації як абсолютно незалежні один від одного; навпаки, розглянуті елементарні механізми можуть впливати один на одного, і лише для спрощення їх вивчають як незалежні. Тим не менш, у багатьох випадках такий аналіз є досить хорошим наближенням.

18. У залежності від фізичної природи носіїв заряду електропровідність діелектриків буває електронною, іонною, поляронною і моліонною. Механізм переносу заряду в електричному полі можна розділити на *дрейфовий* (електрони, полярони великого радіусу), *стрибковий*(полярони малого радіуса, іони) і *дифузійний* (електрони, полярони, іони).

19. Значення провідності діелектриків залежить як від концентрації, так і від рухливості носіїв заряду. Висока поляризованість деяких діелектриків, з одного боку, знижує величину провідності, так як зменшує рухливість носіїв внаслідок їх автолокалізації (оточення пружними зсувами кристалічної гратки). З іншого боку, велика поляризованість і висока діелектрична проникність послаблюють сили кулонівського взаємодії заряджених частинок і тим самим підвищують ймовірність генерації носіїв заряду, тобто призводять до зростання їх концентрації, і як результат – до зростання провідності.

20. Електропровідність діелектриків експоненціально зростає з підвищенням температури. У сильних електричних полях вона також росте при збільшенні напруженості поля і внаслідок інерційності носіїв заряду на високих

частотах знижується з ростом частоти. В області низьких частот внесок у провідність дає запізніла поляризації, внаслідок чого провідність зі зростанням частоти може підвищуватись.

21. В разі інжекції нерівноважних носіїв заряду в діелектрик спостерігається нелінійна залежність електронного струму від електричної напруги. Коли інжекція *монополярна*, то струм, обмежений просторовим зарядом (СОПЗ), у чистих кристалах характеризується квадратичною залежністю від напруги. У кристалах з дефектами СОПЗ має ділянку стрибкової залежності від електричного поля. У разі біполярної інжекції нейтралізація об'ємних зарядів призводить до характеристики з негативним диференціальним опором.

22. У сильному електричному полі у разі досягнення деякого порогового значення напруженості в діелектрику відбувається електричний пробій: величина струму, що проходить через діелектрик, катастрофічно росте і крізь діелектрик проходить електричний розряд (іскра або дуга).

23. Основним фізичним механізмом першої стадії пробою (втрата електричної міцності) є ударна іонізація електронами, внаслідок якої різко зростає концентрація носіїв заряду за рахунок виникнення електронної лавини. Така форма пробою діелектриків називається *електронним пробоєм.*

24. Електронний пробій характеризується дуже малим часом розвитку процесів втрати електричної міцності. Пробивна напруженість практично не залежить від температури, частоти зміни поля і властивостей навколишнього діелектрик середовища. Як правило, електронна лавина ініціює стример, що поширюється за участю процесів фотоіонізації. При малих товщинах діелектрика електронний пробій стає багатолавинним.

25. *Електротепловий пробій* виникає у разі втрати твердим діелектриком теплової стійкості, коли виділення тепла в сильному полі за рахунок електропровідності або діелектричних втрат відбувається настільки інтенсивно, що не може бути компенсовано процесами тепловідведення. Пробивна напруга у разі цієї форми пробою знижується з ростом температури і частоти електричного поля.

26. Електрохімічні реакції в твердих діелектриках, що призводять до незворотних змін їх властивостей і суттєво понижуючі електричну міцність і надійність електричної ізоляції, називають *електричним старінням* (деградацією). У неорганічних діелектриках старіння проходить переважно у

постійному електричному полі і зумовлено утворенням структурних дефектів, що сприяють зростанню електричного струму. В полімерах старіння відбувається головним чином у *змінних* полях за рахунок виникнення часткових розрядів у газових включеннях, які призводять до ерозії поверхні полімерних плівок або до розвитку дендритів в обсязі полімерної ізоляції.

7. Активні діелектрики

У галузі фізичного матеріалознавства останнім часом відзначається підвищений інтерес до *сегнетоелектриків, піроелектриків* і *п'єзоелектриків* через їх нові застосування в приладобудуванні й електроніці, а також унаслідок прогресивного розвитку сучасних мікро- й наноелектронних технологій. Важливу роль ці матеріали відіграють в інформаціонних технологіях і мініатюризації апаратури. Такі матеріали електронної техніки в зарубіжній літературі називають *smart materials*, а у вітчизняній *активними діелектриками.*

Активні діелектрики можна визначити як матеріальні середовища, що дозволяють безпосередньо перетворювати енергію та інформацію. Так, п'єзоелектрик перетворює електричну енергію в механічну (і навпаки). Піроелектрик – це теплоелектричний (і відповідно електротепловий) перетворювач енергії. Нелінійні діелектричні пристрої дозволяють перетворювати частоту сигналу, виконувати модуляцію і детектування – перетворювати інформацію. Ці перетворювальні функції зумовлено фізичною структурою і хімічним складом деяких матеріалів, здебільшого діелектриків.

Серед сучасних застосувань активних діелектриків слід виокремити три особливо актуальні напрями: тонкі сегнетоелектричні плівки, інтегровані з напівпровідниками; мікросистеми, що поєднують сенсори, процесори й актюатори; надвисокочастотні компоненти на основі активних діелектриків.

Застосовувати *плівки* (п'єзо-, піро- і сегнетоелектричні**,** епітаксіальні й полікристалічні, полімерні та ін.) почали надзвичайно інтенсивно відтоді, як стало можливо з'єднувати ці активні діелектрики в одну монолітну структуру з напівпровідниковим процесором. Застосування *інтегрованих* сегнето-напівпровідникових пристроїв – дійсно новий напрям у мікроелектроніці. У таких системах активні діелектрики – це багатофункціональні елементи, що забезпечують істотне розширення можливостей мікроелектронних процесорів, у той час, як з'єднані з ними напівпровідникові мікросхеми забезпечують у цих інтегрованих структурах високу щільність елементів, а також функції підсилення, генерації та логіки.

7.1. Зв'язок електричних, механічних і теплових ефектів у полярних кристалах

Класифікацію основних фізичних ефектів, що виявляються в різних активних діелектриках, наведено у табл. 7.1. Для систематизації і наочності використано метод аналізу «вплив–відгук».

Вплив на матеріал реалізується ззовні прикладанням різних полів – електромагнітних, механічних і теплових. Для діелектриків це, насамперед, прикладення до них електричного полю (як відомо, електричне поле у металах і легованих напівпровідниках екранується вільними носіями заряду і майже завжди дорівнює нулеві). У таблиці класифікуються також ефекти, що виникають у разі впливу на діелектрики інших полів – механічного і теплового.

Таблиця 7.1

Основні ефекти в активних діелектриках, класифіковані за методом

«вплив $\Rightarrow$ матеріал $\Rightarrow$ відгук»

Вплив/Відгук	Електричний	Механічний	Тепловий
Елекричне поле E	Поляризація $P = \varepsilon_0 \chi E$ Індукція $D = \varepsilon_0 \varepsilon E$	Обернений п'єзоефект $x = dE$ Електрострикція $x = RE^2$	Електро-калоричний ефект $P = \xi \delta T$
Механічне напруження X	Прямий п'єзоефект $E = dX$	Деформація $x = sX$	Пружнотепловий ефект $X = \eta \delta T$
Зміна температури δT	Піроелектричний ефект $P = \gamma \delta T$	Термічне розширення $x = \alpha \delta T$	Теплоємність $\delta Q = C \delta T$

Під *відгуком* матеріалу розуміють індуковані у ньому фізичні явища. Це може бути не тільки електричний струм або напруга (створена зарядами на поверхні діелектрика), але і його поляризація, деформація, зміна температури речовини й ін. «Тривіальними» або звичайними можна назвати ті відгуки-ефекти, у яких природа відгуку відповідає природі впливу, наприклад, *електричне* поле зумовлює *електричний струм* (перенос зарядів) або *електричну поляризацію* (розділення зарядів), що описується відповідно такими параметрами, як питома електропровідність σ і діелектрична проникність ε (малою електропровідністю діелектриків зазвичай можна знехтувати). Інші «тривіальні» параметри розміщено на *головній діагоналі* наведеної таблиці-матриці. Ці «тривіальні» ефекти трапляються не тільки в активних діелектриках, але й у будь-яких діелектричних матеріалах. Матеріали, для яких характерні тільки «тривіальні» ефекти, можна назвати «звичайними»; вони відіграють у техніці важливу і цілком визначену роль.

Особливий інтерес становлять ті матеріали, у яких можливі «перехресні», недіагональні ефекти. Перехресні ефекти – це, насамперед, п'єзоефект, що характеризує *електромеханічні властивості* деяких діелектриків, структура яких має полярні, «дипольні» напрями. До перехресних ефектів відносять і піроелектричний ефект (*теплоелектричний*). Коли ці ефекти виявляються дуже сильно, то це дозволяє вважати відповідні матеріали активними. Це піроелектрики і п'єзоелектрики та відповідні їм магнітні й оптичні аналоги. Зазвичай перехресні електричні й оптичні ефекти найсильніше виявляються в сегнетоелектриках.

Очевидно, що впливами є *векторні поля* – електричне, магнітне, температурне, високочастотне електромагнітне (світло), а також *тензорні поля,* наприклад, поле механічного напруження. Багато явищ, що становлять значний інтерес як для фізики, так і для технічного застосування діелектриків (особливо в електроніці), виникають у разі *спільного впливу* на речовину декількох чинників, наприклад, світла й електричного поля, світла і механічної напруги і т. ін.

Діелектричні й магнітні властивості речовин зазвичай незалежні. Виняток становлять сегнетомагнетики, у яких магнітна (спінова) підсистема сильно зв'язана зі спонтанно поляризованою кристалічною решіткою (фононною підсистемою). У цих речовинах можуть помітно виявлятися різні магнітоелектричні ефекти. Наприклад, магнітне поле може зміщувати сегнетоелектричну точку Кюрі і впливати на діелектричну сприйнятливість, а електричне поле може керувати частотою і добротністю феромагнітного резонансу. Ці ефекти поки що використовують лише у лабораторних дослідженнях. Треба зазначити, що різні магнітоелектричні явища (магнітострикція, п'єзомагнітний ефект) істотно виявляються лише в діелектриках з феромагнітними й парамагнітними властивостями. Так, наприклад, магнітокалоричний ефект, який у деяких парамагнетиках настільки значний, що його застосовують у кріогенній техніці для одержання наднизьких температур.

Із наведених у табл. 7.1 фізичних величин *скалярними* величинами («тензорами нульового рангу») є температура T, енергія Q і теплоємність C. Будь-яка скалярна величина характеризується лише *одним числом* і записується без індексів. Напруженість електричного поля E, поляризованість P, густина електричного струму j – вектори, або *тензори першого рангу*. Іноді векторна величина характеризується модулем і спрямованістю, але тут задаються компоненти векторів у вигляді трьох їх проекцій на координатні осі; умовно ці проекції записують як величини *з одним індексом*: E_i, P_j та j_l, де $i, j, l = 1, 2, 3$.

Діелектрична проникність ε_{ij}, електропровідність σ_{nm} й інші фізичні величини, що зв'язують у лінійному співвідношенні два вектори, є тензорами другого рангу і їхні компоненти мають уже два індекси. Крім цих двох «матеріальних тензорів», що описують властивості речовини, до тензорів другого рангу належить також і прикладене ззовні механічне напруження X_{kl} і відгук на неї – механічна деформація x_{mn}.

Тензори другого рангу, що описують ті або ті властивості речовини, зазвичай симетричні: матриця, що їх характеризує, симетрична відносно головної діагоналі, тому й максимальна кількість незалежних компонентів тензора другого рангу не перевищує шести.

Деякі наведені у табл. 7.1 властивості кристалів і текстур описують тензорами більш високого рангу – третього й четвертого. Тензором третього рангу є п'єзомодуль d_{ikl}, а тензором четвертого – пружна піддатливість s_{mnkl}. Їх компоненти записують відповідно з трьома і чотирма індексами (особливості цих тензорів розглянуто далі).

Електричний вплив на активні діелектрики зумовлює ряд *обернених* і *необернених* фізичних ефектів, причому не тільки електричних, але й механічних і теплових (табл. 7.1). З електричних відгуків треба відзначити передусім поляризацію, унаслідок якої діелектрик здобуває питомий електричний момент, названий поляризованістю P_n. У першому наближенні величина поляризованості прямо пропорційна електричному полю $P_n = \varepsilon_o \chi_{nm} E_m$, де $\varepsilon_o = 8{,}854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – електрична постійна, а χ_{nm} – тензор діелектричної сприйнятливості (другого рангу). Залежність $P(E)$, що характеризує явище поляризації, графічно показана на рис. 7.1, *а*. Поляризація – це оборотне явище, оскільки після вимикання електричного поля в діелектрику зазвичай відновлюється неполяризований стан. У сильних електричних полях (рис. 7.1, *а*) пропорційність P і E порушується внаслідок діелектричної нелінійності, що може бути враховано залежністю $\chi_{nm} = \chi_{nm}(E_m)$. Але звичайно використовують інший параметр ε_{nm} (діелектричну проникність), що пов'язана зі сприйнятливістю простим співвідношенням: $\varepsilon_{nm} = 1 + \chi_{nm}$. Діелектрична *нелінійність* характеризується залежністю $\varepsilon(E)$.

На процеси поляризації діелектриків зазвичай впливає зміна температури, унаслідок чого $\varepsilon_{nm} = \varepsilon_{nm}(T)$. Крім того, на змінній напрузі діелектрична проникність змінюється з частотою діючого на діелектрик поля: $\varepsilon_{nm} = \varepsilon_{nm}(\omega)$. Таким чином, цей найважливіший для діелектрика параметр, що характеризує електричну поляризацію, інколи виявляється складною функцією зовнішніх впливів $\varepsilon_{nm} = \varepsilon_{nm}(\omega, T, E_m)$. У випадку сегнетоелектриків-сегнетоеластиків

справджується також залежність ε_{nm} від механічної напруженості: $\varepsilon = \varepsilon(X)$, а для сегнетоелектриків з магнітним упорядкуванням – залежність $\varepsilon = \varepsilon(H)$.

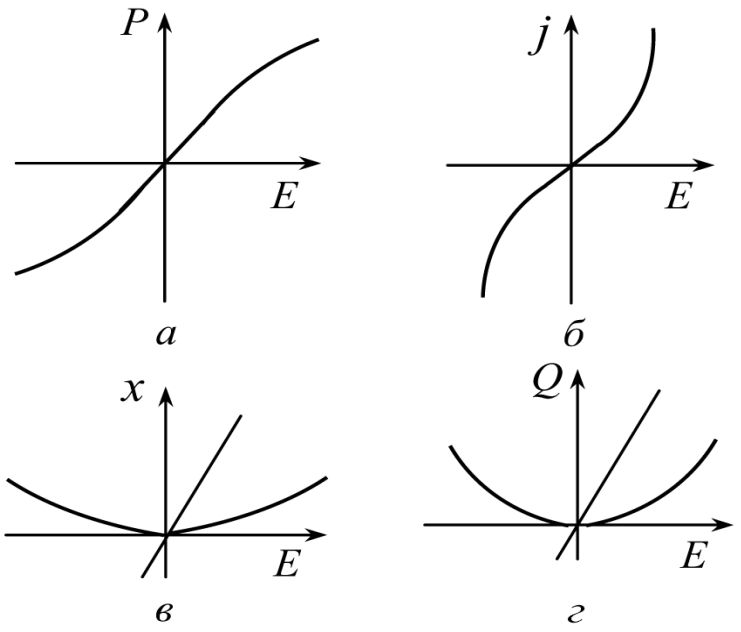


Рис. 7.1. Лінійні та нелінійні відгуки діелектриків на електричний вплив:
а – поляризація; *б* – електропровідність; *в* – п'єзоефект і електрострикція;
г – діелектричні втрати та електрокалоричний ефект

Друге за значущістю явище, що виникає у всіх діелектриках у разі впливу на них електричного поля (табл. 7.1), це *електропровідність.* Якщо електричне поле невелике, то густина виниклого струму пропорційна полю: $j_n = \sigma_{nm}E_m$, де σ_{nm} – тензор питомої об'ємної провідності (або просто провідності). Електропровідність належить до *явищ перенесення*, тобто до необоротних явищ.

У сильних електричних полях закон Ома порушується (рис. 7.1, *б*), оскільки $\sigma_{nm} = \sigma_{nm}(E_m)$. Електропровідність діелектриків дуже сильно залежить від температури: $\sigma_{nm} = \sigma_{nm}(T)$, оскільки тепловий рух атомів або молекул зумовлює активацію нових носіїв заряду. У більшості діелектриків спостерігається також і частотна залежність $\sigma_{nm} = \sigma_{nm}(\omega)$. Так само, як і діелектрична проникність, електропровідність діелектриків залежить від температури, частоти і напруженості електричного поля: $\sigma_{nm} = \sigma_{nm}(\omega,T,E_m)$. На провідність *магнітних діелектриків* може також істотно впливати як магнітне поле, так і механічне напруження, зумовлюючи відповідно магніторезистивний і тензорезистивний ефекти.

Зростання електропровідності у сильному електричному полі може порушити електричну міцність діелектрика (порушити стійкий стан з малою і незмінною в часі електропровідністю). Швидке зростання $\sigma_{nm}(E_m)$ спричиняє

електричний пробій, коли електричний струм за рахунок ударної іонізації електронів зростає в мільярди разів, руйнуючи діелектрик і перетворюючи його у провідник струму (див. розділ 6.4). Аналогічний механізм спостерігається у разі *оптичного пробою* прозорих діелектриків під час впливу лазерних пучків з великою густиною променевої потужності.

Розглянемо різні *механічні ефекти,* зумовлені дією електричного поля, прикладеного до діелектрика. У зовнішньому полі у всіх діелектриків виникає електрострикція – деформація, пропорційна другому степеню електричного поля: $x_{kl} = R_{klmn}E_mE_n$, де R_{klmn} – тензор електрострикції. Але цей *квадратичний електромеханічний ефект* помітно виявляється лише в сильних полях (рис. 7.1, *в*) і зумовлений механічним зміщенням електричних зарядів у діелектрику в процесі поляризації. Тому електрострикція, як і поляризація, – це оборотний ефект (з вимиканням поля деформація зникає). У деяких діелектриках особливої структури спостерігається так звана *гігантська електрострикція* (див. розділ 7.4), використовувана в новітній техніці прецизійного позиціонування (в актюаторах).

У твердих діелектриках, що характеризуються (завдяки внутрішнім електричним полярним моментам) нецентросиметричною структурою, «електрострикційний» деформований стан буде основним і рівноважним без прикладеного зовнішнього поля. У цьому разі в електричному полі спостерігається *лінійний електромеханічний ефект*, за якого деформація пропорційна першому степеню поля (непарний ефект): $x_{kl} = d_{klm}E_m$, де d_{klm} – тензор третього рангу, п’єзомодуль (див. табл. 7.1).

П’єзоелектричний ефект є оборотним і лінійним: якщо $E_m = 0$, то й деформація $x_{kl} = 0$. Знак механічної деформації внаслідок п’єзоефекту змінюється зі зміною полярності E_m (рис. 7.1, *в*). У невеликих полях п’єзоелектричний ефект виявляється набагато сильніше, ніж електрострикція. Лінійний електромеханічний ефект зазвичай називають оберненим п’єзоефектом (прямий п’єзоефект виявляється в разі появи поляризації у процесі механічного стискання або розтягування кристала).

Таким чином, електромеханічний ефект, тобто деформація діелектрика, у разі впливу на нього електричного поля у загальному випадку складається з лінійної та квадратичної частин:

$$x_{kl} = d_{klm}E_m + R_{klmn}E_mE_n.$$

Лінійний ефект, зумовлений оберненим п’єзоефектом, виявляється тільки у твердих діелектриках з нецентросиметричною структурою; цей ефект

помітний у слабких електричних полях. Квадратичний ефект електрострикції спостерігається у всіх діелектриках, але в слабких електричних полях він майже непомітний (за винятком сегнетоелектриків).

Крім електричних і механічних «відгуків», вплив поля на діелектрики призводить до *теплових ефектів* (див. табл. 7.1). Рівняння $\Delta Q = \eta_{mn} E_m E_n$ характеризує ще один квадратичний по полю ефект – діелектричні втрати (рис. 7.1, *г*). Цей ефект являє собою необоротний перехід електричної енергії в теплову (докладніше діелектричні втрати було описано у розділі 6.3). У змінних електричних полях втрати у діелектрику спричиняються здебільшого інерційністю повільних механізмів поляризації, а також втратами на електропровідність. У постійному полі втрати зумовлені тільки електропровідністю (джоулева теплота). Як поляризаційні втрати, так і потужність джоулевих втрат пропорційні квадрату електричного поля.

Варто відзначити, що в піроелектричних кристалах можливий не тільки квадратичний, але й *лінійний електротепловий ефект*, за якого $\Delta Q = \xi_m E_m$. Як видно з формули, залежно від напряму електричного поля E_m і власної полярності кристала можливе не тільки нагрівання, але й охолодження діелектрика в прикладеному електричному полі. Цей ефект обернений і називається електрокалоричним, а параметр ξ_m – електрокалоричною константою. У напівпровідниках лінійним електротепловим ефектом є ефект Пельтьє.

Таким чином, фізичні явища в активних діелектриках, спричинені впливом електричного поля (табл. 7.1), досить різноманітні. Одні з цих явищ (пов’язані з поляризацією) можливі тільки в діелектриках; інші ж (пов’язані з електропровідністю) у діелектриках виявляються слабко. Деякі з явищ (електрострикція, втрати, поляризація) спостерігаються у всіх діелектриках, а деякі явища можливі лише в кристалах особливої структури (п’єзоефект, електрокалоричний ефект).

Механічний вплив на діелектрик зумовлює не тільки появу у ньому пружної деформації $x_{kl} = s_{mnkl} X_{kl}$ (s_{mnkl} – тензор пружної піддатливості), але й виникнення електричних і теплових ефектів (табл. 7.1). Особливі властивості мають нецентросиметричні діелектричні кристали: у них через вплив механічних напружень виникає прямий п’єзоефект – поляризованість, що пропорційна механічній деформації: $P_i = d_{ikl} X_{kl}$. Отже, лінійний електромеханічний ефект (п’єзоефект) може бути як прямим, так і оберненим. Водночас квадратичний електромеханічний ефект (електрострикція) не має механоелектричного аналога: у діелектрику центросиметричної структури

однорідні механічні напруження або деформації не можуть спричиняти електричну поляризацію.

Пружно-тепловий ефект $\Delta Q = g_{kl}X_{klmn}$ (g_{kl} – пружно-тепловий тензор), за якого механічна деформація діелектрика супроводжується виділенням або поглинанням теплоти, також згаданий у табл. 7.1. Величина цього ефекту зазвичай невелика.

Тепловий вплив на діелектрики змінює майже всі їх властивості, оскільки впливає і на діелектричну сприйнятливість, і на провідність, і на інші параметри, що характеризують електричні, механічні й теплові властивості. Але, крім змін основних параметрів матеріалу, зі зміною температури діелектрика виникають *лінійні ефекти* (табл. 7.1), описувані простими співвідношеннями з різними коефіцієнтами.

Під час нагрівання або охолодження діелектрик, як і будь-яка речовина, запасає або віддає деяку кількість теплоти, пропорційну зміні температури: $\Delta Q = C\Delta T$, де C – теплоємність; ΔQ – зміна теплоти; ΔT – зміна температури. *Неоднорідне нагрівання* діелектрика й утворення в ньому *градієнта* температур grad T_j призводить до перенесення теплоти (явище теплопровідності: grad $Q_i = \lambda_{ij}$ grad T_j, де λ_{ij} – коефіцієнт теплопровідності, grad Q_i – потік теплоти).

Зміна температури зумовлює також *термопружні явища*, наприклад, термічне розширення або стискання $x_{mn} = \alpha_{mn}\Delta T$ (табл. 7.1), що спричинено асиметрією коливань атомів кристала, роль якої в коливальному процесі підсилюється з підвищенням інтенсивності теплових коливань (α_{mn} – коефіцієнт термічного розширення).

Крім цих теплових і термопружних явищ, властивих *усім кристалам*, в активних діелектриках виникають інші теплоелектричні ефекти. У зоні контакту різних діелектриків і напівпровідників (а також металів) може виникнути *термо-ЕДС;* її значення залежить від різниці температур між двома контактами й розбіжності у роботі виходу електронів. За високих температур можливі термоелектронна і термойонна *емісії* з поверхні діелектриків. У діелектриках, на які тривалий час впливало електричне поле або опромінення, нагрівання зумовлює появу *термостимульованих струмів деполяризації*.

У деяких нецентросиметричних кристалах у разі зміни температури спостерігається *піроелектричний ефект*: виникає електрична напруга, полярність якої змінюється залежно від того, нагрівається кристал чи охолоджується: $E_i = q_i\Delta T$, де q_i – компонента вектора піроелектричного

коефіцієнта (табл. 7.1). Піроелектрика обумовлена наявністю спонтанної (самочинної) поляризації в таких кристалах (*піроелектриках*). За певних граничних умов (їх розглянуто далі у розділі 7.5) піроелектрика може виникати у всіх нецентросиметричних кристалах. У рівноважному стані за незмінної температури електричне поле, що супроводжується спонтанною поляризацією, не виявляється, оскільки воно екранується електричними зарядами, що надходять до піроелектрика із зовнішнього середовища або з кристала за рахунок його електропровідності. Однак у разі зміни температури змінювана спонтанна поляризованість не встигає самокомпенсуватися, унаслідок чого і спостерігається піроефект.

Повною мірою табл. 7.1 справедлива тільки для полярних (активних) діелектриків. З підвищенням величин полів більше від деякого порога відбувається необоротна зміна агрегатного стану діелектриків: електричний пробій, механічне руйнування, плавлення, сублімація або їх якась сукупність.

Пружні, теплові й електричні властивості *піроелектричних кристалів* взаємозалежні. Діаграму цих зв'язків у вигляді двох трикутників із з'єднаними вершинами показано на рис. 7.2. Дев'ять ліній, що з'єднують вершини, символізують дев'ять лінійних ефектів, можливих у полярних кристалах.

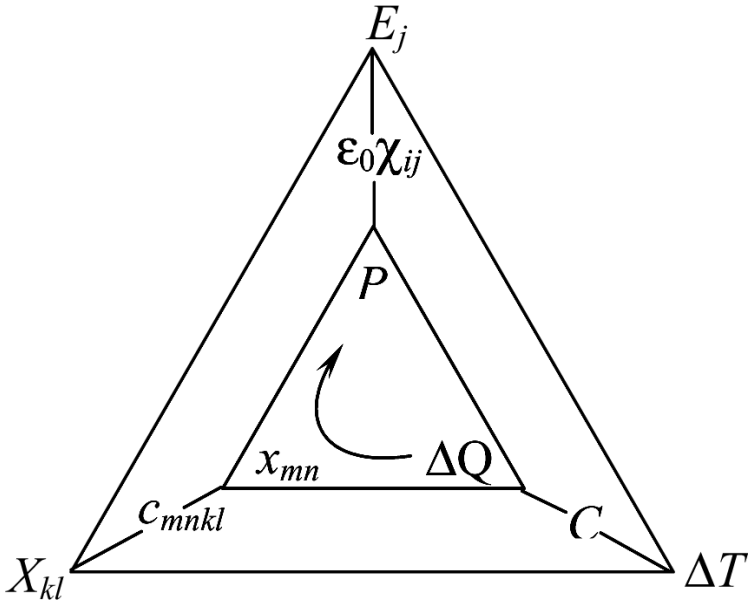


Рис. 7.2. Діаграма зв'язку теплових (ΔT, ΔQ), електричних (P_i, E_j) та механічних (X_{kl}, x_{mn}) властивостей полярного діелектрика

Три лінії цієї діаграми, що з'єднують вершини внутрішнього і зовнішнього трикутників, зображають теплові, електричні і механічні взаємодії. Лінія, що з'єднує праві вершини трикутників, символізує співвідношення $\Delta Q = C\Delta T$, що описує зв'язок основних теплових параметрів кристала. Лінія, що з'єднує верхні вершини трикутників, вказує на зв'язок електричних параметрів

кристала в разі індукованої поляризації $P_i = \varepsilon_0 \chi_{ij} E_j$. У лівих вершинах діаграми відображено механічні властивості кристала $X_{kl} = c_{klmn} x_{mn}$ – закон Гука (c_{klmn} – це тензор пружної жорсткості).

Шість сторін трикутників діаграми символізують лінійні ефекти, що відображають теплові, пружні й електричні властивості полярного кристала. Зокрема, нижні (горизонтальні) лінії показують термопружні явища – термічне розширення $x_{mn} = \alpha_{mn} \Delta T$ та ін. Залежно від того, як реалізується процес, – адіабатично ($\Delta Q = 0$) чи ізотермічно ($\Delta T = 0$), а також у яких механічних умовах перебуває кристал: чи він «вільний» ($X_{kl} = 0$, тобто дозволені деформації) або ж «затиснутий» ($x_{mn} = 0$, заборонені деформації), – термопружні ефекти можна описувати різними лінійними співвідношеннями. При цьому можлива й різна спрямованість цих ефектів: первинним впливом може бути тепловий, а відгук – механічним (зміна деформацій x_{mn} або напруги X_{mn}), або, навпаки, первинним впливом може бути механічне збудження кристала, а теплові реакції – вторинними (наприклад, у разі розтягування кристала він має охолоджуватися, а під час стискання – нагріватися).

Ліва частина діаграми (рис. 7.2) відповідає електромеханічним явищам. Якщо первинним збурюванням рівноважного стану є механічна деформація x_{mn} (кристал «вільний») або механічне напруження X_{mn} (кристал «затиснутий»), то електричними відгуками на цей вплив для розімкнутого кристала буде поява електричного поля відповідно $E_i = h_{imn} x_{mn}$ та $E_i = g_{ikl} X_{kl}$. Для короткозамкненого кристала електричним відгуком є виникнення поляризованості $P_j = e_{jmn} x_{mn}$ або $P_j = d_{jkl} X_{kl}$ (докладніше це розглянуто далі у розділі 7.2). Отже, залежно від граничних умов прямий п’єзоефект описується чотирма лінійними співвідношеннями.

Оберненому п’єзоефекту відповідають аналогічні співвідношення: первинне збурювання у цьому разі є електричне поле (для розімкнутого кристала) або поляризація (для короткозамкненого), а відгуки також визначаються двома граничними механічними умовами (кристал вільний і кристал затиснений).

Права частина діаграми (рис. 7.2) характеризує електротеплові ефекти у полярному кристалі. Піроелектричний ефект виникає, коли фактором збурення є тепловий вплив, а відгук має електричну природу. Залежно від характеру термодинамічного процесу (ізотермічний, якщо $\Delta T = 0$, або адіабатичний, якщо $\Delta Q = 0$), а також від електричних умов, у яких перебуває кристал (короткозамкнений або розімкнений), можливі чотири варіанти реалізації наведеного рівняння піроефекту (табл. 7.1):

$$P_i = p_i \Delta T,\ P_i = p'_i \Delta Q,\ E_j = q'_j \Delta T,\ E_j = g_j \Delta Q.$$

Електрокалоричний ефект, очевидно, обернений до піроелектричного і також може бути описаний чотирма різними лінійними співвідношеннями залежно від граничних умов.

Один з важливих наслідків *зв'язку електричних, теплових і пружних ефектів* у полярних кристалах – поява вторинних («помилкових») ефектів, шлях яких можна простежити за наведеною діаграмою. Наприклад, у п'єзоелектриках можна спостерігати вторинний піроефект, шлях до якого позначено стрілкою усередині діаграми на рис. 7.2 і який у дійсності спостерігається за певних граничних умов, коли теплове розширення кристала зумовлює появу поляризації через п'єзоефект. Інший наслідок цього взаємозв'язку – залежність перебігу теплових, електричних або механічних процесів у полярних кристалах від умов, у яких вони перебувають. Наприклад, теплоємність короткозамкненого піроелектрика C^E відрізняється від теплоємності C^P розімкненого кристала; різними виявляться і теплоємності вільного (C^X) та механічно затисненого (C^x) кристалів. Так само пружні постійні в законі Гука для полярного кристала залежать від того, чи кристал короткозамкнений (c^E_{klmn}), чи розімкнений (c^P_{klmn}), а також від того, досліджується залежність $X_{kl}(x_{mn})$ в ізотермічних (c^T_{klmn}) або адіабатичних (c^S_{klmn}) умовах.

7.2. Прямий п’єзоелектричний ефект

П’єзоелектричний ефект було відкрито П’єром і Жаком Кюрі у 1880 р. Перше технічне застосування п'єзоефекту було здійснено П. Ланжевеном у 1920 році – він створив ультразвуковий перетворювач для передачі і прийому інформації у воді, який став прообразом сучасних ультразвукових випромінювачів, що використовуються для навігації у підводних човнах, а також для виявлення косяків риб і в інших цілях. Трохи пізніше У. Кеді розробив п’єзоелектричні фільтри для застосування у телефонії.

Натепер галузь практичного застосування приладів і пристроїв, що використовують у своїх конструкціях п'єзоефект, постійно розширюються. Деякі вироби, як, наприклад, годинники, фотоапарати, мобільні телефони, телевізори, комп’ютери та п’єзозапальнички стали предметами повсякденного побуту. Важко навіть перерахувати різні електронні пристрої, які неможливі без використання п’єзоелементів. Це випромінювачі та антени у гідроакустиці, стабілізатори частоти у комп’ютерах, радіотехнічних пристроях і еталонах часу, електричні фільтри та лінії затримки в радіо- і телефонному зв'язку, датчики для вимірювання прискорень, рівня вібрації, акустичної емісії для неруйнівного контролю, п'єзотрансформатори і п’єзодвигуни, медична ультразвукова томографія і медичні інструменти різного призначення, тощо.

П'єзоелектричні матеріали включають в себе об'ємну кераміку, керамічні тонкі плівки, багатошарову кераміку, монокристали, полімери та керамічно-полімерні композити. В останні роки велике число різноманітних п'єзоелектричних плівкових матеріалів були розроблені і випробовуються для використання у різних мікросистемах і мікроелектронних компонентах. Знайдено, що плівкові та об'ємні п’єзоелементи вигідно застосовувати у надвисокочастотних пристроях. Нова релаксорно-сегнетоелектрична кераміка і кристали демонструють надзвичайно високу п'єзоелектричну ефективність перетворення енергії, що представляє інтерес, зокрема, для медичних пристроїв візуалізації і для інших застосувань, таких, як спеціальні приводи промислового неруйнівного контролю.

В електричному полі в діелектриках виникають різні електромеханічні ефекти: «вільний» кристал під дією поля деформується, а в «затисненому» кристалі виникають механічні напруження. Фізична причина таких *електромеханічних ефектів* полягає у мікроскопічних зміщеннях електричних зарядів під впливом прикладеного електричного поля: *електричну* поляризацію неодмінно супроводжують *механічні* ефекти. Характер залежності

електроіндукованої механічної деформації від напруженості електричного поля визначається симетрією структури діелектрика.

У діелектриках з *центросиметричною* структурою знак індукованої електричним полем деформації не залежить від електричної полярності прикладеного поля E (ефект квадратичний, тобто індукована полем деформація x пропорційна E^2). Цей ефект, названий електрострикцією, характерний *для всіх діелектриків без винятку*. Зазвичай, у напрямі прикладеного поля відбувається механічне розтягування, а у перпендикулярному до поля напрямі – стиснення. Отже, центросиметричний діелектрик частково перетворює електричну енергію у механічну (але не навпаки). Для більшості діелектриків *ефект електрострикції дуже малий,* але натепер знайдені такі діелектрики (сегнетоелектрики-релаксори з розмитим фазовим переходом), в яких спостерігається *гігантська електрострикція*, що використовується у технічних приладах.

У діелектриках *нецентросиметричної* структури, крім електрострикції, має місце ще один електромеханічний ефект – ***п'єзоелектричний***. Можна припустити, що причина цього ефекту полягає у власному (внутрішньому) електричному моменті діелектрика, зумовленому в нецентросиметричних структурах електричною взаємодією електронних оболонок іонів або молекул та їх спонтанною деформацією (за відсутністю зовнішнього впливу). У разі прикладеного ззовні електричного поля виникає *лінійна по полю деформація*: знак індукованої полем механічної деформації x змінюється на протилежний, якщо змінюється електрична полярність E. Крім того, п'єзоелектричний ефект, на відміну від електрострикції, є *оберненим:* у тих діелектриках, в яких він виявляється, прикладене ззовні механічне напруження, у свою чергу, спричиняє електричну поляризацію.

Отже, п'єзоелектрик здатний перетворювати механічну енергію в електричну, або, навпаки, електричну енергію – у механічну. Спочатку спостерігався перший з цих ефектів, який через це й одержав назву «прямий» п'єзоефект.

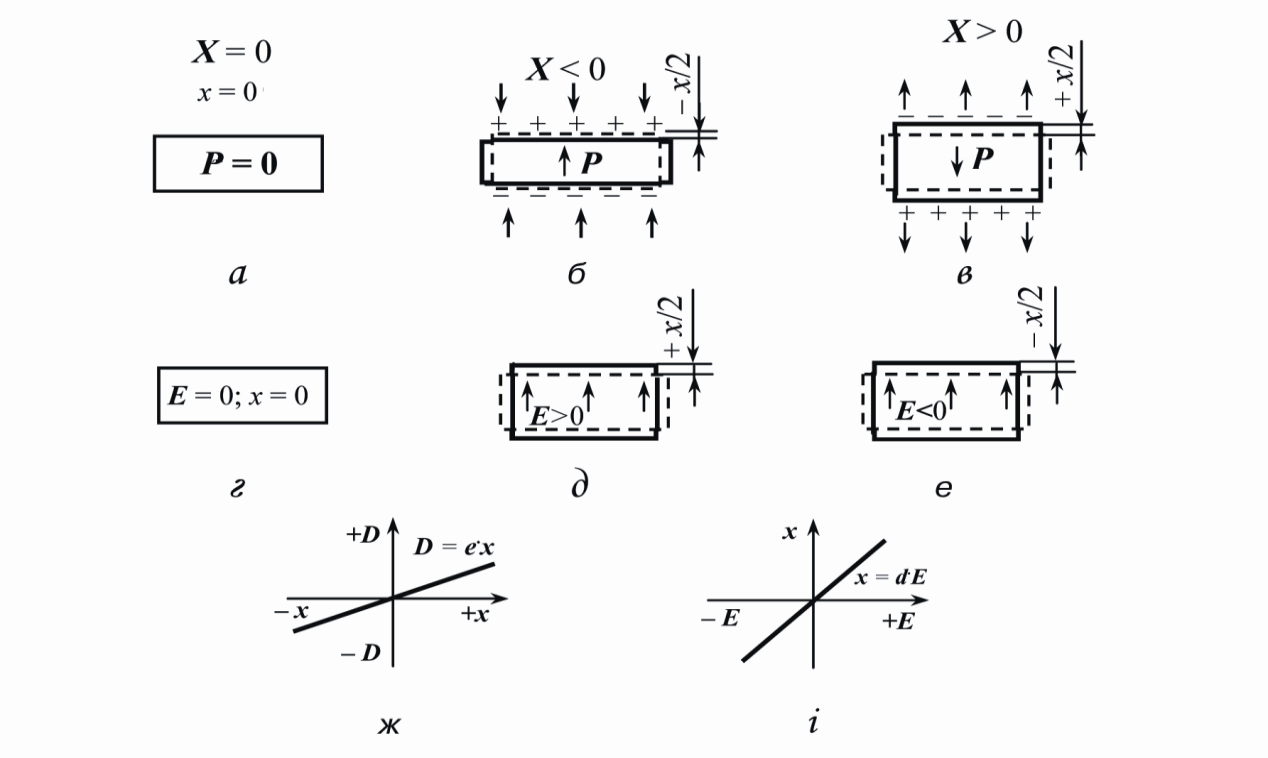


Рис. 7.3. Пояснення прямого (*б, в, ж*) та оберненого (*д, е, і*) п’єзоелектричних ефектів

Прямий п’єзоелектричний ефект полягає у тому, що під дією механічного напруження *X,* або викликаною механічним напруженням пружної деформації *x***,** у нецентросиметричних діелектриках (п’єзоелектриках) виникає електрична поляризація (рис. 7.3, *а, б, в*).

Оскільки електрична провідність п’єзоелектрика (діелектрика) дуже мала, то й поляризація виявляється у вигляді *механічно індукованих електричних зарядів*, що виникають на поверхні деформованого п’єзоелектрика. Густина цих зарядів описується п’єзоіндукованою поляризованістю *P*, а напрям вектора поляризованості вибирається від позначки «–» до позначки «+», як то показано на рис. 7.3, *б, в.* Поляризація пропорційна електричній індукції *D*.

Якщо зовнішні механічні впливи відсутні ($X = 0$, $x = 0$), то на поверхні п’єзоелектрика вільних зарядів не виникають і тому п’єзоелектрик не поляризований (рис. 7.3, *а*). Поляризованим він стає в результаті «позитивної» деформації розтягування ($x > 0$) або «негативної» деформації стиснення ($x < 0$). Зміна знака механічного впливу, наприклад, коли стиснення (рис. 7.1, *б*) змінюється розтягуванням (рис. 7.1, *в*), зумовлює зміну знака електричної поляризованості *P***.** У разі прямого п’єзоефекту значення поляризованості прямо пропорційна величині деформації:

$$P = ex,$$

як то показано на рис. 7.3, *ж* (коефіцієнт *e* – це *п'єзомодуль деформації*). Отже, п'єзоефект являє собою *лінійний* (непарний) електромеханічний ефект.

Обернений п'єзоелектричний ефект виникає тоді, коли електричне поле деформує нецентросиметричний кристал (рис. 7.1, *д, е*). Знак електрично індукованої деформації змінюється зі зміною знака електричного впливу (рис. 7.1, *і*). Значення деформації п'єзоелектрика *лінійно* змінюється зі зміною величини поля:

$$x = dE$$

де *d* – ще один п'єзомодуль. Ця ознака п'єзоефекту – його лінійність – дуже важлива, оскільки вона відрізняє *обернений п'єзоефект* від електрострикції, за якої деформація діелектрика, що зумовлена електричним полем, характеризується квадратичною (*парною*) залежністю від величини цього поля:

$$x = RE^2.$$

Отже, електрострикційна деформація не змінюється зі зміною знака *E*. Електрострикція відрізняється від п'єзоефекту ще й тим, що вона не має оберненого ефекту, тобто цей ефект винятково електромеханічний, але не «механоелектричний».

У випадку прямого п'єзоефекту електричний момент (поляризованість) виникає внаслідок зміщення зв'язаних заряджених частинок нецентросиметричного діелектрика. У центросиметричному діелектрику зміщення заряджених частинок під дією механічної сили не призводить до поляризованого стану діелектрика якраз через наявність в його структурі центра симетрії: відбувається компенсація електричних моментів, створюваних зміщенням позитивно і негативно заряджених частинок. Тому електрострикція не має оберненого ефекту. Якщо для вияву п'єзоефекту діелектрик неодмінно має бути нецентросиметричним, то явище електрострикцію не обмежується симетрією.

Однак, як правило, ефект електрострикції настільки малий, що його можна не враховувати не тільки у технічному застосуванні, але й у наукових дослідженнях діелектриків (відносна деформація внаслідок електрострикції рідко перевищує 10^{-7}). Лише останнім часом виявлено активні діелектрики, що мають «гігантську» електрострикцію. Їх відносна деформація в них у зовнішньому електричному полі досягає $10^{-4}…10^{-3}$ (приблизно така сама, як і деформація у кращих п'єзоелектриках). Електрострикційні матеріали набувають технічного застосування, оскільки вони не мають гістерезису в характеристиці електричного керування деформацією.

Таким чином, п’єзоелектрика та електрострикція являють собою близькі за фізичною природою електромеханічні ефекти. *Механічний* вплив на діелектрики зумовлює електричну поляризацію тільки в деяких з них – у п’єзоелектриках *(прямий п’єзоефект*). Навпаки, *електричний* вплив у будь-яких діелектриках завжди спричиняє механічну деформацію – *електрострикцію,* але, зазвичай, вона мала. У спеціальних випадках (коли структура діелектрика позбавлена центра симетрії), крім електрострикції, виникає *обернений п’єзоефект***.** Як правило, обернений п’єзоефект за своєю величиною набагато перевершує електрострикцію, тому її можна не враховувати.

Отже, п’єзоефект характеризує електромеханічні властивості *деяких* діелектриків полярної структури (діелектриків, структура яких має полярні, «дипольні» напрями). П’єзоефект спостерігається (і його часто застосовують) також у *текстурах* – однорідних твердих середовищах з орієнтованими полярними «структурними елементами» та у п’єзоелектричних *композитах*, що складаються з різних п’єзоелектричних (і не п’єзоелектричних) матеріалів.

До *електромеханічних* параметрів кристалів і текстур належать *п’єзомодулі*, коефіцієнт *електромеханічного зв’язку*, а також п’єзоелектрична (механічна й електрична) *добротність*, яка вказує на втрати енергії в п’єзоелектричних перетворювачах. Із цих параметрів, відповідно до технічного застосування п’єзоефекту, для різних п’єзоматеріалів визначають «коефіцієнти якості», за якими порівнюють властивості різних п’єзоелектриків і вибирають відповідні для того чи того використання.

Граничні умови. Як вже було встановлено вище, п’єзоефект характеризує здатність нецентросиметричних кристалів або текстур перетворювати механічну енергію в електричну (прямий ефект) або навпаки – електричну енергію у механічну (обернений ефект). Ці ефекти описуються різними лінійними співвідношеннями – залежно від поєднання тих чи тих *граничних умов***,** відповідно до яких використовують або досліджують п’єзоелектрик. Під час розгляду тензора діелектричної проникності вже відзначалося, що різні *механічні умови*, за яких відбувається індукована полем електрична поляризація п’єзоелектриків, істотно впливають на їх діелектричні властивості. Так само і електричні умови (граничні) впливають на *механічні* (здебільшого, пружні) *властивості* п’єзоелектриків.

Далі розглядаються ідеалізовані *граничні електричні й механічні умови*, у яких може перебувати п’єзоелектрик:

1. $\boldsymbol{E} = \mathbf{0}$, п’єзоелектрик *електрично вільний*, тобто вся його поверхня еквіпотенціальна. Оскільки електрична індукція $D = \varepsilon_0 E + P$, то для електрично вільного п’єзоелектрика $D = P$. Наприклад, п’єзоелектричний датчик (з опором кілька тераомів) підключено до підсилювача з опором у десятки кілоомів. Це визначає, що п’єзоелектрик можна вважати короткозамкненим ($E = 0$), а змінна у часі механічно індукована поляризація визначає електричний струм, який генерує п’єзодатчик – *джерело струму.*

Так само під час *динамічних* випробувань *п’єзоелементів* кристал або п’єзотекстура є електрично вільними, наприклад, для акустичних хвиль з *поперечною* п’єзоактивністю. Під час *статичних* досліджень реалізувати умову $E = 0$ можна повною металізацією досліджуваного п’єзоелектрика. На практиці цю умову виконують за рахунок закорочення електродів, нанесених на п’єзоелектрик.

У разі мікроскопічної моделі – динаміці коливань кристалічної решітки – умова $E = 0$ виконується для поперечної оптичної моди коливань *TE* (розгляд динамічних властивостей одновимірного кристала було проведено у розділі 3.3).

2. $\boldsymbol{D} = \mathbf{0}$, п’єзоелектрик *електрично «затиснений»*. Під час статичних досліджень реалізація цього випадку потребує вкрай малої електропровідності п’єзоелектрика: тільки тоді п’єзоелектрична поляризація P *компенсується* індукованим механічно електричним полем: $\varepsilon_0 E = -P$ (в електрично розімкненому кристалі $D = \varepsilon_0 E + P = 0$).

На практиці близько до такого режиму працює, наприклад, п’єзоелектрична запальничка. Завдяки прямому п’єзоефекту стиснення генерує поляризацію і виникає велике електричне поле $E = (1/\varepsilon_0)\, P$, що й призводить до електричного пробою повітря та іскри.

У разі *динамічного* макроскопічного збудження п’єзоефекту умова $D = 0$ виконується, наприклад, для акустичних хвиль з *поздовжньою* поляризацією. Мікроскопічний механізм коливань з $D = 0$ був розглянутий на прикладі динамічної моделі іонного одновимірного кристала для коливальної оптичної моди *LO* (розгляд динамічних властивостей одновимірного кристала було проведено у розділі 3.3).

3. $\boldsymbol{X} = \mathbf{0}$, *механічно вільний* стан п’єзоелектрика, за якого всі компоненти тензора напружень дорівнюють нулеві. Під час *статичних* досліджень цю умову можна реалізувати, забезпечивши повну свободу для деформації досліджуваного п’єзоелектрика (який, наприклад, можна підвісити на гнучких підвісках або помістити на м’який поролон, що не перешкоджає деформаціям).

У *динаміці* умову $X = 0$ виконують з такою ж обережністю, а, крім того, п'єзоелектрик досліджують за частот *нижчих від частоти п'єзорезонансу*. Досить наближеним до виконання умови механічно вільного кристала є дослідження низькочастотних поздовжніх коливань брусків або циліндрів.

4. $\boldsymbol{x} = \mathbf{0}$, п'єзоелектрик *механічно «затиснений»*. Теоретично для виконання цієї умови у статиці п'єзоелектрик має бути оточений «нескінченно жорсткою» оболонкою й «жорстко приклеєним» до неї. Такі дослідження або неможливі, або недоцільні.

На практиці механічне затиснення реалізується *динамічним методом* шляхом впровадження високочастотних досліджень, за яких вимірювання виконуються на частотах, що набагато перевищують частоту власних електромеханічних резонансів кристала. У цьому разі деформаціям перешкоджає власна інерція п'єзоелектрика, і тому умову $\boldsymbol{x} = 0$ виконати в експерименті не складно – а саме, під час високочастотних досліджень.

Наведені граничні умови ідеалізовані, і наблизитися до їх виконання можна тільки у разі спеціальної постановки дослідницького завдання – вивчення електромеханічних властивостей того чи того кристала. На практиці п'єзоелементи використовують за *проміжних умов* (вони частково затиснені – частково вільні; не короткозамкнені і не розімкнені, а навантажені на визначену величину імпедансу). Проте для вивчення п'єзоефекту доводиться брати за основу поєднання різних ідеалізованих граничних умов.

Прямий п'єзоелектричний ефект. Для короткозамкненого і механічно затисненого кристала рівняння прямого п'єзоефекту має вигляд

$$P_m = d_{mnk} X_{nk}, \qquad (7.1)$$

де P_m – компоненти вектора поляризованості (тензор першого рангу); X_{nk} – компоненти тензора другого рангу – тензора механічних напружень; d_{mnk} – п'єзоелектричний модуль, тензор третього рангу.

Із співвідношення (7.1) випливає розмірність п'єзомодуля: $d = P/X$. З огляду на те, що P = Кл/м^2 та X = Н/м^2, розмірність п'єзомодуля: d = Кл/Н.

Компоненти d_{mnk} являють собою компоненти *тензора третього рангу*; за індексами n і k у виразі (7.1) малось на увазі підсумовування. У повному записі з цього рівняння випливає, що для кристалів найнижчої симетрії тензор d_{mnk} відповідно до рівняння (7.1) міг би мати 27 компонент. Насправді ж через симетричність тензора пружного напруження $X_{mn} = X_{nm}$ тензор п'єзомодулів є симетричним за двома останніми індексами: $d_{mnp} = d_{mpn}$, унаслідок чого кількість *незалежних компонент* тензора п'єзомодуля знижується до 18.

Доцільно використовувати зручніший *скорочений матричний запис* тензора третього рангу, аналогічний тому, як у матричній формі раніше були подані тензори четвертого рангу (пружної жорсткості та піддатливості, наступний розділ). У цьому разі перший індекс у d_{mnp} залишається незмінним, перебігаючи значення m = 1, 2, 3, і тільки два другі індекси n і p, що також перебігають значення 1, 2 і 3, «згортаються» в один індекс = 1, 2,..., 6 за правилом, наведеним у розділі 2.2. У матричному записі рівняння прямого п'єзоефекту набуває вигляду:

$$P_m = d_{mi} X_i. \qquad (7.2)$$

	X_{11}	X_{12}	X_{13}	X_{21}	X_{22}	X_{23}	X_{31}	X_{32}	X_{33}
P_1	d_{111}	d_{112}	d_{113}	d_{121}	d_{122}	d_{123}	d_{131}	d_{132}	d_{133}
P_2	d_{211}	d_{212}	d_{213}	d_{221}	d_{222}	d_{223}	d_{231}	d_{232}	d_{233}
P_3	d_{311}	d_{312}	d_{313}	d_{321}	d_{322}	d_{323}	d_{331}	d_{332}	d_{333}

або

	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6
P_1	d_{11}	d_{12}	d_{13}	d_{14}	d_{15}	d_{16}
P_2	d_{21}	d_{22}	d_{23}	d_{24}	d_{25}	d_{26}
P_3	d_{31}	d_{32}	d_{33}	d_{34}	d_{35}	d_{36}

У правій частині цих рівнянь тепер уже не по дев'ять, а по шість членів суми. Видно, що, насправді, кількість незалежних п'єзомодулів для низькосиметричних кристалів може бути вже не 27, а 18.

Кожна з таких компонент – це коефіцієнт пропорційності між відповідною компонентою механічного напруження X_i і виниклою під дією цієї компоненти поляризованістю P_m:

Чим нижча симетрія, тим менша кількість ненульових компонент у матриці. Як приклад нижче наведено матрицю п'єзомодулів кварцу і матрицю п'єзомодулів титанату барію.

Наприклад, компоненти п'єзомодуля кварцу SiO_2 такі:

$$d_{mi} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & d_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \text{ причому: } \begin{cases} d_{11} = -d_{12} \\ d_{25} = -d_{14} \\ d_{26} = -2d_{11} \end{cases}.$$

Як можна побачити, з 18 можливих компонент п'єзомодуля кварцу у певній (головній) установці кристалу остаються незалежними тільки 2 компоненти.

Незалежних компонент п'єзомодуля титанату барію, $BaTiO_3$ усього 3:

$$d_{mj} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \text{ причому: } \begin{cases} d_{24} = d_{15} \\ d_{32} = d_{31} \end{cases}.$$

Матриці п'єзоелектричних модулів двох інших, найбільш вивчених і широко застосовуваних у техніці п'єзоелектриків, мають вигляд:

– для кристала сегнетової солі (СС) в температурному інтервалі t = = (–18…+24) °С:

$$d_{mi} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & d_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix};$$

– для кристалів дигідрофосфату калію (KDP) за температури 300 К:

$$d_{mi} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \text{ при цьому } d_{25} = d_{14}.$$

П'єзомодулі різних кристалів і текстур можна істотно розрізняти за величиною та знаком: наприклад, для гідрофосфату амонію ADP основні п'єзомодулі d_{14} = – 1,34 · 10^{-12} Кл/Н і d_{36} = 20 · 10^{-12} Кл/Н (інші компоненти матриці – нульові). Видно, що обрана одиниця виміру п'єзомодуля велика. Тому на практиці зручніше застосовувати одиницю пКл/Н (*пікокулон на ньютон*), де 1 пКл = 10^{-12} Кл. У титанаті барію d_{33} = 150 пКл/Н, d_{31} = 70 пКл/Н і d_{15} = 250 пКл/Н, причому $d_{24} = d_{25}$ і $d_{32} = d_{31}$.

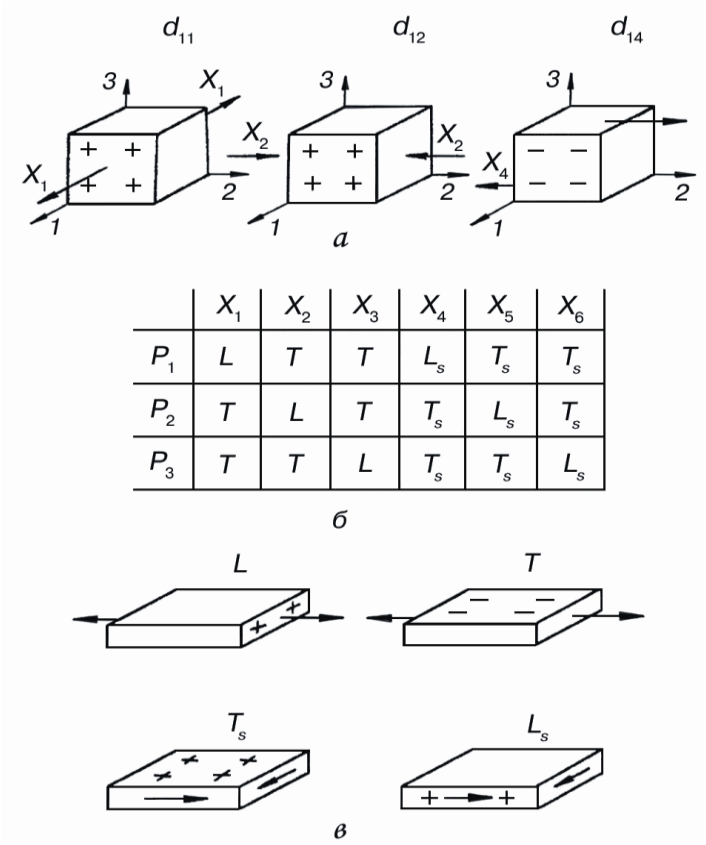
Виділимо з рівняння (7.2) тільки компоненти поляризації уздовж осі *1*:

$$P_1 = d_{11} X_1 + d_{12} X_2 + d_{13} X_3 + d_{14} X_4 + d_{15} X_5 + d_{16} X_6. \qquad (7.3)$$

Для кварцу компонента $d_{13} = d_{15} = d_{16} = 0$, тому що рівняння (7.3) спрощується:

$$P_1 = d_{11} X_1 + d_{12} X_2 + d_{14} X_4.$$

Компонента тензора напруження X_1 характеризує напруження стискання або розтягування уздовж осі *1* (рис. 7.4, *а*).



	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6
P_1	L	T	T	L_s	T_s	T_s
P_2	T	L	T	T_s	L_s	T_s
P_3	T	T	L	T_s	T_s	L_s

Рис. 7.4. Геометричні моделі, що пояснюють поздовжній, поперечний і зсувний п’єзоелектричні ефекти

Отже, п’єзомодуль d_{11} характеризує ***поздовжній п’єзоефект***, тобто поляризованість виникає уздовж того ж напряму, у якому діє механічне напруження. Поздовжній ефект іноді називають також *L-ефектом* (*longitudinal*).

Аналогічний фізичний зміст мають компоненти d_{22} і d_{33}, що характеризують поздовжній п’єзоефект уздовж осей відповідно *2* і *3*. Якщо індекси в матричному записі п’єзомодуля *d* однакові, то ці компоненти описують один із трьох можливих поздовжніх п’єзоефектів. Однак у кристалах кварцу *L-ефект* відзначається тільки уздовж осі *1*, а в титанаті барію – тільки уздовж осі *3*.

П’єзомодуль d_{12} (рис. 7.4, *а*) характеризує ***поперечний п’єзоефект*** або *T*-ефект (*transversal*). Справді, пружне напруження прикладено вздовж осі *2*, а п’єзоефект спостерігається уздовж осі *1*, перпендикулярної до осі *2*. Зміст поперечних п’єзомодулів мають також коефіцієнти d_{13}, d_{21}, d_{31} і d_{32}, що є компонентами матриці d_{mi} (рис. 7.4, *б*). Вони виражають появу поляризації уздовж однієї з осей (*1*, *2* або *3*) під впливом напружень розтягування-стискання уздовж однієї з осей, перпендикулярної до осі відгуку. Матричні позиції п’єзомодулів *L*- і *S-ефектів* показано на рис. 7.4, *б* (вони займають ліву частину матриці).

На прикладі п'єзомодуля d_{14} (рис. 7.4, *а*) видно, що п'єзоелектрична поляризація може виникати не тільки від напруження стискання-розтягування, але й під впливом напружень зрушення. ***Зсувний п'єзоефект*** спостерігається і використовується в кристалах і текстурах досить часто. Наприклад, у кристалах кварцу, як видно з матриці його п'єзомодулів, є три відмінні від нуля зсувні модулі: d_{14}, d_{25} і d_{26}. Фізичний зміст d_{14} пояснює рис. 7.4, *а* – пара сил, прикладена уздовж осі *2*, індукує поляризацію уздовж осі *1*. У кварці $d_{14} = d_{123} + d_{132}$ ($d_{123} = d_{132}$), оскільки матриця механічних напружень симетрична, тобто компоненти зсувного напруження $X_{23} = X_{32}$.

У титанаті барію відмінні від нуля зсувні п'єзомодулі d_{15} і d_{24}, а в кристалах *KDP* – від нуля відмінний тільки зсувний модуль d_{36}. Як розрізняти зсувні п'єзоефекти двох типів – поздовжній L_s та поперечний T_s зсуви – показано на рис. 7.4, *в*. Відзначимо, що L_s-ефект відповідає модулям d_{14}, d_{25} та d_{36} і відрізняється тим, що вектор індукованої п'єзоелектричної поляризованості паралельний осі зсуву і перпендикулярний до площини зсуву. Поперечному зсуву, тобто T_s-ефекту, відповідають п'єзомодулі d_{15}, d_{16}, d_{24}, d_{26}, d_{34} і d_{35}. За такого зсуву вектор поляризованості перпендикулярний до осі зсуву й лежить у площині зсуву.

Вираз (7.2) описує тільки один з чотирьох можливих варіантів прямого п'єзоефекту і характеризує *електрично вільний* ($E = 0$), *механічно затиснений* ($x = 0$) кристал: $P_n = d_{ni}X_i$. Поєднання інших ідеалізованих граничних умов приводить до ще трьох рівнянь п'єзоефекту:

$$P_m = e_{mi}\, x_i\,; \qquad E_n = -\, g_{nj}\, X_j\,; \qquad E_n = -\, h_{nj}\, x_j. \tag{7.4}$$

Тут і надалі використано матричний запис компонент тензорів третього рангу e_{mi}, g_{nj} і h_{nj}. Ці п'єзокоефіцієнти, як і п'єзомодуль d_{nj}, характеризують п'єзоелектричні властивості нецентросиметричних кристалів і текстур. Одиниці виміру всіх п'єзокоефіцієнтів такі:

d = Кл/Н; g = В·м/Н;

e = Кл/м^2; h = В/м.

З рівняння (7.4), можна одержати одне з рівнянь зв'язку п'єзокоефіцієнтів:

$$e_{mi} = d_{nj}c_{ij}. \tag{7.5}$$

У цьому й інших подібних співвідношеннях не можна не враховувати, за яких електричних умов визначено компоненти c_{ij} і s_{ij}: для короткозамкненого ($E = 0$) або для розімкненого ($D = 0$) п'єзоелектрика, оскільки $c^E_{ij} \neq c^D_{ij}$ і $s^E_{ij} \neq s^D_{ij}$. В

інші співвідношення між п’єзокоефіцієнтами входять компоненти тензорів ε_{mn} і β_{mn}, що розрізняються для механічно вільних (ε^X_{mn}, β^X_{mn}, тобто $X = 0$) та затиснених кристалів і текстур (ε^x_{mn}, β^x_{mn}, тобто $x = 0$).

Відповідно до співвідношення (7.2), що відповідає прямому п’єзоефекту, з урахуванням електричної вільності кристала визначимо, що пружна жорсткість має входити в це співвідношення з індексом *E*. Це означає, що її визначають, якщо $E = 0$. Отже, це співвідношення треба записати у вигляді

$$e_{mi} = d_{ni}c^E_{ij}. \qquad (7.6)$$

Для визначення коефіцієнта e_{mi} із прямого п’єзоефекту п’єзоелектрик також має бути електрично вільним ($E = 0$), тому в іншому рівнянні п’єзокоефіцієнт визначають так:

$$d_{mi} = e_{mj}s^E_{ij}. \qquad (7.7)$$

П’єзоефект у кварці. Цей п’єзоелектрик найбільш поширений як у природі, так у практичному застосуванні. На рис. 7.5 подано спрощене пояснення прямого п’єзоефекту в кварці. Моделлю структури кварцу є шестикутник, що деформується механічно.

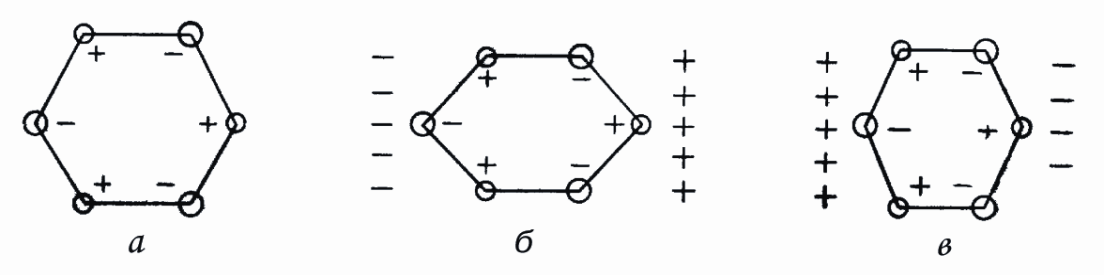


Рис. 7.5. Модель прямого п’єзоелектричного ефекту в гексагональній комірці α-кварцу:
а – деформація відсутня (поле не індукується); *б* – розтягання модельної комірки у горизонтальному напрямі (індукується електричне поле); *в* – стискання комірки у горизонтальному напрямі (полярність п’єзоелектричного ефекту змінюється)

У кварці діелектрична проникність дорівнює $\varepsilon \approx 4$. Поздовжня компонента п’єзомодуля кварцу d_{11} = 2,3 пКл/Н, поперечна компонента d_{12} = 2,3 пКл/Н, а зсувна компонента п’єзомодуля d_{14} = 0,7 пКл/Н. Коефіцієнт електромеханічного зв’язку кварцу $k \approx 0{,}14$, швидкість поширення поверхневих акустичних хвиль $\upsilon_{ПАХ} \approx 3200$ м/с.

Для забезпечення температурної і тимчасової стабільності робочих пластин, призначених для виготовлення кварцових резонаторів, їх вирізують у спеціальній орієнтації з високою точністю. Умовилися вісь *X* вибирати за напрямом ребра шестигранного перетину кристала (рис. 7.6, *б*). У цій орієнтації кварц виявляє

поздовжній п’єзоефект (із п’єзомодулем d_{11}), поперечний п’єзоефект (п’єзомодуль d_{12}) і один з трьох можливих зсувних п’єзоефектів (п’єзомодуль d_{14}).

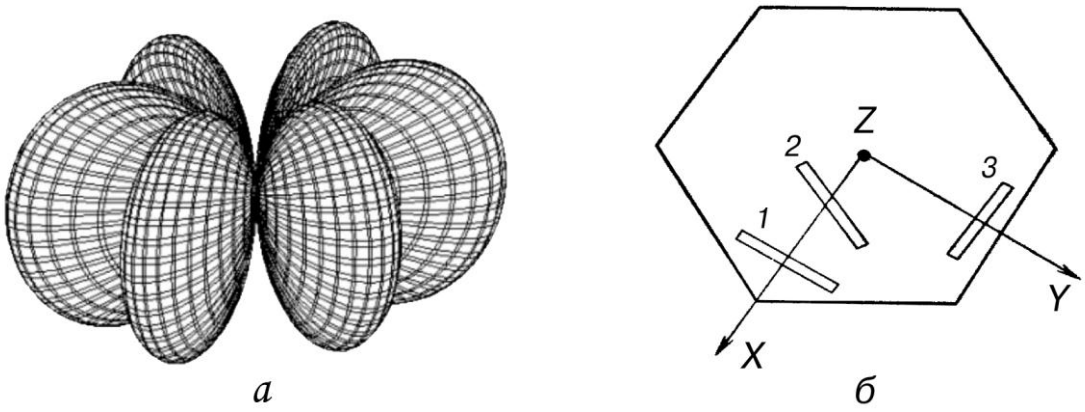


Рис. 7.6. П’єзоелектричний ефект у α-кварці: *а* – просторовий розподіл поздовжнього п’єзомодуля; *б* – різні зрізи у *Z* - перерізі кристала кварцу: *1 – X* – зріз*; 2* – термостабільний зріз 18°*X; 3 – Y* – зріз

Вісь *Y* вибирають перпендикулярною до грані структурного шестикутника. У цьому разі пластинки *Y*-зрізу можуть забезпечувати тільки зсувні коливання за рахунок п’єзомодулів d_{25} і d_{26}. Вісь третього порядку в тригональних кристалах кварцу позначають через *Z*. Пластинки, вирізані перпендикулярно до цієї осі (*Z*-зрізи), п’єзоефекту не мають – у матриці п’єзокоефіцієнтів кварцу (наведеній вище) усі компоненти п’єзомодуля в останньому рядку дорівнюють нулеві.

Просторовий розподіл п’єзоактивності кварцу показано на рис. 7.6, *а* на прикладі поздовжнього модуля d_{11}. Видно, що саме пластинки *X*-зрізу кварцу мають максимальний коефіцієнт електромеханічного зв’язку відповідно до п’єзомодуля d_{11}. Однак, для підвищення термостабільності п’єзоелементів пластинки кварцу вирізують під кутом 5° до осі *X:* цей зріз позначають як 5°*X,* рис. 3.1.3, *б*, зріз *2* . У спеціальних цілях застосовують також зріз 18°*X* та ін. Найбільше термостабільним є *AT*-зріз кварцу, коли пластинки вирізують уздовж осі *X* під кутом 35° до осі *Z*. Останнім часом набув поширення інший подвійно повернений *ST*-зріз.

7.3. Обернений п’єзоелектричний ефект

Електричне напруження, прикладене до будь-якого діелектрика, спричиняє його деформацію, оскільки в процесі електричної поляризації зміщуються заряджені частинки. За цим механізмом у всіх діелектриках спостерігається *квадратичний* електромеханічний ефект, або *електрострикція*, яка зазвичай дуже мала. Але в деяких твердих діелектриках, зокрема в кристалах, що мають нецентросиметричну структуру, спостерігається значно більший *лінійний* електромеханічний ефект, який являє собою *обернений п’єзоефект*:

$$x_i = d_{ni}E_n\,, \qquad (7.8)$$

де i = 1, 2, ..., 6 і n = 1, 2, 3 відповідно до *матричних* позначень.

У рівняння (7.8) входить такий самий п’єзомодуль, що й у разі прямого п’єзоефекту (рівняння (7.2)) і з такими компонентами, які були показані на рис. 7.4, *б*. Рівняння (7.8), що характеризує обернений п’єзоефект для «механічно вільного» (x = 0) й незамкненого («електрично вільного», D = 0) кристала являє собою тільки один з можливих описів лінійної електромеханічної взаємодії в нецентросиметричних кристалах і текстурах. З урахуванням різних граничних умов обернений п’єзоефект можна описати чотирма рівняннями:

$$x_i = d_{mi}E_m\,; \qquad X_j = e_{nj}E_n\,;$$

$$x_i = g_{mi}P_m\,; \qquad X_j = h_{mj}P_m\,, \qquad (7.9)$$

де d_{mi}, g_{mi}, e_{nj} і h_{mj} – п’єзокоефіцієнти, використовувані у виразі (7.4) для опису прямого п’єзоефекту.

Вираження п’єзоелектричного ефекту чотирма різними коефіцієнтами виправдано різними прикладами технічного застосування п’єзоелектриків. Наприклад, вибираючи п’єзоелектрики для *випромінювачів ультразвуку,* які зазвичай використовують в ехолотах та гідролокаторах (у домашній техніці – у пральних машинах), потрібно генерувати великі механічні деформації під впливом електричної напруги. Для оцінювання ефективності різних п’єзоелектричних матеріалів їх треба порівнювати за величиною п’єзомодуля d (відповідно до рівняння $x = dE$).

Як *приймачі ультразвуку* також застосовують п’єзоелементи, але вимоги до них інші: потрібно використовувати прямий п’єзоефект, за якого була б максимальна електрична напруга від механічно затисненого п’єзоелектрика – «датчика зусиль», тобто оціночним є коефіцієнт g. Отже, тут кращі п’єзоелектрики ті, що мають високий коефіцієнт $g = d/\varepsilon_0\varepsilon$. В інших випадках, наприклад для

оцінювання ефективності роботи п’єзоелектричних *адаптерів*, важливими будуть коефіцієнти *h* і *e*.

Наведені вище рівняння п’єзоефекту (як прямого, так і оберненого) характеризують різні зв’язки між механічними параметрами *X* та *x* і електричними параметрами *P* і *E*. Тому ці рівняння можна подати у вигляді діаграми – «п’єзоелектричного квадрата» (рис. 7.5), по кутах якого розміщено параметри *x, X, P* і *E*.

У лівих вершинах квадрата показано *механічне* напруження та деформацію, а їх *лінійний зв’язок*, зображений прямою лінією, символічно характеризує різне подання *закону Гука*: $x = sX$ або $X = cx$.

Праві вершини зображеного на рис. 7.5 «квадрата» характеризують *електричне* поле *E* й поляризованість *P*, а з’єднувальна лінія, відповідно, тільки *електричну взаємодію*: $P = \varepsilon_0 \chi E$, $E = (\varepsilon_0 \chi)^{-1} P$.

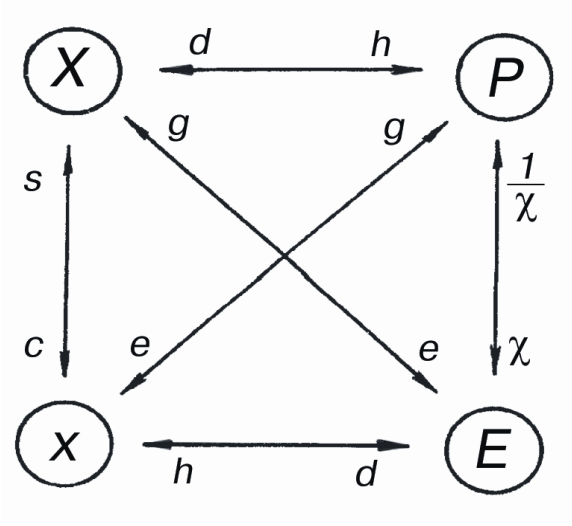


Рис. 7.7. Схема, що пояснює зв’язок різних описів п’єзоефекту залежно від електричних і механічних граничних умов

Горизонтальні лінії діаграми (рис. 7.7), а також діагоналі квадрата характеризують усі *лінійні рівняння прямого і оберненого п’єзоефектів*. Біля прямих ліній цих зв’язків зображено п’єзокоефіцієнти. П’єзокоефіцієнт, що біля стрілки на лінії зв’язку, має бути помножений на найближчий до нього параметр. Наприклад, верхній лінії п’єзоелектричного квадрата відповідають рівняння п’єзоефекту $P = dE$ та $X = hP$, а нижній лінії – рівняння $x = dE$ та $E = hx$.

Вже було відмічено, що тільки у 20 класів кристалів (з 32 класів) – може спостерігатися п’єзоелектрика. Усі ці класи – *нецентросиметричні*, вони перелікуються в табл. 7.2.

Таблиця 7.2.

Кількість компонент основних «матеріальних» тензорів у п’єзоелектричних класах кристалів

Симетрія Кристала	КРИСТАЛОГРАФІЧНА СИСТЕМА (сингонія)	ЧИСЛО НЕНУЛЬОВИХ КОМПОНЕНТІВ ТЕНЗОРА ε_{ij}	ЧИСЛО НЕЗАЛЕЖНИХ КОМПОНЕНТ ТЕНЗОРА ε_{ij}	ЧИСЛО НЕНУЛЬОВИХ ПРУЖНИХ МОДУЛІВ c_{mn}	ЧИСЛО НЕ-ЗАЛЕЖНИХ ПРУЖНИХ МОДУЛІВ c_{mn}	ЧИСЛО НЕНУЛЬОВИХ КОМПОНЕНТІВ ТЕНЗОРА d_{in}	ЧИСЛО НЕЗАЛЕЖНИХ КОМПОНЕНТ ТЕНЗОРА d_{in}
1	ТРИКЛИННА	9	6	36	21	18	18
2 m	МОНОКЛІННА	5 5	4 4	20 20	13 13	8 10	8 10
222 $mm2$	РОМБІЧНА	3 3	3 3	12 12	9 9	3 5	3 5
4 422 $\bar{4}$ $4mm$ $\bar{4}2m$	ТЕТРАГОНАЛЬНА	3 3 3 3 3	2 2 2 2 2	16 12 16 12 12	7 6 7 6 6	7 2 7 5 3	4 1 4 3 2
3 32 $3m$	ТРИГОНАЛЬНА (РОМБОЕДРИЧНА)	3 3 3	2 2 2	24 18 18	7 6 6	13 5 8	6 2 4
$\bar{6}$ $\bar{6}$ 622 $6mm$ $\bar{6}m2$	ГЕКСАГОНАЛЬНА	3 3 3 3 3	2 2 2 2 2	12 12 12 12 12	5 5 5 5 5	7 6 2 5 3	4 2 1 3 1
23 $\bar{4}3m$	КУБІЧНА	3 3	1 1	12 12	3 3	3 3	1 1
$\infty \cdot m$	П’ЄЗОКЕРАМІЧНА ТЕКСТУРА	3	2	16	7	5	3

Умовні позначення цих класів подано за міжнародною класифікацією (зокрема основні елементи симетрії, що породжують інші, властиві для цього класу). Указано кількість відмінних від нуля компонент тензорів пружної жорсткості (або піддатливості) усіх класів, а також кількість ненульових компонент тензорів п’єзокоефіцієнтів.

Видно, що з підвищенням симетрії кристалів кількість незалежних компонент тензорів стає меншою. Кількість ненульових компонент п’єзомодулів

знижується до 2 або 3 останніх з наведених у табл. 7.2 класів п’єзоелектричних кристалів, причому з них *незалежною* виявляється тільки одна компонента. Такі п’єзоелектрики – найлегші об’єкти для дослідження.

Матриця пружних постійних c_{ij} й обернена їй матриця пружних піддатливостей s_{ij} симетрична відносно діагональних компонент таблиці з 6 × 6 елементів, і тому в загальному випадку кількість незалежних компонент у ній дорівнює 21, що характерно для триклинних кристалів.

Збільшення кількості елементів симетрії в кристалі зумовлює зростання нульових компонент матриці та зменшення кількості її незалежних компонент, і для найбільш симетричних кубічних кристалів у матриці постійних коефіцієнтів пружності нараховується лише три незалежні компоненти з 12 ненульових.

Наприклад, наявність простої осі четвертого порядку, розміщеної паралельно осі x_3, приводить до таких співвідношень:

$$c_{11} = c_{22},\ c_{13} = c_{23},\ c_{44} = c_{55},\ c_{16} = -c_{26},$$

$$c_{14} = c_{15} = c_{24} = c_{25} = c_{34} = c_{35} = c_{36} = c_{45} = c_{46} = c_{56} = 0.$$

Отже, для кристалів точкових груп 4, і $\bar{4}$ маємо сім незалежних постійних пружності (за 16 ненульових та 20 нульових компонент): c_{11}, c_{33}, c_{12}, c_{13}, c_{44}, c_{66} і c_{16}. Що стосується *центросиметричних* кристалів (цих класів симетрії в табл. 7.2 не наведено), то в них усі 18 компонент п’єзокоефіцієнтів дорівнюють нулеві, тобто в них лінійного електромеханічного ефекту – п’єзоефекту – немає, але виявляється квадратичний ефект – електрострикція.

Поляризована п’єзоелектрична кераміка, широко використовувана в сучасній техніці, – це *текстура*, яка характеризується віссю симетрії нескінченного порядку (∞) та площиною симетрії m, що проходить через цю вісь. Полярна вісь симетрії ∞ порядку спрямована в кераміці вздовж напряму електричного поля, яке було прикладено ззовні в разі штучної «поляризації» кераміки. Позначення поляризованої текстури $\infty \cdot m$ відповідає позначенню полярного вектора й узгоджується із «симетрією конуса» (див. рис. 1.1.3). Після вимикання «поля поляризації» така структура довгостроково зберігається і має такий набір пружних параметрів та п’єзокоефіцієнтів, який відповідає тетрагональним кристалам класу 4mm (табл. 7.2).

Неполяризована *ізотропна сегнетоелектрична кераміка* після синтезу зазвичай має «*симетрію кулі*» (максимально можлива висока симетрія у твердій речовині). Ця «симетрія кулі» перетворюється в нецентросиметричну текстуру $\infty \cdot m$ (із «симетрією конуса») за допомогою «електричної поляризації». У процесі цієї технології, застосованої в сильному електричному полі за

підвищеної температури, сегнетоелектричні домени, що спочатку були орієнтовані в кераміці хаотично, потім переорієнтуються приблизно уздовж прикладеного електричного поля, формуючи стійку *уніполярну текстуру доменів*.

П'єзоелектричний внесок у діелектричну проникність $\varepsilon_{ем}$. Індукована електричним полем E поляризація P характеризується індукцією: $D = \varepsilon_0\varepsilon E = \varepsilon_0 E + P$, де ε_0 – електрична стала (у системі СІ), і ε – діелектрична проникність. Як показано на рис. 7.8, у п'єзоелектрику, що вільно деформується, необхідно враховувати п'єзоефект: $P = -ex$, де e – п'єзомодуль; x – механічна деформація:

$$D = \varepsilon_0\varepsilon E + ex. \qquad (7.10)$$

Таким же п'єзомодулем e характеризується і *електропружний внесок* у механічне напруження X: до закону Гука, поданому у вигляді $X = cx$ (c – стала пружності), додається *обернений п'єзоефект* $X = -eE$ у такий спосіб:

$$X = cx - eE. \qquad (7.11)$$

Умовою вільної деформації п'єзоелектрика в електричному полі є відсутність у ньому механічних деформацій ($X = 0$), внаслідок чого з рівняння (7.11) випливає:

$$x = eE/c.$$

Підставивши цей вираз в рівняння (7.10), отримаємо:

$$D = \varepsilon_0\varepsilon E + \left(e^2/c\right)E = \left(\varepsilon_0\varepsilon + e^2/c\right)E. \qquad (7.12)$$

Як видно з виразу (7.12) і рис. 7.6, п'єзоелектрична реакція якби підвищує електричну індукцію. У закріпленому (затиснутому) кристалі, у якому п'єзодеформації неможливі ($x = 0$), поле E_1 індукує $D_1 = \varepsilon_0\varepsilon^x E$. У вільному кристалі ($X = 0$) у такому же полі E_1 індукція більша – вона становить $D_2 = \varepsilon_0\varepsilon^X E$.

П'єзореакція виглядає додатковим механізмом електричної поляризації, тому що імітує відповідний внесок у діелектричну проникність. Якщо п'єзоелектрик є механічно затиснутим, то $\varepsilon = \varepsilon^x$, а якщо він вільний, то $\varepsilon = \varepsilon^X$. З рівняння (7.12) випливає співвідношення між ε^x і ε^X:

$$\varepsilon^X = \varepsilon^x + e^2/\varepsilon_0. \qquad (7.13)$$

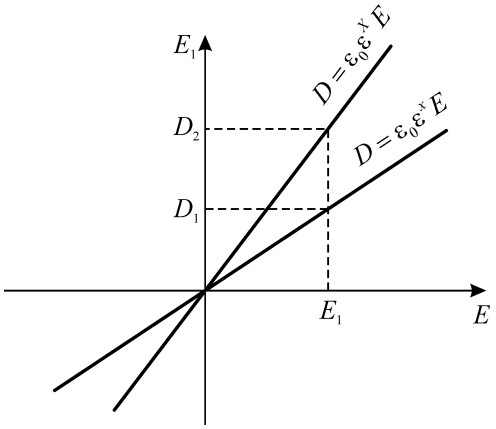
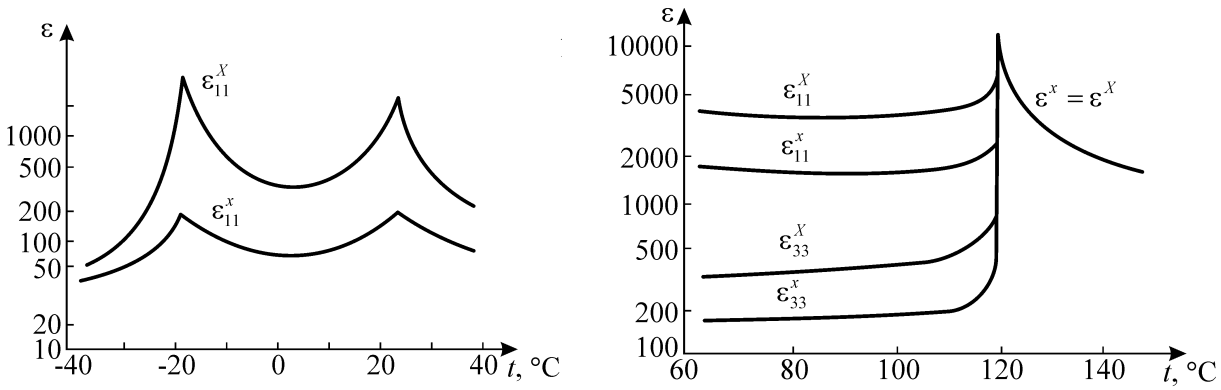


Рис. 7.8. Електрична індукція D залежно від поля E для вільного ($X = 0$) і затиснутого ($x = 0$) п'єзоелектриків

На *низькій частоті* вимірюють ε^X, оскільки п'єзореакція у зразку встигає вільно ($X = 0$) встановлюватися і робить свій внесок у діелектричну проникність. На *надвисокій частоті*, набагато вищій від частоти п'єзорезонансів, коли через власну механічну інерцію досліджуваного зразка його п'єзодеформація в зовнішньому полі неможлива ($x = 0$), визначають ε^x. Порівняння діелектричних проникностей вільних і затиснутих п'єзоактивних кристалів показано на рис. 7.9, *а, б* – на прикладі найбільш відомих і добре вивчених сегнетоелектриків.



а *б*

Рис. 7.9. Температурна залежність діелектричної проникності вільних (за частоти 10^3 Гц) і затиснутих (за частоти 10^{10} Гц) кристалів: *а* – сегнетової солі; *б* – титанату барію

У кристалах сегнетової солі п'єзоефект спостерігається у всьому дослідженому інтервалі температур. Усюди в інтервалі досліджень $\varepsilon_{11}^X > \varepsilon_{11}^x$. В околі сегнетоелектричних точок Кюрі ефект впливу п'єзозатиску особливо великий: $\varepsilon^X/\varepsilon^x \approx 50$. У титанаті барію вище від точки Кюрі в кубічній (центросиметричній) фазі $\varepsilon^X = \varepsilon^x = \varepsilon$, оскільки п'єзоефекту немає. Нижче від точки Кюрі $T_К = 120$ °С в однодоменному (поляризованому) кристалі $BaTiO_3$

$\varepsilon_{11}^X > \varepsilon_{11}^x$ і $\varepsilon_{33}^X > \varepsilon_{33}^x$, причому поблизу кімнатних температур їх відношення дорівнює приблизно 2. Для поляризованої сегнетоп'єзокераміки це відношення $\varepsilon^X/\varepsilon^x < 2$.

Коефіцієнт електромеханічного зв'язку. П'єзоелектрик представляє собою перетворювач енергії: під час прямого ефекту механічна (пружна) енергія перетворюється в електричну, а під час оберненого ефекту електрична енергія – в механічну. Тому пружні та електричні властивості п'єзоелектриків необхідно розглядати нерозривно, оскільки будь-яка зміна в його електричному стані призводить до зміни механічного стану, і навпаки. Взаємозв'язок електричних і механічних властивостей нецентросиметричних кристалів і текстур, що демонструють п'єзоефект, характеризується ***коефіцієнтом електромеханічного зв'язку*** $К_{зв}$. Це один з найбільш важливих параметрів не тільки п'єзоелектричних матеріалів, але і п'єзоелектричних приладів і пристроїв.

Квадрат коефіцієнта електромеханічного зв'язку показує, яка частина підведеної до п'єзоелектрики енергії $W_{під}$ перетвориться в енергію іншого виду $W_{перетв}$:

$$К^2_{зв} = W_{перетв}/W_{під}$$

Визначення $К_{зв}$ нагадує визначення коефіцієнта корисної дії ККД, однак втрати енергії в цьому виразі не враховуються: електричною провідністю, механічними і діелектричними втратами під час визначення $К_{зв}$ нехтують. Пружна енергія може бути визначена як квадратична форма від деформації x або від механічної напруги X – у відповідності з різними можливостями вибору параметрів, що характеризують пружний процес:

$$W_{пруж} = ½\, xX = ½\, cx^2 = ½\, sX^2,$$

де c – пружна жорсткість; s – пружна податливість (тензор, обернений до c). Відповідно, енергія електричної поляризації в електричному полі E виражається через індукцію D та діелектричну проникність ε, або через обернений до ε тензор β:

$$W_{ел} = ½\, ED = ½\, \varepsilon_0\varepsilon E^2 = ½\, (\varepsilon_0/\beta)D^2.$$

У разі *прямого п'єзоефекту* підведена до кристалу механічна енергія витрачається не тільки на пружну деформацію, призводячи не тільки до накопичення пружної енергії $W_{пруж}$, але й створенню електричної поляризації, що обумовлює накопичення електричної енергії $W_{ел}$:

$$K^2_{зв} = W_{ел}/W_{під} = W_{ел}/(W_{пруж} + W_{ел}) = ½ (d^2/\varepsilon_0\varepsilon)X^2/(½ sX^2) = d^2/(\varepsilon_0\varepsilon s). \quad (7.14)$$

У разі оберненого п'єзоефекта формула для коефіцієнта зв'язку змінюється:

$$K^2_{зв} = W_{пруж}/W_{під} = W_{пруж}/(W_{пруж} + W_{ел}) = e^2/\{\varepsilon_0 c[\varepsilon^x + e^2/(\varepsilon_0 c)]\}. \quad (7.15)$$

Тут підведена до кристалу електрична енергія витрачається не тільки на електричну поляризацію, але й на пружну деформацію п'єзоелектрика. Різниця співвідношень (7.14) і (7.16) не означає, що $K_{зв}$ для одного і того ж п'єзоелектрика розрізняється для прямого і зворотного ефектів: річ у тім, що у разі розрахунку відповідних енергій по-різному враховуються граничні умови (кристал може бути вільним або затиснутим, короткозамкненим або розімкненим).

У разі змішаних пружно-електричних процесів вклади в енергію $W_{ел}$ і $W_{пруж}$ можуть виражатися також і іншими співвідношеннями. Наприклад, для визначення $K_{зв}$ можна використовувати зміну швидкості пружних хвиль у п'єзоелектрику:

$$K^2_{зв} = 2\Delta\upsilon/\upsilon_0 + (\Delta\upsilon/\upsilon_0)^2, \quad (7.16)$$

де υ_0 - швидкість пружної хвилі без урахування п'єзоефекту; $\Delta\upsilon$ – зміна цієї швидкості, зумовлена електромеханічної зв'язком.

Чисельні значення $K_{зв}$ визначаються як п’єзоматеріалом, так і конструкцією п’єзоперетворювача. У більшості практично застосовуваних кристалів і текстур $K_{зв}$ = 0,1 – 0,5; хоча для деяких кристалів за певної орієнтації впливу і п’єзореакції $K_{зв}$ досягає величини 0,8…0,95.

Отримані співвідношення дають можливість визначити $K_{зв}$ зі співвідношення між діелектричною проникністю вільного і затиснутого кристалів

$$\varepsilon^X = \varepsilon^x + K^2_{зв}\,\varepsilon^X; \quad \varepsilon^X - \varepsilon^x/\varepsilon^x = K^2_{зв}. \quad (7.17)$$

На низькій частоті вимірюють ε^X, коли п’єзоелектрична реакція встигає встановлюватися і дає свій внесок у діелектричну проникність. На високій частоті (багато вище частоти п’єзорезонансів) визначають ε^x і за формулою (7.17) розраховують $K_{зв}$.

Залежність механічних властивостей від електричного стану п’єзоелектрика. З наведених рівнянь і з рис. 7.10 можна переконатися також, що *пружна піддатливість* разокнутого кристалу п’єзоелектрика знижується у $(1 - K^2_{св})$ разів. Дійсно, для замкненого кристала (E = 0) п'єзоелектричні

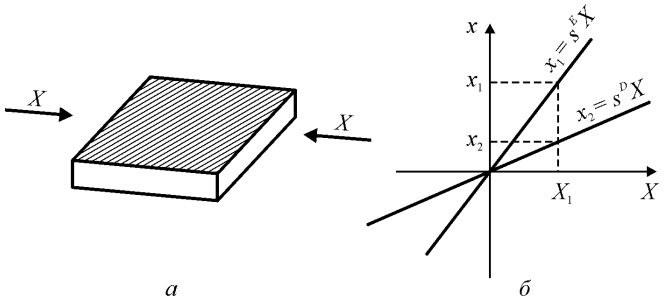
властивості не впливають на відповідну пружну податливість s^E. Але випадку розімкнутої пластини ($D = 0$) піддатливість s^D зменшується. Деформація x може бути подана у відповідності з цими позначками:

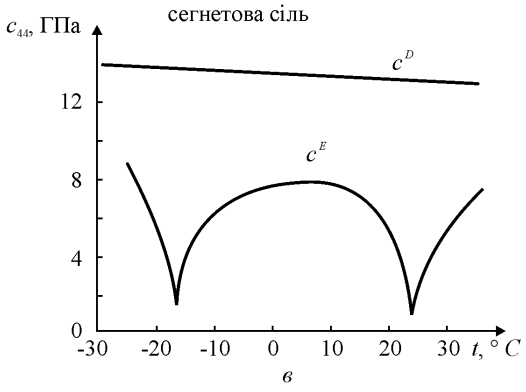
$$x = (s^E - d^2/\varepsilon_0\varepsilon)X = (s^E - K^2_{зв}\, s^E)X = s^D X;$$

$$s^D = s^E(1 - K^2_{св}).$$

З наведених співвідношень слідує ще один вираз для коефіцієнта електромеханічного зв'язку:

$$(s^E - s^D)/\, s^E = K^2_{св}. \qquad (7.18)$$





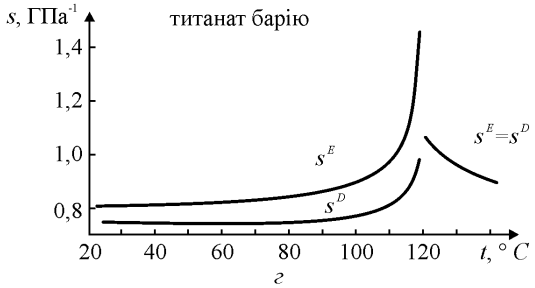


Рис. 7.10. Вплив електричних умов на пружні властивості п'єзоелектриків – електрично розімкнутого ($D = 0$) і короткозамкненого ($E = 0$): *а* – механічна дія на пластину; *б* – закон Гука; *в* – компонента пружної жорсткості сегнетової солі; *г* – компонента пружної піддатливості титанату барію

Пружна жорсткість c_{mn}, де $m, n = 1,2, \ldots 6$ (розділ 2.2) – це тензор, обернений до тензора пружної податливості s_{mn}, і тому з формули (2.10) слідує:

$$(c^D{}_{mn} - c_{mn}{}^E)/\, c^D{}_{mn} = K^2_{св}. \qquad (7.19)$$

На рис. 7.10, *в* показано різницю між жорсткістю закороченого (c^E_{14}) і розімкнутого (c^D_{14}) кристалу сегнетової солі. На цьому рисунку у всьому наведеному інтервалі температур сегнетова сіль є п'єзоелектриком. У сегнетоелектричних точках Кюрі різко змінюється пружна жорсткість c^E_{14} короткозамкненого кристала, майже на порядок відрізняючись від c^D_{14}. Очевидним є дуже сильний вплив *електричних умов* на *механічні властивості* цього п'єзоелектрика (і сегнетоелектрика).

Оскільки пружні модулі c та густина п'єзоелектрика ρ визначають швидкість пружних (звукових) хвиль

$$v_{зв} = (c/\rho)^{1/2}, \qquad (7.20)$$

то різниця в пружних модулях $\Delta c = c^D - c^E$ призводить і до розбіжності у швидкості звуку в розімкнутому і короткозамкненому кристалах. Як видно з рис. 7.8, *в*, швидкість звуку у визначеному напрямку (відповідно компоненті c_{44}) в точках Кюрі сегнетової солі знижується у кілька разів порівняно з кімнатною температурою. Справа у тому, що за рахунок п'єзоефекту жорсткість кристала значно змінюється, що відповідає рівнянню (7.20).

Під час експериментальних досліджень п'єзоелектриків спостерігається також суттєва різниця пружної піддатливості короткозамкнутого (s^E) і розімкнутого (s^D) кристалів. В якості прикладу на рис. 7.8, *г* показаний температурний хід цих параметрів для титанату барію. Вище за 120°С (сегнетоелектрична точка Кюрі) титанат барію має кубічну, центросиметричну структуру і тому він не є п'єзоелектриком, так що у цій *параелектричній* фазі $s^E = s^D$. Але нижче цієї температури $BaTiO_3$ стає тетрагональним, полярним (нецентросиметричним) і він має п'єзоефект, тому й $s^E > s^D$.

З рис. 7.10, *г* випливає також, що швидкість звукової хвилі у титанаті барію, по перше, критично зменшується в самій точці Кюрі, а по-друге, нижче точки Кюрі ця швидкість приблизно у два рази більша для короткозамкненого кристала. У параелектричній фазі, де нема п’єзоефекту, швидкість звуку не залежить від того, чи є зразок титанату барію розімкнутим, чи він є короткозамкненим.

7.4. Електрострикція

На відміну від оберненого п’єзоефекту, що характеризується *лінійною* («*непарною*») залежністю деформації від електричного поля, електрострикція являє собою квадратичний («*парний*») ефект. Знак деформації при електрострикції *не залежить від напряму електричного поля,* причому вздовж прикладеного поля у більшості твердих діелектриків спостерігається розширення діелектрика ($x > 0$). У не надто великих електричних полях величина електрострикції для нецентросиметричних діелектриків у 100…1000 разів менша від п’єзоефекту. Тільки в дуже великих електричних полях електрострикційна деформація може зрівнятися з п’єзоелектричною.

Ідеально виконані граничні умови для електрострикції такі самі, що й для п’єзоефекту. Залежно від того, чи є діелектрик електрично й механічно вільний чи затиснений, залежність x або X від E або P можна описати чотирма рівняннями. Розглянемо лише електрострикцію для *механічно вільних* діелектриків. Тоді для $E = 0$ і $D = 0$ відповідно маємо:

$$x_{mn} = Q_{mnkl}P_kP_l + Q'_{mnklgh}P_kP_lP_gP_h + \ldots;$$

$$x_{mn} = R_{mnkl}E_kE_l + R'_{mnklgh}E_kE_lE_gE_h + \ldots. \qquad (7.21)$$

У рівняннях (7.21), звичайно, досить враховувати тільки перші члени рядів, квадратичні за ступенями поляризованості або електричного поля. Лише в особливому випадку *гігантської електрострикції* в сегнетоелектриках з розмитим ФП у розкладаннях (7.21) у ряд доводиться утримувати два або навіть три члени ряду: $x(E) = RE^2 + R'E^4 + R''E^6$.

Коефіцієнти електрострикції Q_{mnkl} і R_{mnkl} ($m, n, k, l = 1, 2, 3$) являють собою *тензори четвертого рангу*. Унаслідок симетричності тензора деформацій ці тензори мають не 81 незалежну компоненту, а «тільки» 36. На практиці для вираження електрострикції використовують *матричний запис* компонент тензора четвертого рангу Q_{ij} та R_{ij}, де $i, j = 1, 2,..., 6$.

Оскільки тензори четвертого рангу (пружна жорсткість c й пружна піддатливість s) у матричному записі симетричні, то й для низькосиметричних кристалів існує, як максимум, 21 незалежна компонента. Тензори електрострикції у граничному випадку самої низької симетрії можуть мати всі $6 \times 6 = 36$ *незалежних компонент*. Але на практиці ці складні випадки не трапляються: більшість з цих компонент зазвичай дорівнюють нулеві.

Із підвищенням симетрії діелектриків кількість ненульових компонент тензорів Q_{ij} і R_{ij} істотно зменшується, але ніколи не буває такого випадку (як у

разі п’єзоефекту для d_{ni}), щоб у нуль перетворилися ***усі*** компоненти тензорів електрострикції. Навіть для найвищої симетрії, тобто для ізотропного середовища, залишаються дві компоненти: Q_{11} і Q_{12} (або R_{11} і R_{12}), що характеризують відповідно *поздовжнє розширення* і *поперечне стискання* діелектрика в електричному полі. Саме цей випадок найчастіше використовують на практиці, оскільки гігантську електрострикцію на практиці застосовують у неполяризованій сегнетоелектричній кераміці.

Тензор електрострикції Q_{ij} більше відповідає «істинній» електрострикції, оскільки його компоненти незначно відрізняються для різних твердих тіл і слабко залежать від зміни зовнішніх умов. Навіть у сегнетоелектриках компоненти тензора Q_{ij} мало змінюються зі зміною температури та частоти і майже не залежать від полів. Тому далі вважається, що саме Q_{ij} характеризує *фундаментальний електромеханічний зв’язок* атомів, іонів або молекул у тій чи іншій структурі діелектрика. Навпаки, компоненти тензора R_{ij} дуже залежать від діелектричної проникності, а отже, залежать і від температури, від частоти та від прикладеного поля, – усі ці умови істотно впливають на значення діелектричної проникності.

Таким чином, електромеханічний зв’язок у твердих тілах, тобто їх механічна реакція на електричний вплив, виявляється у двох основних ефектах – *електрострикції* та *п’єзоелектриці*. У цьому навчальному посібнику розглянуто тільки *однорідні* механічні деформації й *однорідні* електричні поля, однакові у всьому кристалі або текстурі. У разі неоднорідних деформацій можливі й інші електромеханічні явища, наприклад, флексоелектричний ефект, що находить застосування у рідинних кристалів.

Електрострикція *квадратична не має оберненого ефекту* і властива всім непровідникам; п’єзоефект – *лінійна й обернена властивості* тільки нецентросиметричних кристалів і текстур. Проте п’єзоелектрику можна уявити явищем, *похідним від електрострикції* (рис. 7.11).

Електричну поляризацію супроводжує механічне зміщення всіх іонів кристала (див. розділ 6…). Завдяки несиметричному потенціальному рельєфу (зумовленому короткодією сил відштовхування та далекодією сил притягання іонів) у результаті іонних зміщень деформується весь кристал, тобто відбувається *електрострикція*, формула 7.21. Зазвичай у процесі електрострикції кристал розширюється уздовж напряму прикладеного поля (*1*), а в поперечному напрямі (уздовж осі *2*) кристал стискається. Відносна деформація розтягування $\Delta l/l = x_1$ і деформація стискання x_2 описуються співвідношеннями:

$$x_1 = R_{11}E^2_1, \; x_2 = R_{12}E^2_2,$$

де $R_{11} > 0$ і $R_{12} < 0$ – коефіцієнти електрострикції. *Парна* залежність деформації від поля відповідає тому, що зі зміною знака E деформації x_1 і x_2 знака не змінюють, тобто спостерігається *квадратичний електромеханічний ефект* (електрострикція).

У випадку *лінійного електромеханічного ефекту* (оберненого п'єзоефекту) вихідна структура кристала (у полі $E = 0$) має бути нецентросиметричною, наприклад, полярною. Завдяки особливостям електронної взаємодії катіони й аніони в полярному кристалі *спонтанно* зміщені, що зумовлює мимовільну поляризованість структури.

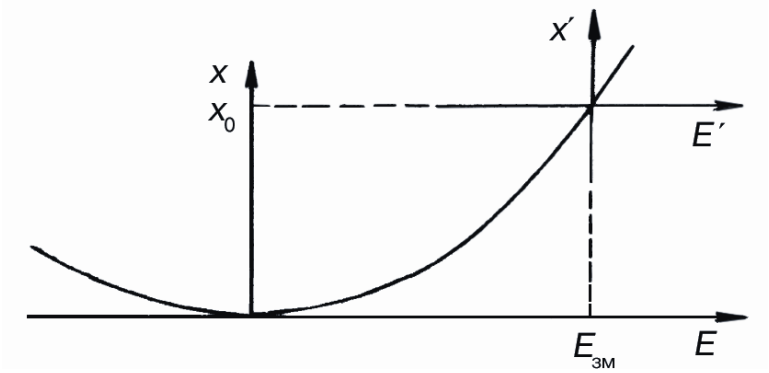


Рис. 7.11. Порівняння п'єзоелектричного ефекту й електрострикції

Внутрішній кристалічний (спонтанний) розподіл електричних зарядів можна умовно характеризувати «ефективним внутрішньо-кристалічним полем, $E_{зм}$»). Це поле велике, і тому зовнішнє електричне поле може призвести тільки до деякого збільшення взаємного спонтанного зміщення іонів, або до його зменшення, але *не змінює загального напряму внутрішньої поляризації*. На відміну від електрострикції, що виникає в електричному полі, деформація $x_1 = \Delta l/l$ залежить не тільки від величини, але й від полярності поля E, тобто електромеханічний ефект виявляється непарним. Деформація x_1 (*поздовжній* обернений п'єзоефект) і деформація x_2 (*поперечний* обернений ефект) описуються виразами

$$x_1 = d_{11}E_1\,,\;\; x_2 = d_{12}E_1\,,$$

де d_{11} і d_{12} – відповідні п'єзомодулі.

Лінійність електромеханічного ефекту зумовлено, очевидно, власною полярністю вихідного кристала. Оскільки саме *полярність кристала* зумовлює лінійний (непарний) зв'язок електричного поля з механічною деформацією кристала, розглянемо можливі причини існування або виникнення полярних властивостей кристалів і текстур.

По-перше, полярна (*спонтанно* поляризована) структура може бути наслідком власних асиметричних електронних взаємодій атомів тих чи тих кристалів. Ці взаємодії сприяють утворенню внутрішнього кристалічного поля та спонтанних електричних моментів кристалів (у результаті вони – нецентросиметричні). Якщо жорсткість зв'язків велика (тобто «ефективне внутрішньо-кристалічне поле» велике й не може переорієнтуватися зовнішнім електричним полем, то кристал належить до *піроелектриків*. Якщо зовнішнє електричне поле може змінювати орієнтацію «ефективного внутрішньо-кристалічного поля», то кристал – *сегнетоелектрик*. Усі полярні кристали (і сегнетоелектрики, і піроелектрики) – нецентросиметричні і тому всі вони є п'єзоелектриками.

По-друге, полярна структура може бути індукована в кристалах і текстурах прикладеним ззовні електричним полем. *Наведена полярна структура* в принципі не відрізняється від власної, рівноважної полярної структури. Отже, прикладаючи до діелектрика сильне електричне поле зміщення $E_{зм}$, можна зробити «полярними» як прості кубічні кристали типу NaCl, так і атомні (гомеополярні) кристали типу алмазу (C, Si, Ge) і також різні тверді аморфні речовини. Якщо ці діелектрики мають досить досконалу структуру, то наведені полярність і лінійний електромеханічний ефект зберігаються в них тільки під час дії поля $E_{зм}$. У разі високої концентрації дефектів під дією поля зміщення в раніше неполярних діелектриках створюється *поляризована текстура дефектів* і виникає *залишкова* (*електретна*) поляризація. Тому навіть після вимикання поля зміщення $E_{зм}$ у таких діелектриках як електрет може спостерігатися лінійний електромеханічний ефект.

Отже, лінійний електромеханічний ефект – характерну властивість полярних структур – можна сприймати як *лініаризовану електрострикцію*. Електричне поле зміщення, прикладене ззовні, як і внутрішнє кристалічне поле, дещо змінює первісну структуру: початок координат «вихідної» центросиметричної структури ($x = 0$, $E = 0$) внаслідок електрострикції в полі $E_{зм}$ зміщується в точку (x_0, $E_{зм}$) – нову вихідну позицію вже «полярної» структури (рис. 1.3.8). У цій області, «на крилі» квадратичної електрострикційної залежності $x'(E')$, невелике порівняно з полем $E_{зм}$ електричне поле E' призводить практично до лінійної залежності $x'(E')$ – до п'єзоелектричного ефекту

$$x' = d'E.$$

Відповідний цій моделі п'єзомодуль d' розрахований далі.

Електричне керування п'єзоефектом становить значний науково-технічний інтерес. П'єзоелектричні властивості, змінені під впливом електричного (керувального) поля, набувають застосування в електрично керованих лініях затримки, у пристроях на поверхневих акустичних хвилях (ПАХ), зокрема в конвольверах, а також для електричної перебудови частоти п'єзоелектричних фільтрів. У п'єзоелектриках, сегнетоелектриках і параелектриках механізми електричного керування п'єзоактивністю розрізняються, хоча всі вони зводяться до керування швидкістю звуку через зміну в електричному полі пружної піддатливості (пружної жорсткості).

Типову для п'єзоелектричних кристалів залежність зміни швидкості звуку від електричного зміщення показано на рис. 7.12. Кристал – ніобат літію – це п'єзоелектрик (і сегнетоелектрик) має симетрію 3*m*. Швидкість звуку υ_0 у кристалі $LiNbO_3$ *змінюється в електричному полі* всього на соті частки відсотка, що, однак, цілком достатньо для ефективного керування пристроями на поверхневих акустичних хвилях. Лінійність характеристики $\{\Delta\upsilon/\upsilon_0\}(E)$ свідчить про те, що в полярному кристалі $LiNbO_3$ існує внутрішня полярність, що й визначає його п'єзоелектричні властивості.

Ефективнішого електричного керування швидкістю звуку $\upsilon_{зв}$ можна домогтися в сегнетокераміці, яку після поляризації можна перетворити в п'єзоелектричну текстуру, (рис. 7.12, *б*). Тут внутрішнє кристалічне поле порівняння з керувальним електричним полем, яке у процесі переорієнтування сегнетоелектричних доменів істотно впливає на швидкість звуку $\upsilon_{зв.}$

Механізм змінювання швидкості звуку в електричному полі в цьому випадку складний: одночасно впливають і ефект *підвищення пружності* п'єзоелектрика внаслідок доменної орієнтації, і *електрострикційний внесок*, який спричиняє збільшення внутрішніх напружень між кристалітами кераміки, і *зміна діелектричної проникності* сегнетоелектричної п'єзокераміки в керувальному електричному полі. Прагнення сегнетоелектричних доменів зберегти отриману в прикладеному полі орієнтацію призводить до гістерезису (післядії) у характеристиці керування, що вкрай небажано для практичних пристроїв.

У прикладах електричного керування п'єзоефектом, поданих на рис. 7.12, *а*, *б*, аналізується зміна *п'єзоелектричних властивостей* матеріалів в електричному керувальномі полі: у першому випадку – для нецентросиметричного кристала, у другому – для нецентросиметричної текстури. Однак п'єзоефект може бути індукований електричним полем у неполярному (центросиметричному) діелектрику. Залежність поперечного п'єзомодуля d_{31} від електричного поля

зміщення показано на рис. 7.12, *в* для трьох різних центросиметричних діелектриків. У той час, коли немає електричного поля, п'єзоефект у таких структурах не можливий. Але, як видно з рис. 7.12, *в, г*, п'єзоефект у діелектриках може бути ***електроіндукованим***, а не тільки електрокерованим, як показано на рис. 7.12, *а, б*.

Електричне поле внаслідок електрострикції перетворює структуру *будь-якого* ізотропного діелектрика в нецентросиметричну, індукуючи в ньому електромеханічний зв'язок – п'єзоактивність. У діелектриках з малою діелектричною проникністю ε цей ефект настільки незначний, що його важко навіть виявити (через дуже малу електрострикцію).

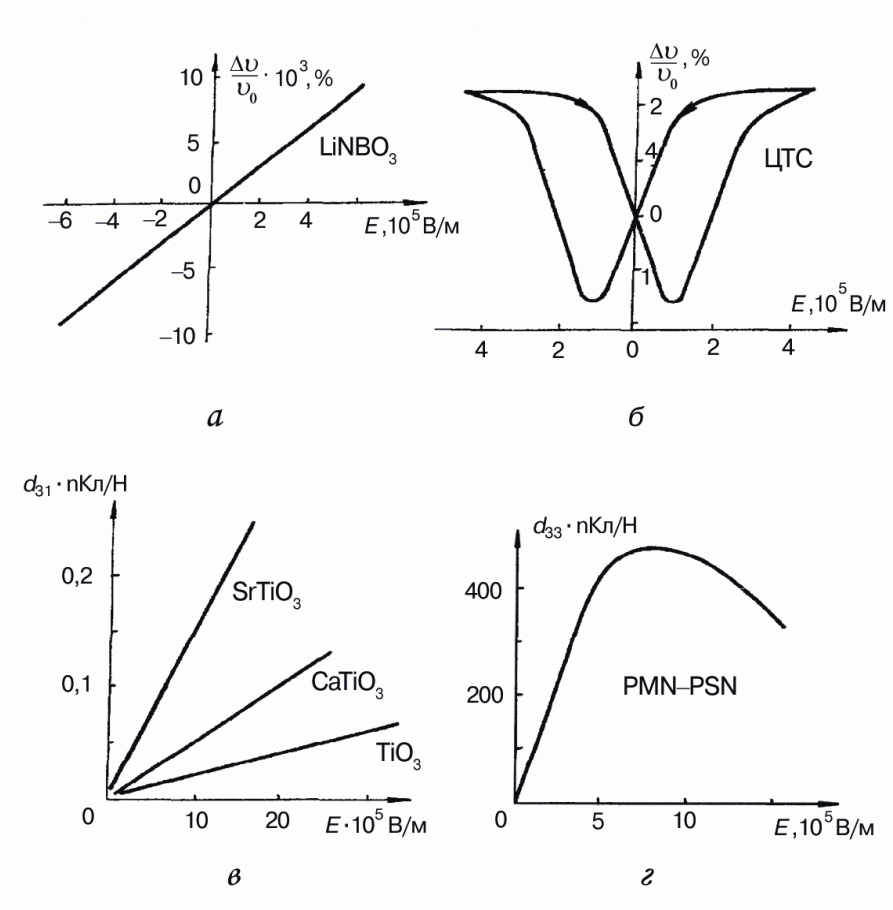


Рис. 7.12. Електроіндукований п'єзоелектричний ефект: *а* – кристал ніобату літію, застосовуваний у керованих лініях затримки; *б* – кераміка ЦТС, що не піддавалася процесові термічної поляризації; *в* – параелектрична кераміка з підвищеною діелектричною проникністю; *г* – спеціальна електрострикційна кераміка (з розмитим ФП)

У діелектриках з підвищеним значенням ε електроіндукований п'єзоефект вже помітніший, хоча наведений зовнішнім полем п'єзомодуль порівняно невеликий. Характеристики для керамік оксиду титану (рутилу) зі значенням ε ~ 100, титанату кальцію $CaTiO_3$ з ε ~ 150 і титанату стронцію $SrTiO_3$, у якому ε ~ 300, показано на рис. 7.12, *в*.

Електроіндукований п’єзоефект не тільки дозволяє пояснити мікроскопічну природу електромеханічного зв’язку, але й знаходить технічне застосування (в актюаторах, п’єзорезонаторах і фільтрах з електрично перенастроюваною частотою резонансу та керованою смугою пропускання).

Для електричного керування п’єзовластивостями використовують такі фізичні ефекти:

1. Зміна швидкості звуку в класичних п’єзоелектриках (кварц, лангасит, дигідрофосфат калію, ніобіт літію, силікосиленіт) за допомогою електричного *керування коефіцієнтами пружності* (модулем Юнга) кристала. Через жорстку власну поляризованість у звичайних п’єзоелектриків цей ефект невеликий і дозволяє, наприклад, змінювати частоту п’єзорезонатора на декілька сотих часток відсотка (рис. 7.12, *а*). Проте завдяки високій добротності таких п’єзоелектриків, як кварц або ніобат літію, цей ефект керування частотою набуває технічного застосування.

2. Зміна електричним полем поляризації сегнетокераміки шляхом впливу на доменну орієнтацію. Керуюче поле змінює як *швидкість*, так і *загасання* звуку, що спричиняє електричну перебудову частоти п’єзорезонаторів з кераміки на десяті частки відсотка (рис. 7.12, *б*). Однак електричне керування п’єзоефектом у сегнетоп’єзокераміці вирізняється гістерезисом і порівняно низькою швидкодією, зумовленою інерційністю доменних переорієнтацій. Одночасно зі зміною швидкості звуку істотно змінюється в електричному полі і його загасання.

3. Індукування електричним полем п’єзоефекту в неполярному діелектрику. Як відомо, зовнішнє поле перетворює структуру будь-якого діелектрика у нецентросиметричну структуру, викликаючи п’єзоактивність. Впливаючи на швидкість звуку, електричне поле може змінювати частоту «п’єзорезонатора» з електроіндукованим п’єзоефектом. Електрострикція звичайних діелектриків невелика, але для діелектриків типу рутилу або титанату кальцію можлива електрична перебудова на десяті частки відсотка.

4. Електроіндукований п’єзоефект у *параелектриках* – це частковий, але важливий випадок наведеного електричним полем п’єзоефекту. У параелектриках електричне керування частотою п’єзорезонаторів досягає декількох відсотків, що на два порядки перевищуючи частотну перебудову резонаторів, виготовлених із класичних п’єзоелектричних кристалів і на порядок перевершує частотну перебудову резонаторів, виготовлених із сегнетоп’єзокераміки. Електричне керування п’єзовластивостями параелектриків, на відміну від сегнетоелектриків, відрізняється відсутністю

гістерезису і високою швидкодією (оскільки процес електрокерування не пов'язаний з доменними переорієнтаціями). З тієї ж причини й добротність параелектричних резонаторів достатньо велика, оскільки у радіочастотному діапазоні в них не буває ні дисперсії діелектричної проникності, ні помітних акустичних втрат (які в сегнетоелектриках зумовлені рухом доменних стінок).

П'єзоефект у параелектриках спричиняється лінеарізованою електрострикцією (рис. 7.11 та 7.12, *в*) Деформацію як парну функцію поляризації можна подати швидкозбіжним рядом:

$$x = Q\,P^2 + Q'P^4 + \ldots$$

У порівняно невеликих електричних полях досить обмежитися першим членом цього ряду. Поляризація містить дві складові: першу ($P_к$), індуковану керуючим електричним полем, що призводить до п'єзоактивної нецентросиметричної структури, і другу складову ($P_{\sim}$), індуковану полем $E_{\sim}$, що збуджує п'єзорезонанс:

$$x = Q(P_к + P_{\sim})^2 = QP_к^2 + 2QP_кP_{\sim} + QP_{\sim}^2. \qquad (7.22)$$

Якщо не враховувати параметричних взаємодій, тобто припустити, що $P_к >> P_{\sim}$, останнім членом у наведеному виразі можна знехтувати. Крім того, можна вважати, що поляризація $P_{\sim}$, що збуджує п'єзорезонанс, є *швидкозмінною* порівняно з $P_к$ (частота зміни $P_{\sim}$ зазвичай набагато вища від частоти керуючого поля). У цьому разі деформацію параелектрика, зумовлену $P_к$, можна вважати постійною ($x = QP_к^2$). Таким чином, електрострикція у змінному полі лінеаризується і її можна подати як п'єзоефект:

$$x = 2QP_кP_{\sim} = d\cdot E_{\sim}, \qquad (7.23)$$

де d відіграє роль п'єзомодуля, спричиненого електрострикцією Q. Виражаючи поляризацію через напруженість електричного поля, з урахуванням того, що в параелектриках $\varepsilon > 1$, маємо

$$P_к = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)E_к \approx \varepsilon_0\varepsilon E_к;$$

$$P_{\sim} = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)E_{\sim} \approx \varepsilon_0\varepsilon\cdot E_{\sim};$$

$$x_{\sim} = dE_{\sim} \approx 2Q\,\varepsilon_0^2\varepsilon^2 E_к E_{\sim}.$$

Позначаючи надалі поле, що індукує п'єзоефект, через $E_к = E$, для п'єзомодуля маємо

$$d = 2Q\varepsilon_0^2\varepsilon^2 E. \qquad (7.24)$$

Резонансну частоту п'єзорезонатора $f_р$ визначають його розмірами і швидкістю поширення пружних хвиль у матеріалі: акустичний резонанс виникає саме тоді, коли геометричні розміри резонатора кратні половині

довжини пружної хвилі. Електрична зміна частоти п'єзорезонатора Δf відбувається завдяки тому, що швидкість пружних хвиль υ_0 змінюється в керуючому полі на деяку величину $\Delta\upsilon$ (електрострикційним змінюванням розмірів п'єзорезонаторів можна знехтувати, оскільки відносна зміна розмірів параелектрика в електричному полі не перевищує 10^{-4}). Отже, електричну перебудову частоти резонатора зумовлено відносною зміною швидкості звуку:

$$\Delta f / f = \Delta\upsilon/\upsilon.$$

Разом із п'єзоактивністю в параелектрику в керуючому електричному полі з'являється й електромеханічний зв'язок. Коефіцієнт зв'язку визначають змінюванням швидкості пружних хвиль в електричному полі:

$$К_{ем} = 2\Delta\upsilon/\upsilon_0 + (\Delta\upsilon/\upsilon_0)^2.$$

Цей параметр можна виразити через п'єзомодуль d, щільність ρ, швидкість звуку υ та діелектричну проникність ε:

$$К_{ем}^{\,2} = d^2(\upsilon + \Delta\upsilon)^2\rho/\varepsilon_0\varepsilon.$$

Параметри цього рівняння залежать від напруженості керуючого поля. Виражаючи параметри наведених вище рівнянь через електричне поле з урахуванням *нелінійної залежності діелектричної проникності* (розділ…..)

$$\varepsilon(E) \approx \varepsilon(T)[1 + 3\beta\varepsilon_0^{\,3}\varepsilon^3(T)E^2]^{-3},$$

отримаємо

$$К_{ем}^{\,2} = AE^2/[1 + (3\beta\varepsilon_0^{\,3} - A)E],$$

де $A = 4\rho\upsilon_0^{\,2}Q^2\varepsilon_0^{\,3}\varepsilon^3$, β – коефіцієнт біля четвертій степені поляризації в розкладанні Ландау. Це рівняння пояснює експериментальні дані про залежність $К_{ем}(E)$ як для «м'якого», так і для «жорсткого» параелектрика.

Відзначимо, що $К_{ем}^{\,2} \sim \varepsilon^3$, отже, найбільш ефективне керування п'єзоефектом можна очікувати в параелектриках з великою діелектричною проникністю ε. (Зауважимо, що діелектрична нелінійність N, обумовлена формулою $N = \varepsilon^{-1}\partial\varepsilon/\partial T$, цих матеріалів також пропорційна ε^3). Важливо також те, що $К_{ем} \sim Q$, тобто для електроакустичних пристроїв перспективні матеріали з високою електрострикцією.

У випадку керування частотою п'єзорезонаторів варто враховувати, що електромеханічний зв'язок залежить не тільки від властивостей параелектрика, але й від геометричної конструкції п'єзоелемента. Характеристики керування частотою п'єзорезонатора істотно розрізняються для різних параелектриків: частота резонансу «м'яких» параелектриків підвищується з ростом поля і ця

частота «жорстких» параелектриків у разі невеликого поля знижується. Річ у тім, що до зміни швидкості звуку в електричному керуючому полі призводять два основні механізми: лінеаризація електрострикції, що підвищує швидкість звуку і частоту п'єзорезонатора, та індукування в параелектрику острівців полярної фази, що знижують швидкість звуку внаслідок його розсіювання.

Електроіндукований п'єзоефект, крім електричної перебудови частоти п'єзоелектричних фільтрів і конвольверів, можна застосовувати й у параметричних пристроях. Оскільки електромеханічний зв'язок залежить від діелектричної проникності ($К_{ем} \sim \varepsilon^{3/2}$), то для параметричних пристроїв найбільш перспективні діелектрики з $\varepsilon \approx 10^4$ (тобто параелектрики поблизу фазового переходу і сегнетоелектрики з розмитим фазовим переходом). У разі однакових амплітуд і частот електричних сигналів $E_к$ й $E_{\sim}$, що впливають на перетворювач, за рахунок діелектричної й акустичної ***нелінійностей*** в параелектриках можна одержувати також модуляцію, детектування, посилення та інші види перетворення сигналів.

Саме тому для сегнетоелектриків, у яких діелектрична проникність ε може перевищувати 10^4 (вона в тисячі разів більша за ε звичайних діелектриків), електрострикційна деформація може досягати таких самих значень, що й п'єзоелектрична деформація, тобто вона стає гігантською *за коефіцієнтами* R_{ij} (але не за коефіцієнтами Q_{ij}). Гігантську електрострикцію використовують для безгістерезисного керування мікропереміщеннями (у так званих «актюаторах»), а також вона дає змогу ефективно керувати електроіндукованим п'єзоефектом.

7.5. Піроелектрики і електрети

У деяких діелектриках електрична поляризація може завжди або довгостроково існувати у відсутності прикладеного ззовні електричного поля. Цей поляризований стан може бути як енергетично вигідним (стабільним і досить стійким до зовнішніх впливів), так і метастабільним (який може бути порушеним). У першому випадку поляризація називається «спонтанною», а в другому випадку – «залишковою» (електретною).

У спонтанно поляризованих діелектриках теплова енергія може безпосередньо перетворюватися в електричну енергію за рахунок *піроелектричного ефекту*, тобто за рахунок зміни власної поляризації діелектриків при їхньому нагріванні або охолодженні. Таким чином, піроелектрик, як і п’єзоелектрик, являє собою *твердотільний перетворювач енергії*, тільки п’єзоелектрик є електромеханічним (або, навпаки, механоелектричним) перетворювачем, а *піроелектрик* являє собою теплоелектричний (або електротепловий) перетворювач.

Таке перетворення енергії у твердому тілі можливо тільки в тому випадку, якщо діелектрик (кристал, полікристал або полімер) *поляризований*. Однак ця поляризація у відсутності зовнішніх впливів ніяк не виявляється. Справа у тім, що при незмінній температурі «власна» (спонтанна) поляризованість цілком скомпенсована електричними зарядами, що осідають на поверхні полярного діелектрика або на електродах.

Власна (внутрішня) поляризація піроелектрика виявляє себе тільки при динамічній (тимчасовій) зміні зовнішніх умов. Як відзначалося в попередньому розділі, саме *зміна* механічних напружень приводить до п'єзоелектричної поляризації полярного діелектрика. Піроелектрична поляризація проявляється під час зміни температури полярної речовини.

Підвищення або зниження температури полярного діелектрика змінює інтенсивність теплового руху частинок у ньому і тому змінює як орієнтацію полярних молекул, так і відстань між ними, приводячи до зміни спонтанної поляризованості. Унаслідок цього на поверхні полярного діелектрика з'являються *не скомпенсовані* електричні заряди. Якщо піроелектричний елемент підключений до до вхідного опору підсилювача, то через цей опір протікає *піроелектричний струм*. У випадку розімкнутого кристалу на ньому з'являється *піроелектрична напруга*. Однак згодом, якщо температура піроелектрика надалі не змінюється, піроелектричний струм (або піроелектричний потенціал) поступово зменшується до нуля.

Піроелектричний ефект був описаний ще в стародавніх наукових працях (згадується близько 2000 років тому грецьким філософом Плінієм). Спостерігався цей ефект, як правило, у напівкоштовному мінералі *турмаліні* (згодом такі кристали були названі «електричними»). Термін «піро-» походить від грецького слова «вогонь», оскільки ефект виявляв себе під час нагрівання турмаліну на вогні. У разі такого нагрівання починалася генерація електричних зарядів, супроводжувана звуками потріскування – електричними розрядами. Більш того, спостерігалося притягання нагрітим турмаліном будь-яких дрібних часток. Сучасні виміри показали, що зміна температури усього на 10 градусів призводить до появи на тонкій (біля 1 мм) пластинці турмаліну електричного потенціалу близько 1 кВ. Слід зауважити, що турмалін – це порівняно слабкий піроелектрик. У піроелектричному кристалі, який має великий пірокоефіцієнт, уже за рахунок невеликого нагрівання кристалу рукою може відбутися його електричний пробій.

Як *електричне явище* піроефект був кваліфікований близько 200 років тому Епінусом. Однак основні аспекти симетрії і фізичний механізм піроефекту були описані тільки на початку двадцятого століття Фогтом. Як серед мінералів, так і серед штучно синтезованих кристалів піроелектрики зустрічаються порівняно рідко. До піроелектриків-мінералів відносяться, головним чином, турмаліни (алюмоборосилікати типу $NaMg[Al_3B_3{\cdot}Si_6(OOH)_{30}]$ з різними домішками), а до синтетичних піроелектриків – сульфат літію ($LiSO_4{\cdot}H_2O$), ніобат літію $LiNbO_3$, виннокислий калій ($K_4C_8O_{12}{\cdot}H_2O$) та ін.

В принципі, піроелектриками являються всі широкозонні напівпровідники типу $A^{II}B^{VI}$ (CdS, ZnO та ін.), але піроефект у них невеликий. Цікаво відзначити, що піроелектриком являється також кристалічний цукор ($C_{12}H_{12}O_{11}$), завдяки чому він використовується в гомеопатичних ліках.

Усі *сегнетоелектрики* потенційно являються піроелектриками, тому що всі вони спонтанно поляризовані. Для того, щоб використовувати сегнетоелектрик у якості піроелектричного елемента, його необхідно монодоменізувати. У протилежному випадку піроефект, що відбувається у безлічі по різному орієнтованих сегнетоелектричних доменах, взаємно компенсується. Монодоменізацію сегнетоелектриків можна здійснити різними способами, включаючи температурну поляризацію. У сучасній технології отримання піроелектричних кристалів-сегнетоелектриків розроблені такі методи вирощування кристалів, за яких відразу забезпечується їх монодоменна структура.

Піроелектрики застосовуються в електроніці в якості унікально чуттєвих *неохолоджуваних датчиків температури* (сенсорах) і в інфрачервоних детекторах теплового випромінювання. У порівнянні з напівпровідниковими сенсорами температури піроелектричні сенсори мають ряд переваг: вони працюють за кімнатних температур (неохолоджувані термодатчики); мають широкий частотний діапазон по чутливості; піроелектричні матеріали економічні (не вимагають високої чистоти). Численні технічні застосування стимулювали швидкий розвиток фізики піроелектриків, а також піроелектричного матеріалознавства. Натепер синтезовано і досліджено десятки нових піроелектриків, причому чимало з них уже знайшли технічне застосування.

Визначення піроелектричного ефекту. Піроефект зумовлений температурною зміною *спонтанної поляризації полярних кристалів*, однак подібний же ефект може бути штучно індукований у *будь-яких твердих діелектриках*, якщо до них прикладене ззовні електричне поле. Без зовнішнього електричного поля і за відсутністю механічних впливів зміна поляризованості з температурою можлива тільки у тих кристалах, де ця поляризованість існує спонтанно: P_c. Так, у нормальних умовах (поблизу температури 300 К), спонтанна поляризованість спеціально синтезованих піроелектричних кристалів дорівнює: у ніобаті літію P_c = 100 мкКл/см^2, у сульфаті літію P_c = 6 мкКл/см^2, у виннокислому калії P_c = 80 мкКл/см^2. Спонтанна поляризованість природного кристала турмаліну складає 17 мкКл/см^2.

Піроелектрика, як і п'єзоелектрика, визначається особливостями симетрії кристалів. Якщо для прояву п'єзоелектричних властивостей необхідною умовою є відсутність центра симетрії у структурі кристалів, то піроелектричний ефект можливий лише в тих кристалах, що мають особливий елемент симетрії – *полярну вісь*. Саме ця вісь забезпечує ацентричність полярного кристалу, так що будь-який піроелектрик повинен мати й п’єзоелектричні властивості (але не навпаки).

З 20 п'єзоелектричних класів кристалів (описаних у попередньому розділі в табл. 7.2) тільки 10 класів являються піроелектричними; їхні позначення такі: 1, 2, 3, 4, 6, *m*, 2*m*, 3*m*, 4*m* *і* 6*m* (див**.** рис. 1.29 у розділі 1.3). Як уже відзначалося вище, *цифра* вказує порядок полярної осі, а літера *m* позначає плоскість симетрії, що проходить *через полярну вісь*.

Крім кристалів піроелектричні властивості притаманні і *поляризованій сегнетокераміці*: у ній, в умовах підвищеної температурі і під дією прикладеного ззовні електричного поля, можна зорієнтувати домени

(спонтанно поляризовані мікроділянки), так що після охолодження до нормальної температури й вимикання поля залишається *поляризована піроактивна структура*, яка має симетрію ∞·*m* (∞ позначає вісь симетрії нескінченного порядку). Через механічну міцність і хімічну стійкість поляризована сегнетокераміка теж використовується у пірометрії, хоча її чутливість може поступатись полярним кристалам-сегнетоелектрикам.

Модель піроелектричного ефекту. Механізм піроелектрики можна пояснити найпростішою моделлю – *одновимірного монокристала* (рис. 7.13). У ньому власний електричний момент має кожна елементарна комірка, позначена на рисунку як полярна молекула-диполь. Спонтанний електричний момент P_c обумовлений сумою елементарних моментів p_0 однаково спрямованих диполів. У *моделі* піроелектрика (рис. 7.13, *а*) передбачається, що сила зв'язку всередині найпростішої молекули, що складається з пари іонів, розділених відстанню *a*, більша, ніж сила зв'язку між сусідніми молекулами, розміщеними на відстані *b*. Таку елементарну комірку можна виокремити, наприклад, у спонтанно поляризованому кристалі CdS і в інших широкозонних напівпровідниках типу $A^{II}B^{IV}$, що належать до піроелектричного класу точкової симетрії 6*m*.

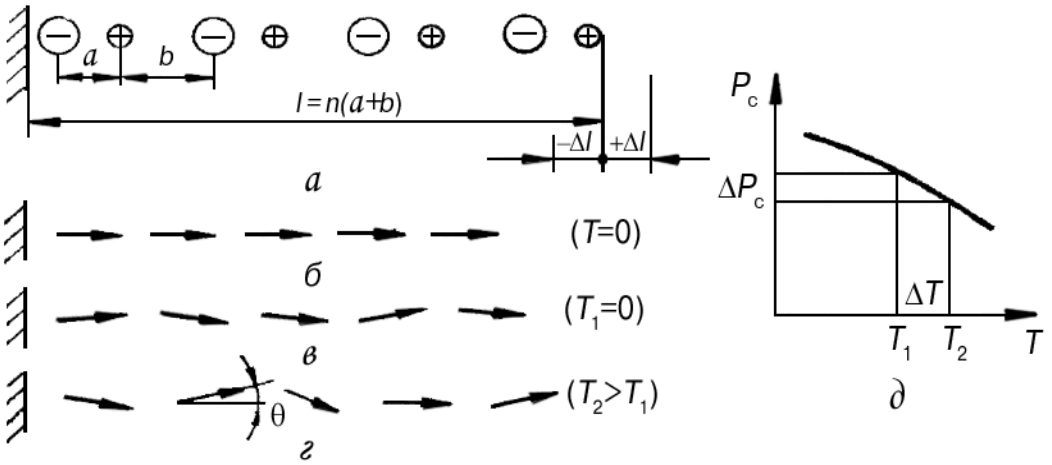


Рис. 7.13. Одновимірна модель піроелектричного кристала: *а* – система полярних двойонних молекул; *б* – орієнтація дипольних моментів молекул без теплового руху; *в* та *г* – різні ступені теплового розупорядкування й теплового розширення ланцюжка диполів; *д* – залежність спонтанної поляризованості від температури

У наведеній моделі одновимірного піроелектрика має спостерігатися також і *п'єзоефект*, який, поряд з основним механізмом піроелектричної поляризації, *робить свій внесок у піроелектрику*. Справді, механічне розтягування або стискання дипольного ланцюжка призводить до зміни питомого електричного моменту: $P \sim \Delta l/l$. Таким чином, не тільки із загальних міркувань, але й з цієї моделі видно, що

піроелектрик *повинен мати п'єзоелектричні властивості* (однак протилежний висновок для механічно вільних кристалів був би несправедливим).

Двохатомні полярні молекули на рис. 7.13, *б* замінено стрілками, які показують напрям дипольних моментів. В ідеалізованому випадку за абсолютної температури $T = 0$ диполі строго орієнтовані (квантовими коливаннями ґратки можна знехтувати). В міру підвищення температури тепловий хаотичний рух спричиняє, по-перше, часткове *розупорядкування диполів*, а по-друге, – *теплове розширення кристала*. У кристалі, який вільно деформується, ці два механізми призводять до зменшення спонтанної поляризованості P_c з підвищенням температури T (рис. 7.13, *д*). Перший механізм виявляється у всіх полярних кристалах у разі зміни їх температури, але другий механізм – термічне розширення піроелектрика – в експерименті можна вилучити, якщо «заборонити» механічні деформації кристала (наприклад, жорстко розмістивши тонкий шар кристала на твердій підкладці, що не деформується).

Температурну зміну P_c *лінійних піроелектриків* – кристалів типу турмаліну або сульфату літію – зумовлено, головним чином, тепловим розширенням (а під час охолодження – стисканням) кристала. Такий вид піроефекту, що зумовлюється п'єзоелектричним перетворенням термодеформацій, називають ***вторинним піроефектом***.

Температурну зміну P_c *нелінійних піроелектриків*, до яких належать усі *сегнетоелектрики*, спричиняють переважно розупорядкування дипольної структури. Зміна дипольного упорядкування зумовлює ***первинний піроефект***.

Через великий ступінь зміни спонтанної поляризації з підвищенням температури (dP_c/dE) поблизу точки Кюрі саме сегнетоелектрики найчастіше застосовують як піроелектричні сенсори. Пропорційність зміни поляризованості вектора ΔP зміні температури ΔT обумовлена тим, що електричний момент кожного диполя змінюється на $\Delta p = p_0(1-\cos\theta)$. Оскільки кут θ малий, його можна вважати пропорційним інтенсивності теплового руху: $\theta \sim kT$. Тому зміна температури на невелику величину $\Delta T = T_2 - T_1$ відповідно змінює поляризованість $\Delta P = \gamma_1 \Delta T$, де γ_1 – пірокоефіцієнт, який відповідає *первинному піроефекту*.

Для вторинного піроефекту пропорційність зміни ΔP зі зміною ΔT випливає з лінійного закону термічного розширення: $\Delta l = \beta \Delta T$, де β – коефіцієнт термічного розширення, а також з рівняння п'єзоефекту: $\Delta P = e\Delta l/l$, де e – п'єзоелектрична константа деформації. У результаті одержуємо лінійне рівняння вторинного піроефекту: $\Delta P = \gamma_2 \Delta T$.

З урахуванням обох піроефектів зміна поляризованості дорівнює:

$$\Delta P = (\gamma_1 + \gamma_2)\Delta T. \qquad (7.25)$$

Оскільки температура T – скаляр, а поляризованість P – вектор, то й пірокоефіцієнт $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ являє собою також векторну величину. Але це особливий, «*матеріальний*», а не «силовий» вектор (як вектори напруженості полів E, D або P). Матеріальний тензор першого рангу (вектор) описує розподіл електричного відгуку в об'ємі піроелектрика: відповідна вказівна поверхня (індикатриса) має вигляд сфери.

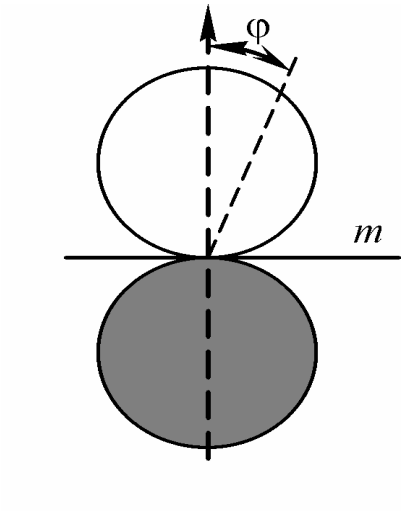


Рис. 7.14. Вказівна поверхня вектора піроелектричного коефіцієнта, темною сферою показаний від'ємний коефіцієнт

Сфера ця розташована на площині m й описується рівнянням: $P(\varphi) = P\cos\varphi$, де φ – кут, під яким із кристала вирізують пластинку, у якій досліджують піроефект. Зріз піроелектричного кристала, перпендикулярний до напряму спонтанної поляризованості ($\varphi = 0$), має максимальні піроелектричні властивості, у той час, як у зрізі кристала, паралельному P_c ($\varphi = \pi/2$), піроефекту немає.

Аналогічно коефіцієнту електромеханічного зв'язку $K_{ем}$ п'єзоелектриків (див. розділ 7.2) можна визначити коефіцієнт електротеплового перетворення $K_{ет}$ піроелектрика ($K_{ет}^2$ грає роль ККД):

$$K_{ет}^2 = [(\gamma_n^{x,E})^2\ (dT)^2/(\varepsilon_o\varepsilon_{nm}^{x,T})]/[\ C^{x,E}\ (dT)^2/T_p] = (\gamma_n^{x,E})^2\ T_p\ /(\varepsilon_o\varepsilon_{nm}^{x,T}\ C^{x,E}).$$

Для основних піроелектричних матеріалів цей коефіцієнт лежить у межах 1…4%. Порівняно низька ефективність теплоелектричного перетворення $K_{ет}^2$ обумовлена фізичною природою цього явища в діелектричних кристалах, які зазвичай є «електрично жорсткими» стосовно зовнішніх впливів. У зв'язку з цим зазначимо, що $K_{ет}^2$ = ККД перетворення енергії набагато вищий у разі п'єзоелектричного ефекту. Відповідний коефіцієнт електромеханічного зв'язку $K_{ем}$ набагато більший за піроелектричний $K_{ет}$ (значення $K_{ем}^2$ іноді досягає значення 0,8), причому в області п'єзоелектричного резонансу в кристалах з

високою електромеханічною добротністю коефіцієнт $К_{ем}$ підвищується майже до одиниці (100%).

Для застосування піроелектриків як датчиків, що перетворюють ІЧ випромінювання (конвертоване в теплову енергію) в електричну енергію ефективність оцінюється за допомогою таких параметрів, як γ, γ/C_V, $\gamma/(C_V \varepsilon_0\varepsilon)$ та $\gamma/[C_V (\varepsilon_0\varepsilon' \mathrm{tg}\delta)^{1/2}]$ (C_V – об'ємна питома теплоємність). У табл. 7.3 подані основні параметри піроелектриків вкупі з параметрами якості, що визначають чутливість піроелементів за струмом S_i і за напругою S_V .

Таблиця 7.3.

Параметри основних піроелектриків

Піроелектрик	γ, $10^{-5}\times$ $\times$Кл/(м^{2}К)	ε'	λ, Вт/мкКл	C_V, $10^6\times$ $\times$Дж/(м^{3}К)	$\gamma/C_V = S_i$, 10^{-11}А·м/Вт	$\gamma/(C_V\varepsilon') = \varepsilon_0 S_V$, 10^{-12}А·м/Вт
TGS $T_к$ = 49 °C	40	35	0,4	2,5	16	4,6
DTGS $T_к$ = 61 °C	27	18	0,4	2,5	10,8	6,0
LaTGS $T_к$ = 49,5 °C	70	35	~0,4	2,6	27,5	7,8
DLaTGS $T_к$ = 49,2 °C	25	22	~0,4	2,6	9,8	4,5
TGFB $T_к$ = 73,8 °C	21	15	~0,4	1,7	12,5	8,3
TGSe $T_к$ = 22 °C	30	400	~0,4	1,8	16,8	0,4
$LiTaO_3$ $T_к$ = 618 °C	22	52	4,2	3,2	6,9	1,3
$LiNbO_3$ $T_к$ = 1210 °C	8	30	~ 4,0	2,8	2,9	0,9
$Sr_{1/2}Ba_{1/2}Nb_2O_6$ $T_к$ = 116 °C	60	400	~2,0	2,34	25,6	0,6
PLZT (6/80/20) $T_к$ = 120 °C	76	1000	1,2	2,6	29	0,3
PLZT (4/65/35) $T_к$ = 225 °C	52	680	1,2	2,6	20	0,3
ПКД 33/14 $T_к$ = 420 °C	17	250	~2,0	3,2	5,3	2,0
PVDF	3	11	0,13	2,4	1,3	1,0

Найважливішими піроелектриками є сегнетоелектрики: тригліцинсульфат та ізоморфні йому кристали (вирощуються зі спеціальними домішками з метою монодоменізації), ніобат і танталат літію (поляризуються струмовим зміщенням під час вирощування кристала), тонкі плівки нітрату калію у сегнетоелектричній фазі, а також керамічні титанат свинцю і цирконат-титанат свинцю з різними домішками. Для забезпечення піроелектричних властивостей сегнетокераміка піддається температурній поляризації.

Піроелектричні властивості сегнетоелектриків обумовлені здебільшого первинним піроефектом. Поблизу точки Кюрі, коли температурна зміна

спонтанною поляризованістю виявляється нелінійною, пірокоефіцієнт досягає температурного максимуму, і піроефект можна використовувати з максимальною ефективністю.

Друга важлива група піроелектричних кристалів – *лінійні* піроелектрики. На відміну від сегнетоелектриків, що розбиваються на домени з довільним напрямом P_c, у лінійних піроелектриках напрям P_c однаковий по всьому об'ємі кристала. Крім того, у них напрям P_c не може бути змінено зовнішнім електричним полем. Змінюючись з підвищенням температури, P_c лінійних піроелектриків ніде не знижується до нуля (як у сегнетоелектриках). До цих піроелектриків належать монокристали типу CdS (сполуки типу $A^{II}B^{VI}$ зі структурою в'юрциту), а також сульфат літію, тетраборат літію й ін. Важливо відзначити, що в лінійних піроелектриках внесок від вторинного піроефекту порівняно великий і може перевершувати внесок від первинного піроефекту.

Третю групу піроелектричних матеріалів складають полярні плівкові полімери типу PVDF. Після спеціальної технологічної обробки, що полягає в розтягуванні плівки в 3…5 разів, та її температурної поляризації (поле близько 1 МВ/см, температура 130 °С) полімерна плівка набуває піроелектричних властивостей. Незважаючи на те, що пірокоефіцієнт полімерних матеріалів нижчий, ніж у монокристалів і пірокераміки, їх технічне застосування досить перспективне завдяки задовільним механічним властивостям (тонкі, еластичні, міцні плівки).

Лінійні ефекти у кристалах, згідно принципу Кюрі, мають мати обернені ефекти. Так, існують як прямий, так і обернений п'єзоефект. Оберненим до піроелектричного ефекту є ***електрокалоричний ефект***. Цей ефект можна застосовувати для електрично керованого зниження температури (наприклад, для досягнення більш глибокого охолодження в кріогенній техніці). Отже, твердотільний піроелектрик не тільки перетворює теплову енергію в електричну, але й навпаки. Електрокалоричний ефект, за якого електрична енергія за *лінійним законом* перетворюється в теплову, дозволяє *охолоджувати* кристал прикладанням до нього електричного поля певної полярності.

Електрокалоричний ефект впливає на величину діелектричної проникності полярного кристала. Якщо термічна рівновага встигає встановлюватися на частоті прикладеного електричного поля, то кристал цілком поглинає (віддає) підведену електричну енергію, перетворену ним у теплову. Для еквівалентного електричного кола цей процес зводиться до підвищення електричної ємності елемента, тобто він зумовлює підвищення діелектричної проникності ε_{nm}^{T} (ізотермічної проникності). У разі підвищених частот електричного поля обмін

енергії відбувається адіабатично (теплова рівновага не встигає встановлюватися). Це виглядає як зменшення електричної ємності піроелемента, тому за на підвищеної частоти можна визначити вже адіабатичну діелектричну проникність ε_{nm} піроелектрика. Їх розбіжність (електрокалоричний внесок у проникність $\varepsilon_{ек}$) залежить від величини пірокоефіцієнта і теплоємності кристала: $\varepsilon_{ек} = \gamma_n^2 T^2/(\varepsilon_0 C^{x,E})$.

Далі для теоретичного обґрунтування природи $\varepsilon_{ек}$ фактично викладається термодинамічна теорія поляризації діелектриків.

Електрокалоричний діелектричний внесок $\varepsilon_{ет}$. Розбіжність між діелектричною проникністю ε^T, вимірюваною в *ізотермічних* умовах (T = const, коли за півперіод змінної напруги полярний діелектрик цілком встигає обмінюватися енергією з навколишнім середовищем), і діелектричною проникністю ε^S, виміряною в *адіабатичних* умовах (за сталої ентропії S = const, тобто коли не відбувається теплообміну).

Різниця $\varepsilon^T - \varepsilon^S = \varepsilon_{ет}$ може виявитися істотною за умови великого значення ε і сильної зміни ε з підвищенням температури (як, наприклад, поблизу сегнетоелектричного фазового переходу).

Розрахунок $\varepsilon_{ет}$ можна виконати на підставі термодинамічного опису явища електричної поляризації. Термодинаміка, будучи феноменологічною теорією, дозволяє описати процеси поляризації діелектриків *з енергетичного погляду*. При цьому діелектрик розглядається як термодинамічна система, рівноважний стан якої змінюється в зовнішньому електричному полі та під дією інших впливів. Методи термодинаміки використовуються у фізиці діелектриків і особливо важливі для опису фазових переходів. У цьому розділі розглядаються лише найзагальніші енергетичні співвідношення, що характеризують поляризований діелектрик.

Термодинамічний *процес* є зміною стану системи. Термодинамічний *стан* визначається сукупністю всіх термодинамічних параметрів і характеризується внутрішньою енергією системи. *Теплота* – це енергія, що поглинається системою з підвищенням температури, якщо при цьому не виконується робота. Основними термодинамічними функціями, що описують стан ***поляризованого діелектрика***, є вільна енергія *A,* внутрішня енергія *U* і ентропія *S*. Термодинамічними *параметрами* (незалежними змінними), як правило, вибираються температура *T* і напруженість електричного поля *E,* що дозволяє якнайкраще характеризувати діелектричну проникність $\varepsilon(T)$. За такого вибору параметрів вважається, що об’єм діелектрика підтримується сталим.

Отже, не враховується ні температурне розширення (або стиск) діелектрика, ні електрострикція. Хоча обидва ці ефекти малі, це обмеження варто враховувати для використання отриманих нижче енергетичних співвідношень.

Перший закон термодинаміки (закон збереження енергії) для процесу *поляризації діелектрика*:

$$dU = dQ + EdD, \qquad (7.25)$$

де dU – зміна внутрішньої енергії одиничного об'єму діелектрика; dQ – зміна теплоти. Співвідношення (7.25) означає, що збільшення енергії dU у термодинамічному процесі, під час якого змінюється поле E або температура T (або обидва параметри одночасно), дорівнює теплоті dQ, отриманій діелектриком, і роботі EdD, що виконується електричним полем у процесі поляризації діелектрика. Це співвідношення випливає з відомої формули для густини електричної енергії.

Вільна енергія A характеризує ту максимальну роботу, яку система може виконати за постійної температури, і визначається виразом

$$A = U - TS.$$

Визначаючи зміну ентропії відповідно до *другого* закону термодинаміки як $dS = dQ/T$, виразимо dS відповідно до параметрів E і T. Однак замість E слід вибрати незалежною змінною E^2, оскільки енергія є квадратичною функцією напруженості поля:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial \left(E^2\right)} d\left(E^2\right).$$

Важливо, що ентропія оборотних термодинамічних процесів є повним диференціалом. Це означає, що для оборотного процесу значення інтеграла від dS не залежить від шляху інтегрування, а визначається лише *межами інтегрування*, тобто початковим і кінцевим станами системи в термодинамічному процесі. Оскільки dS – повний диференціал, то для отримання диференціальних рівнянь для внутрішньої енергії в зручному для інтегрування вигляді використовують таку його властивість:

$$dS = M\left(T, E^2\right) d\left(E^2\right) + N\left(T, E^2\right) dT;$$

$$\frac{\partial N}{\partial \left(E^2\right)} = \frac{\partial M}{\partial T}.$$

Далі обчислюють термодинамічні функції поляризованого діелектрика для двох випадків: $\varepsilon = \text{const}$ і $\varepsilon = \varepsilon(T)$.

1. ε = const. Зміна індукції, що входить у закон збереження енергії (7.25) з урахуванням того, що $D = \varepsilon_0 \varepsilon E$, дорівнює:

$$dD = \varepsilon_0 \varepsilon dE + \varepsilon_0 E d\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon dE .$$

Переходячи до змінної E^2 і використовуючи співвідношення $d\left(E^2\right) = 2EdE$, отримують

$$dD = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{2E} d\left(E^2\right).$$

Підставляючи цей вираз у рівняння (1.45) і з огляду на залежність внутрішньої енергії від обраних змінних T і E^2, дістають:

$$dU = dQ + \frac{1}{2}\varepsilon_0 \varepsilon d\left(E^2\right) = \frac{\partial U}{\partial E^2} d\left(E^2\right) + \frac{\partial U}{\partial T} dT .$$

З правої частини цієї рівності визнають *dQ*, потім знаходять

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial\left(E^2\right)} - \frac{1}{2}\varepsilon_0 \varepsilon \right) d\left(E^2\right) + \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T} dT.$$

Відповідно до властивості повного диференціала

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial\left(E^2\right)\partial T} - \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial\left(E^2\right)} - \frac{1}{2}\varepsilon_0 \varepsilon \right) = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial\left(E^2\right)}$$

отримують диференціальне рівняння для внутрішньої енергії:

$$\frac{\partial U}{\partial\left(E^2\right)} = \frac{1}{2}\varepsilon_0 \varepsilon .$$

Після інтегрування дістають формулу, що виражає зміну внутрішньої енергії під час поляризації діелектрика зі сталою діелектричною проникністю:

$$U = U_0\left(T\right) + \frac{1}{2}\varepsilon_0 \varepsilon E^2 . \qquad (7.26)$$

З наведених виразів випливає $\partial S \big/ \partial\left(E^2\right) = 0$. Тому:

$$S = S_0\left(T\right);$$

$$A = A_0\left(T\right) + \frac{1}{2}\varepsilon_0 \varepsilon E^2 . \qquad (7.27)$$

Отже, під час поляризації діелектрика з ε = const ентропія не змінюється, а зміна внутрішньої енергії, так само як і зміна вільної енергії, дорівнює $\frac{1}{2}\varepsilon_0 \varepsilon E^2$.

2. $\varepsilon = \varepsilon(T)$. Це випадок, коли $\varepsilon = \varepsilon(T)$, але діелектрик лінійний. Зміна індукції

$$dD = \varepsilon_0 \varepsilon dE + \varepsilon_0 E \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} dT = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{2E} d\left(E^2\right) + \varepsilon_0 E \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} dT .$$

Якщо підставити рівняння (1.51) у вираз (1.43), тоді

$$dU = dQ + \frac{1}{2}\varepsilon_0 \varepsilon d\left(E^2\right) + \varepsilon_0 E^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} dT = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial\left(E^2\right)} d\left(E^2\right).$$

Визначивши dQ з рівняння (1.52), отримують

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial\left(E^2\right)} - \frac{1}{2}\varepsilon_0 \varepsilon\right) d\left(E^2\right) + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T} - \varepsilon_0 E^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right) dT .$$

Щоб отримати диференціальне рівняння для зміни енергії, використовують властивість повного диференціала dS. Після перетворень:

$$\frac{\partial U}{\partial\left(E^2\right)} = \frac{1}{2}\varepsilon_0 \varepsilon + \frac{1}{2}\varepsilon_0 T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} .$$

Інтегрування диференціального рівняння (1.53) приводить до такого виразу для внутрішньої енергії:

$$U = U_0\left(T\right) + \frac{1}{2}\varepsilon_0 \left(\varepsilon + T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right) E^2 .$$

Після інтегрування дістають:

$$\frac{\partial S}{\partial\left(E^2\right)} = \frac{\varepsilon_0}{2T}\left(T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right);$$

$$S = S_0\left(T\right) + \frac{1}{2}\varepsilon_0 \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} E^2 .$$

Тепер вільна енергія

$$A = A_0\left(T\right) + \frac{1}{2}\varepsilon_0 \varepsilon E^2 . \qquad (7.28)$$

Отримані співвідношення для U, S і A істотно відрізняються від виразу (7.27), що характеризує діелектрик зі сталою величиною ε. Зокрема, з порівняння цих виразів стає зрозумілим, що відома формула $\frac{1}{2}\varepsilon_0 \varepsilon E^2$ характеризує саме зміну *вільної енергії* діелектрика в електричному полі, а не зміну його *внутрішньої енергії*.

Отримані енергетичні співвідношення використовують для аналізу багатьох властивостей діелектриків, пов’язаних із процесами поляризації.

Зокрема, можна встановити, чи впливає характер термодинамічного процесу встановлення поляризованого стану на величину діелектричної проникності.

Якщо процес поляризації вважати *ізотермічним* ($\delta T = 0$), то внутрішня енергія поляризації дорівнює $\frac{1}{2}\varepsilon_0 \varepsilon E^2$ і температурна залежність $\frac{1}{2}\varepsilon_0 \varepsilon E^2$ не враховується під час визначення енергії поляризації. На практиці, однак, ізотермічний процес важко провести, оскільки він можливий лише за дуже повільної зміни електричного поля і якісного контакту досліджуваного діелектрика з навколишнім середовищем («термостатом»), що справедливо лише в діапазоні інфранизьких частот і тільки для тонкоплівкових зразків, нанесених на металеву основу. В інших випадках не буде задоволена основна вимога ізотермічного процесу – встановлення на всіх його стадіях теплової рівноваги діелектрика з термостатом. Такі дослідження важко забезпечити на практиці.

Дослідження діелектриків зазвичай проводяться в ***адіабатичних*** умовах ($\delta S = 0$), коли за час зміни електричної напруги теплова рівновага діелектрика з навколишнім середовищем установитися не встигає. Уже на частоті 50 Гц поле змінюється 100 разів за секунду, а діелектрики до того ж мають низьку теплопровідність, що утрудняє їх теплообмін з навколишнім середовищем. Отже, у більшості реальних випадків енергія поляризації діелектриків описується співвідношеннями (7.27) і (7.28).

Тому і можлива розбіжність між діелектричною проникністю ε^T, визначеною під час ізотермічного процесу ($\delta T = 0$), і проникністю ε^S, знайденою під час адіабатичного процесу ($\delta S = 0$). Аналітичне визначення зв'язку між ε^T і ε^S важливе як для пояснення частотної залежності ε в діапазоні інфранизьких частот, так і для теоретичних розрахунків. У *теорії* передбачається саме ізотермічний процес і розраховується ε^T, тому для порівняння теоретичних даних з *експериментальними* необхідно виконати додатковий розрахунок і перейти до адіабатичних значень ε^S.

Переходячи до нових термодинамічних параметрів T і S (замість T і E), можна вивести формулу, що зв'язує ε^T і ε^S:

$$\frac{\varepsilon^T - \varepsilon^S}{\left(\varepsilon^T - 1\right)\left(\varepsilon^S - 1\right)} = \frac{\varepsilon_0 T}{C_P}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P^2, \qquad (7.29)$$

де C – питома теплоємність, а індекс P означає, що як теплоємність, так і похідна $\partial E/\partial T$ визначаються за умови сталості величини поляризованості.

З виразу (7.29) видно, що ізотермічна діелектрична проникність завжди більша, ніж адіабатична: $\varepsilon^T > \varepsilon^S$. Ця різниця здебільшого невелика і нею можна знехтувати. Проте у піроелектриках і особливо в сегнетоелектриках поблизу фазового переходу вона може сягати 10 … 50 %, тому її необхідно враховувати.

Продовжимо розглядати наслідки з виведених виразів для U, A і S. Зміна вільної енергії під час поляризації не залежить від зміни $\varepsilon(T)$ і для лінійного діелектрика завжди дорівнює $\frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon E^2$. Однак температурна залежність ε істотно позначається на зміні ентропії. Якщо ε діелектрика збільшується під час нагрівання, тобто $TK\varepsilon > 0$, то зміна ентропії $S - S(T)$ при поляризації повинна бути додатною. Таким чином, не обговорюючи деталей процесів, що відбуваються в діелектрику, тільки із загальних термодинамічних міркувань можна зробити висновок, що у діелектрику з величиною $TK\varepsilon > 0$ в електричному полі відбуваються фізичні явища, які знижують ступінь упорядкування молекулярної або атомної структури. Навпаки, якщо у діелектрику $TK\varepsilon < 0$, тобто якщо ε помітно знижується з нагріванням діелектрика, то зміна ентропії від'ємна. Це означає, що елементарні механізми, що зумовлюють поляризацію, приводять до *упорядкування* молекул (іонів, атомів) діелектрика в разі прикладення зовнішнього електричного поля.

Зв'язок піроелектричних і п'єзоелектричних властивостей. Загальна електрична властивість усіх нецентросиметричних (ацентричних) кристалів – це п'єзоефект. Він можливий у 20 класах кристалів (з 32 можливих класів точкової симетрії). Із цих 20 ацентричних класів кристалів 10 класів належать до піроелектричної симетрії, а інші 10 можна назвати «істинними» п'єзоелектриками. Отже, кожний піроелектрик володіє п'єзоефектом, але не навпаки.

В «істинних» п'єзоелектриках симетрія забороняє (для механічно вільних кристалів) векторний відгук на будь-який *скалярний* вплив. В ідеальних умовах (без механічного напруження) у п'єзоелектриках зміна гідростатичного тиску або температури не викликають ні об'ємного п'єзоефекту, ні піроелектричного ефекту. Ці ефекти можливі лише для кристалів піроелектричної симетрії.

Проте і в «істинних» п'єзоелектриках електричний відгук може бути спричинений *нескалярним* впливом, а також за особливих граничних умов. Так, об'ємний п'єзоефект реалізується у п'єзоелектричних композитах, а третинний піроефект можливий у разі неоднорідного нагрівання п'єзоелектриків. Більш

того, піровідгук можна отримати і в «істинних» п'єзоелектриках за скалярного теплового впливу, коли граничні умови забороняють частину термодеформацій.

Спонтанно поляризовані кристали (піроелектрики й сегнетоелектрики) відрізняються від інших п'єзоелектриків *одновимірною упорядкованістю* (1*D*), тобто «дипольною» структурою. За аналогією (і з тим же рівнем наближення) в «істинних» п'єзоелектриках-непіроелектриках можна припустити наявність власної *латентної* (прихованої) полярності (рис. 7.15).

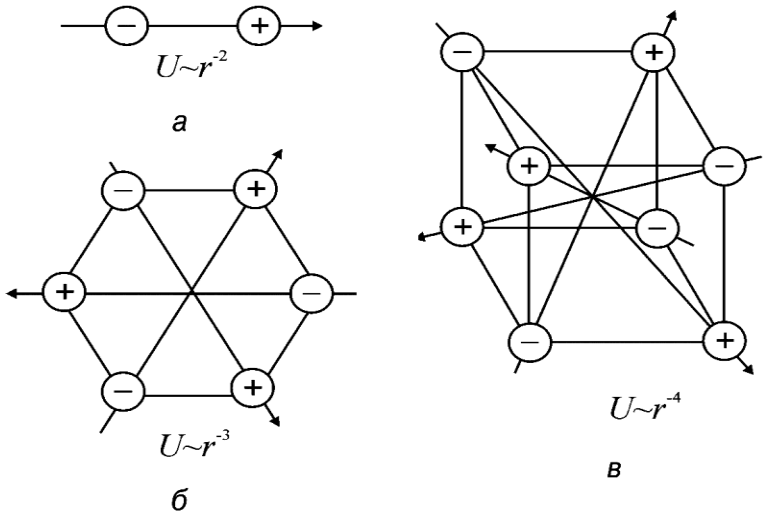


Рис. 7.15. Спрощене подання власної полярності в нецентросиметричних кристалах: *а* – у піроелектриках 10 полярних класів домінує одновимірний полярний мотив диполя, а енергія взаємодії диполів спадає з відстанню як $\sim r^{-2}$; *б* – у п'єзоелектриках нижчої симетрії домінує двовимірний полярний мотив секступоля, при цьому енергія взаємодії спадає з відстанню як $\sim r^{-3}$; *в* – у п'єзоелектриках вищої симетрії домінує тривимірний полярний мотив октуполя, енергія взаємодії октуполів спадає з відстанню як $\sim r^{-4}$

На відміну від *дипольного* (піроелектричного) моменту P_i полярність п'єзоелектриків можна бути подати або *секступольним* електричним моментом P_{nn} (розмірністю 2*D*, рис. 7.15, *б*), або об'ємним (3*D*) *октупольним* електричним моментом P_{mnk}, схематично показаним на рис. 7.15, *в*.

Як відомо, енергія електричного поля, створюваного у навколишньому просторі одиночним електричним зарядом, зменшується з відстанню r повільно – як r^{-1}. Енергія електричного поля диполя (у цій моделі – спонтанна поляризація) зменшується з відстанню значно швидше – пропорційно r^{-2}. Розрахунок показує, що у разі «потрійного диполя» – секступоля – енергія зменшується в просторі ще швидше, за законом r^{-3}, а у випадку «почетверного диполя» – октуполя – темп зниження енергії електричного поля з відстанню стає ще більшим: пропорційно r^{-4}.

Дослідження піроелектричного відгуку п'єзоелектриків в умовах частково обмежених термодеформацій дає змогу експериментально декомпенсувати як

секступольну 2*D*, так і октупольну 3*D* власну полярність п'єзоелектричних кристалів і, таким чином, експериментально визначити компоненти як секступольного, так і октупольного електричних моментів.

Температурні залежності полярних моментів різних рангів, розраховані за даними вимірювання ефективних пірокоефіцієнтів, показано на рис. 7.16. У лінійних піроелектриках спонтанна поляризація P_c (електричний момент першого порядку: $M_п = P_c$) поступово знижується з підвищенням температури аж до температури плавлення T_m, а модуль пірокоефіцієнта $|\gamma|$ трохи зростає з підвищенням температури (рис. 7.16, *а*). У нелінійних піроелектриках (сегнетоелектриках) спонтанна поляризація зменшується з підвищенням температури швидше: $P_c \sim (\theta - T)^{1/2}$ і спадає до нуля в точці Кюрі θ, де пірокоефіцієнт $|\gamma|$ досягає максимальної величини (рис. 7.16, *б*).

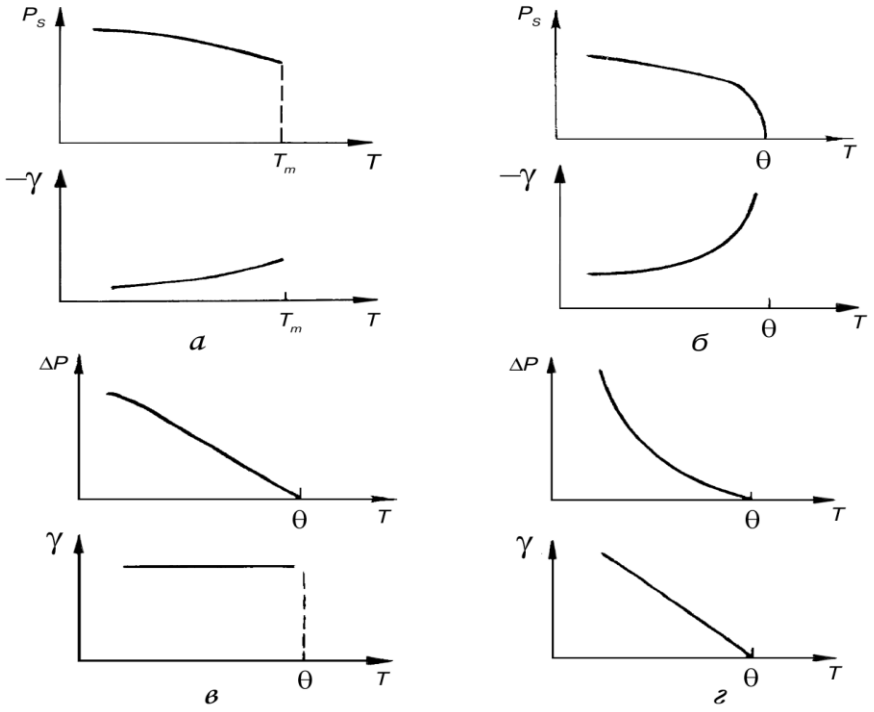


Рис. 7.16. Порівняння температурної залежності спонтанної поляризації P_c, пірокоефіцієнта γ і мультипольного моменту Δ*P* різних ацентричних кристалів: *а* – піроелектрики; *б* – сегнетоелектрики; *в* – п'єзоелектрики з планарно (2*D*) скомпенсованою полярністю; *г* – 3*D*-п'єзоелектрики

У п'єзоелектриках з «планарною компенсацією» власної полярності методом обмеження термодеформацій з'ясовано, що компонента Δ*P* секступоля (електричного моменту другого порядку M_{nm}) знижується з підвищенням температури за лінійним законом: $\Delta P \sim (\theta - T)$. При цьому пірокоефіцієнт $|\gamma|$ залишається майже постійним (рис. 7.16, *в*). У п'єзоелектриках з «об'ємною компенсацією» внутрішньої полярності, як показано на рис. 8.10, *г*, компонента Δ*P* октуполя (електричного моменту третього порядку M_{nm}) знижується з підвищенням температури за законом: $\Delta P \sim (\theta - T)^{-2}$, і

відповідний пірокоефіцієнт $|\gamma|$ з підвищенням температури також зменшується. Темп температурного зниження електричних моментів різного рангу відповідає швидкості зменшення з відстанню електричної енергії елементарного диполя, секступоля й октуполя (див. рис. 7.15).

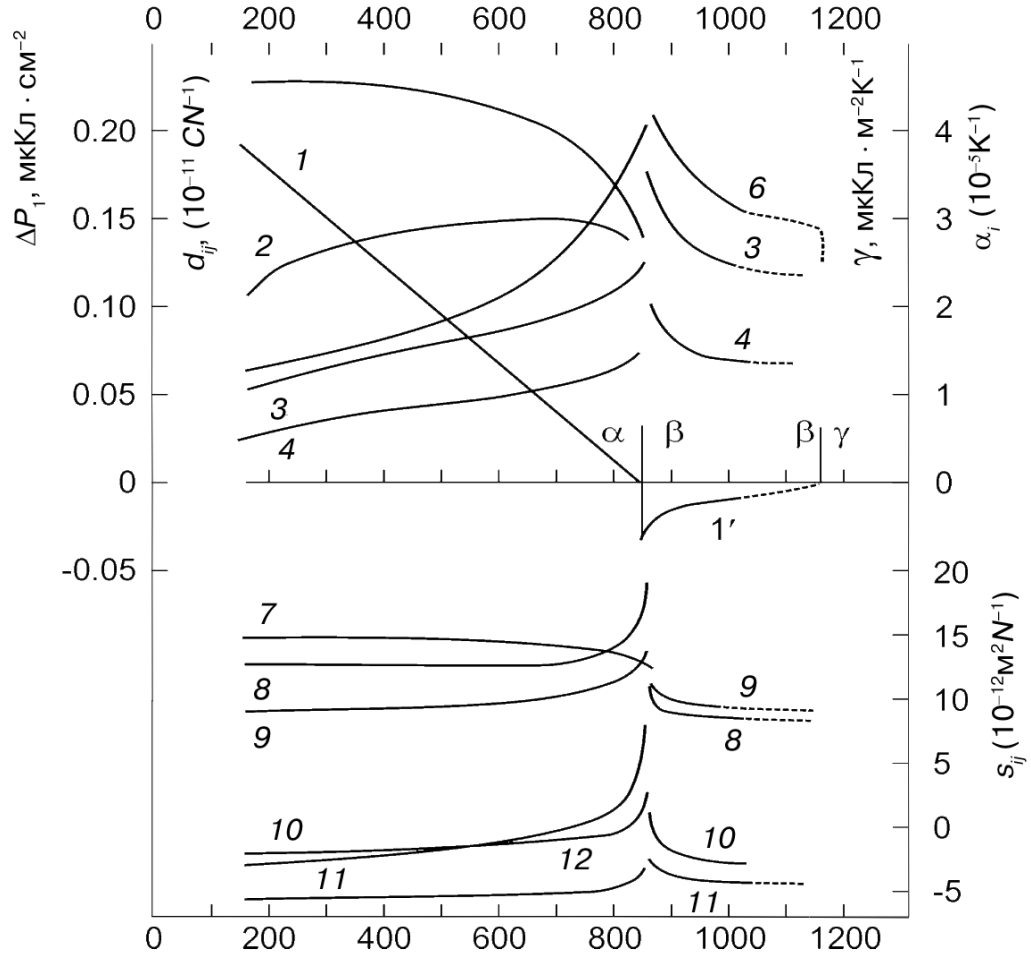


Рис. 7.17. Температурна залежність власної («прихованої») поляризованості кварцу порівняно з основними тепловими й пружними характеристиками цього кристала:
1 – компонента ΔP_1 – за дослідженням зрізу [100] низькотемпературної α-фази кварцу; *1'* – компонента ΔP_1 – за дослідженням стрижня [110] у високотемпературній β-фазі кварцу; *2* – пірокоефіцієнт ТПЕЛ для пластинки зрізу [100] низькотемпературної α-фази кварцу; *3*, *4* – компоненти α_1 (*3*) і α_3 (*4*) – коефіцієнти термічного розширення кварцу;
5, *6* – компоненти d_{11} (*5*) і d_{14} (*6*) п'єзомодуль α-фази кварцу; *7*–*12* – компоненти пружної піддатливості $0{,}5S_{66}$ (*7*), S_{11} (*8*), S_{33} (*9*), S_{12} (*10*), S_{13} (*11*) і S_{44} (*12*)

Як приклад, на рис. 7.17 подано результати експериментального дослідження полярних властивостей найбільш вивченого «істинного» п'єзоелектрика – кварцу. Видно, що температурні залежності різних теплових параметрів цього кристала (α_1 і α_3), його пружних параметрів (S_{kl}) і п'єзоелектричних модулів (d_{11} і d_{14}) змінюються з підвищенням температури за складними законами. У той же час знайдена з «піроелектричних» вимірювань компонента секступоля ΔP зменшується

з підвищенням температури за простим законом ($\theta - T$), де θ – температура $\alpha \Leftrightarrow \beta$ фазового переходу у кварці.

Природа спонтанної поляризації піроелектриків і власної полярності п'єзоелектриків не зводиться тільки до зсувів *іонних* підґраток, але має бути врахована конфігурація *електронної* структури кристала. Відомо, наприклад, що вуглець кристалізується в структурі алмазу. Крім найпоширенішої в природі кубічної (центросиметричної) структури алмазу $m\bar{3}m$, кристалічний вуглець може іноді мати й піроелектричну (в'юртцитну, $6mm$) модифікацію.

Особливості розподілу електронної щільності в кристалі істотно впливають на симетрію кристалічних ґраток. У зв'язку з цим відзначимо, що навіть прості за хімічним складом кристали хімічних елементів: селен Se і телур Te мають досить складну кристалічну структуру – вони належать до п'єзоелектриків типу кварцу (клас симетрії 32). Власну полярність згаданих одноатомних кристалів, мабуть, зумовлено симетрією *електронної структури*.

У зв'язку з розглядом уявлень про *латентну* (*приховану*) *полярність* важливо відзначити тісне споріднення фізичних механізмів піроелектриків і п'єзоелектриків. Найкращим прикладом подібності цих фізичних механізмів є ***поліморфізм*** $\bar{4}3m$ і $6mm$ симетрій у сульфаті цинку ZnS, що може існувати, як у сфалеритній $\bar{4}3m$ (п'єзоелектричній), так і у в'юртцитній $6mm$ (піроелектричній) формах.

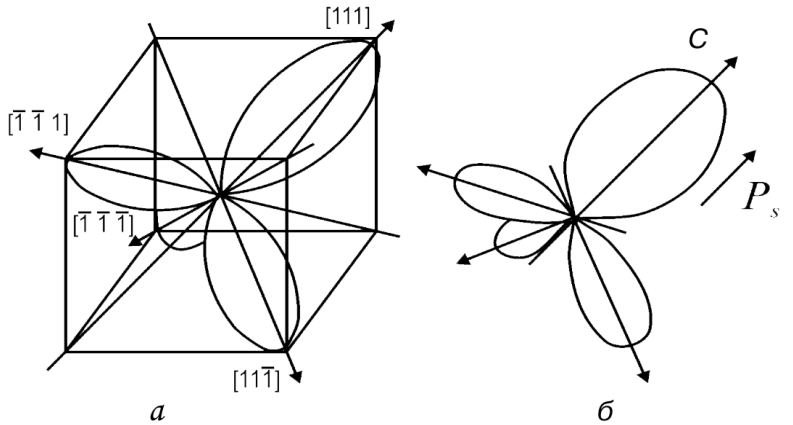


Рис. 7.18. Спрощене подання октупольного електричного моменту в п'єзоелектрику полярної кубічної симетрії (зі структурою в'юртциту) і його зміна за часткового обмеження механічних деформацій

Першу полярну структуру можна подати *октупольним електричним моментом* елементарної комірки 4ZnS. Ця структура характеризується чотирма полярними осями третього порядку типу [111], що перетинаються під кутом

$109{,}5^{o}$ (див. рис. 7.18, *а*). У механічно вільному кристалі ця тривимірна (3*D*) полярна структура електрично цілком скомпенсована.

Друга, в'юртцитна, модифікація ZnS має не тільки октупольний момент, але також і *дипольний момент* (1*D*), що обумовлює піроелектричні властивості. На рис. 7.18, *б* показано, як структура в'юртциту із симетрією $\bar{4}3m$ та скомпенсованим октупольним моментом перетворюється в піроелектричну структуру сфалериту із симетрією 6*mm*, у якій, крім октупольного моменту, додатково з'являється і дипольний момент – спонтанна поляризація. Поліморфні структури 6*mm* і $\bar{4}3m$ у кристалі ZnS настільки близькі енергетично, що здатні трансформуватися одна в одну і чергуватися у вигляді двійників у тому самому кристалі.

Зв'язок між піроелектрикою і п'єзоелектрикою випливає також і зі згаданих вище *електрично індукованих ефектів*: прикладене ззовні електричне поле («електричний зсув») у будь-якому твердому діелектрику індукує полярну вісь (і піроелектричні властивості). Очевидно, що з появою полярної осі центр симетрії зникає, при цьому штучно отримана «піроелектрика» супроводжується п'єзоефектом. Отже, у разі електричного зсуву (індукованої поляризації) виникають одночасно як піроефект, так і п'єзоефект. Важливо відзначити, що прикладеним ззовні електричним зсувом ці ефекти неможливо одержати *роздільно* – вони з'являються разом. Зв'язок обох ефектів у цьому разі очевидний. Прояв індукованих електричним зсувом ефектів залежить від величини діелектричної проникності ε. У більшості діелектриків $\varepsilon < 10$ і індуковані полем ефекти дуже малі. Але ж в області розмитого сегнетоелектричного ФП, де $\varepsilon > 10^4$ і електроіндуковані п'єзо– і піроактивності настільки великі, що набувають технічного застосування.

Ще є багато відомостей про подібність різних фізичних властивостей ацентричних кристалів – незалежно від їх належності до піро- або п'єзоелектриків. Багато що (зокрема й *електричні* властивості п'єзоелектриків) свідчить про реальну їх латентну полярність.

1. У разі кристалізації п'єзоелектрика з розплаву його *густина зменшується*, на противагу зміні густини неполярних кристалів. Наприклад, кристал GaAs може плавати у власному розплаві, як лід у воді: збільшення об'єму речовини у процесі кристалізації зумовлено встановленням у ньому полярних зв'язків, зокрема й полярно-нейтральних.

2. Температурна залежність коефіцієнта *термічного розширення* α у п'єзоелектриках за низьких температур не підкоряється закону $\alpha \sim T^3$ і найчастіше

проходить через нуль в інтервалі температур 10…100 К (рис. 7.19, *а*), що свідчить про процеси упорядкування в них полярних зв'язків по мірі зниження температури.

3. В ацентричних кристалах коефіцієнт «теплового опору» R_t (обернений коефіцієнтові теплопровідності) значно перевищує величину R_t центросиметричних кристалів (рис. 7.19, *б*). *Зниження теплопровідності* п'єзоелектриків і піроелектриків зумовлено особливостями фононних механізмів розсіювання енергії (унаслідок сильного зв'язку акустичних і оптичних фононів).

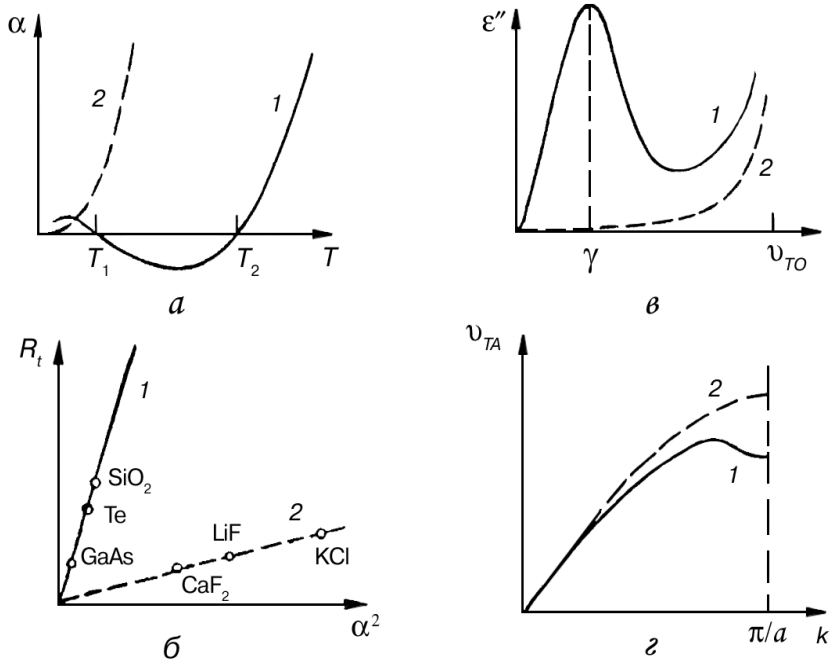


Рис. 7.19. Теплофізичні (*а*, *б*) і динамічні (*в*, *г*) властивості п'єзоелектричних кристалів (*1*) порівняно зі звичайними центросиметричними кристалами (*2*)

4. Фундаментальне *діелектричне поглинання* у п'єзоелектриках стає помітним уже в діапазоні НВЧ. У нецентросиметричних кристалах енергія НВЧ поля, збуджуючи оптичні коливання ґраток, завдяки оптико-акустичному зв'язку коливальних мод можуть трансформуватися в акустичні моди коливань кристалічних ґраток. Тому поглинання високочастотної енергії фононами в п'єзоелектриках з наближенням до власних частот коливань кристалічних ґраток починає значно перевищувати аналогічне поглинання в центросиметричних кристалах (рис. 7.19, *в*).

5. Особливості теплових і електрофізичних властивостей п'єзоелектриків корелюють з *аномалією* їх *поперечної акустичної моди* поблизу межі зони Бріллюена наприклад у кристалах GaAs і кварцу (рис. 7.19, *г*). Мінімум у залежності $\upsilon_{TA}(k)$ указує на наявність короткодіючої взаємодії між найближчими атомами, яку можна характеризувати електричними мультипольними моментами.

Латентна полярність виявляється в нецентросиметричних кристалах. Наприклад, у п'єзоелектриках (як і в піроелектриках) спостерігається *уніполярність хімічних властивостей*. Так, у кристалах кварцу хімічне травлення відбувається набагато інтенсивніше у «додатному» напрямі полярно-нейтральної осі *X* порівняно з травленням у «від'ємному» напрямі тієї ж осі. Через це «фігури травлення» на «+» і «–» поверхнях *X*-зрізів кварцу значно розрізняються. Так само і в кубічному кристалі арсеніду галію хімічні властивості двох протилежних поверхонь (111)-зрізу кристала сильно відрізняються одна від одної.

Латентна полярність впливає не тільки на хімічні властивості поверхні п'єзоелектриків, але й виявляється в їх об'ємних властивостях: відомо, що в додатному і від'ємному напрямах полярно-нейтральних осей п'єзоелектриків (наприклад, кварцу) розрізняються *механічні властивості* (наприклад, міцність, твердість).

Отже, подібність фізичних властивостей полярних кристалів різних класів симетрії очевидна. Власні електричні моменти в них характеризуються різними мультиполями, які можна подати для кожного класу симетрії певним набором мультиполів. У піроелектриках домінує дипольний мотив структури. Їх секступоль можна подати як полярно-нейтральне об'єднання трьох диполів, а октуполь – як суму трьох секступолей. У разі «істинних» п'єзоелектриків їх внутрішня полярність скомпенсована, але виявлятись вона може за певних граничних умов, «спотворюючи» форму секступолів й октуполів (рис. 7.18). Певне спотворення мультиполів призводить до «виділення» з них дипольного моменту – тобто вектора «спонтанної» поляризації. П'єзоелектрик перетворюється в «штучно створений піроелектрик». На рис. 7.18, *а* показано електричний момент, цілком скомпенсований у чотирьох просторових діагоналях кубічної нецентросиметричної елементарної комірки, так що за однорідного зовнішнього впливу (наприклад, температури) сумарна полярність не змінюється. На рис. 7.18, *б* зображено, як в октуполі, унаслідок спеціального часткового обмеження деформацій, один з полярно-нейтральних напрямів перетворюється в *особливий* полярний напрям з дипольною компонентою P_c. Відповідно до принципу Кюрі кристал перетворюється у «штучний піроелектрик». У відомому піроелектрику *танталаті літію* епюра внутрішньої полярності подібна до показаної на рис. 7.18, *б*.

Залишкова поляризація. Крім спонтанної поляризації піроелектриків, тверді діелектрики можуть мати й інший тип поляризації, що існує без прикладання до діелектрика зовнішнього електричного поля. Структура таких

діелектриків має бути неоднорідною для того, щоб їх поляризація, спочатку ініційована електричним (або іншим) способом, зберігалася тривалий час, хоча й була метастабільною. Зазвичай електрична поляризація, індукована зовнішнім електричним полем, після вимикання поля дуже швидко зникає, оскільки рівноважний стан діелектрика (якщо він не піроелектрик) відповідає неполяризованому станові.

Однак у деяких випадках поляризований стан усе ж таки зберігається неоднорідним діелектриком тривалий час після зняття поля – виникає *залишкова поляризація*. Її може зумовити, наприклад, «заморожування» деяких механізмів теплової і міграційної поляризацій, якщо час релаксації з тим чи тих причин різко зростає. Залишкову поляризацію можуть створювати також електричні заряди, що впроваджені в діелектрик під час попередньої електризації і закріпилися в ньому на поверхневих або об'ємних «пастках». Якщо діелектрик із залишковою поляризацією не екранований металевими електродами, то він створює в навколишньому просторі електростатичне поле, подібно тому, як постійний магніт створює магнітне поле.

Діелектрики, що тривалий час зберігають в об'ємі або на поверхні електричні заряди і створюють у навколишньому просторі постійне електричне поле, називають ***електретами***.

Способи формування електретів різні. Звичайний технологічний спосіб створення залишкової поляризації – використання додаткового активувального впливу на діелектрик (крім сильного електричного поля). Цей вплив прискорює *процес поляризації* (орієнтацію диполів, полярних комплексів, радикалів, доменів) або *процес електризації* (міграцію електронного, діркового або іонного зарядів і їх закріплення на пастках). Залежно від активувального впливу на залишкову поляризацію (нагрівання, освітлення, радіації, магнітного поля, механічного розтягання) електрети класифікують на термо-, фото-, радіо-, магніто-, механоелектрети й ін.

Залишкова поляризація може формуватися за двома основними механізмами (рис. 7.20): унаслідок утворення гетерозарядів, знак яких протилежний полярності формувальних електродів, або в результаті захоплення діелектриком гомозарядів такого самого знака, що й знак заряду на електроді. Важливі умови тривалого існування сформованого електрета – ***мала провідність*** вихідного діелектрика ($\sigma < 10^{-11}$ См/м) і великі енергетичні бар'єри для дипольних релаксаторів і захоплених носіїв заряду.

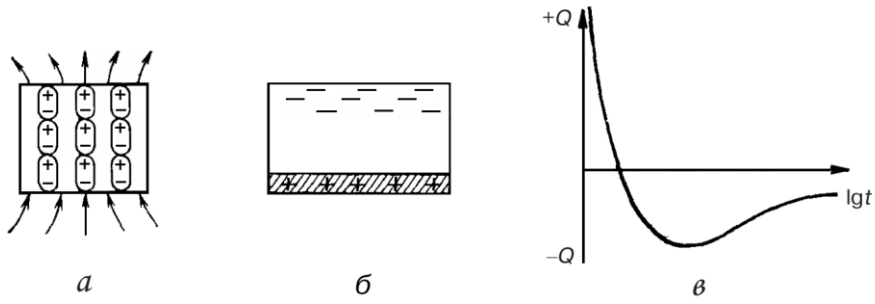


Рис. 7.20. Основні механізми створення залишкової поляризації електретів: *а* – поляризація макродиполів; *б* – упровадження в діелектрик електричного заряду (електронів); *в* – зміна з часом заряду на поверхні електрета (гетерозаряд змінюється гомозарядом)

Термоелектрети отримують, нагріваючи діелектрик у сильному електричному полі. При цьому утворюються як гомозаряди, так і гетерозаряди. Гомозаряд може формуватися, наприклад, унаслідок термостимульованої інжекції електронів з катода (або дірок з анода).

Гетерозаряд з'являється завдяки різним «домішковим» механізмам поляризації – теплової поляризації (електронної, іонної або дипольної), міграційної поляризації (об'ємнозарядної згідно з механізмом Максвелла–Вагнера). Під дією поля через нагрітий діелектрик проходить абсорбційний струм, що свідчить про нагромадження в діелектрику просторово розділених об'ємних зарядів, що приводять до макроскопічного електричного моменту – поляризованості. Після такої змушеної «температурної поляризації» діелектрик охолоджують, не вимикаючи електричного поля; при цьому поляризований стан «заморожується».

Формуванню термоелектрета сприяє різке збільшення часу релаксації τ для охолодження: $\tau \sim \exp(U/kT)$. Щоб істотно збільшити τ, тобто підвищити тривалість існування електретного стану, використовують не тільки експонентну залежність τ температури T, але й можливість різкого зростання τ у разі зміни потенціального бар'єра U. Тому воскоподібні діелектрики в процесі підготування термоелектретів поляризують вище від температури плавлення, полімери поляризують вище від температури їх склування, а сегнетоелектрики – вище від точки Кюрі. У результаті після циклу температурної поляризації час релаксації підвищується в мільйони разів, що сприяє збереженню електрета протягом багатьох років.

Проте залишкова поляризація в електретах завжди *метастабільна*: прогрівання термоелектрета без прикладання електричного поля призводить до його деполяризації. Це відрізняє залишкову поляризацію від спонтанної: для сегнетоелектриків і піроелектриків поляризований стан енергетично вигідний і нагрівання їх не деполяризує.

Унаслідок принципової нестабільності властивості електретів змінюються з часом, але ці зміни відбуваються здебільшого відразу ж після їх виготовлення. Змінюється як гетерозаряд, так і гомозаряд, причому зумовлений їх різницею результуючий заряд електрета може згодом навіть змінювати знак.

До термоелектретних матеріалів належать:

– суміші легкоплавких аморфних речовин (віск, бітуми, смоли). Із них виготовляли перші електрети; тепер ці матеріали не мають технічного застосування через низьку механічну міцність і нетермостабільність;

– керамічні матеріали (титанати кальцію і стронцію, рутил і т. ін.), стекла, ситали, різні монокристали (оксиди, фториди, халькогеніди). Ці електрети мають тимчасову термічну стабільність властивостей, але недостатньо технологічні;

– сегнетокераміка (переважно цирконат-титанат свинцю), температурну поляризацію якої зумовлює орієнтація доменів. Від п'єзоелементів на основі ЦТС електрети відрізняються відсутністю електродів;

– полімерні матеріали, виготовлювані за технологією термоелектретів (наприклад, полівініліденфторид).

Залишкову поляризацію можна отримати майже в будь-якому твердому діелектрику, оскільки термоактивовані носії заряду за наявності поляризувального поля захоплюються пастками – дефектами структури. Нагріваючи потім термополяризований діелектрик, можна за струмом деполяризації визначити його енергетичну структуру і концентрацію дефектів у кристалах та полікристалах.

Фотоелектрети виготовлюють з діелектриків, які мають підвищену фоточутливість, але малу темнову електропровідність ($\sigma < 10^{-14}$ См/м). Формування електричного заряду в таких електретах залежить як від електричного поля, так і від освітленості. На освітлених ділянках фоточутливого діелектрика носії заряду звільняються унаслідок фотоефекту і потім дрейфують у діелектрик, розподіляючись в ньому відповідно до освітлених і тіньових ділянок (осідаючи на пастках і утворюючи гомозаряд). У результаті після вимикання електричного поля і світла поблизу поверхні діелектрика-фотоелектрета залишається електричне зображення, яке можна або зчитувати електронним променем, або виявляти осадженням барвного порошку, частинки якого притягуються до заряджених ділянок фотоелектрета електростатичними силами. Фотоелектретне зображення може бути ліквідовано («стерто») сильним електричним полем або суцільним засвічуванням фоточутливого діелектричного шару.

У якості матеріалів для фотоелектретів використовують фоточутливі діелектрики, зручні для виготовлення великих пластин **(**селен**,** оксид цинку, сульфіди й селеніди цинку та кадмію й ін). Фотоелектретний ефект можна отримати у досить широкому колі полікристалів і кристалів, таких як сірка, антрацен, нафталін, силікосіленит ($Bi_{12}SiO_{20}$) та ін. Фотоелектрети широко застосовують у техніці ксерографії («суха» фотографія), використовуваної в сучасних фотокопіювальних пристроях. Типовий ксерографічний процес відрізняється від процесу поляризації фотоелектрета, оскільки використовується деполяризація електрета світлом. Електрофоточутлива пластина, що являє собою провідну підкладку, покриту тонким шаром фотоелектрета, заздалегідь заряджають у темряві коронним розрядом. На пластину проектують зображення для репродукції. Завдяки низькій темновій провідності гомозаряди сформованого електрета зберігаються досить довго. В освітлених місцях заряди релаксують, створюючи сховане електричне зображення, що потім за допомогою пігментних порошків переноситься на папір.

Електроелектрети. У деяких випадках для формування залишкової поляризації достатньо лише наявності сильного електричного поля (без додаткового активувального впливу). Такі *електроелектрети* виготовляють переважно з полімерних плівок. Гомозаряд електроелектрета формується електризацією однієї з поверхонь плівки (на іншу поверхню заздалегідь наносять металевий електрод).

Застосовують різні методи електризації, в результаті яких на поверхню діелектрика осаджується *поверхневий заряд* або в полімер упроваджується *об'ємний заряд*. Для цього часто використовують коронний електричний розряд над поверхнею електризованої плівки: при цьому електрони, що бомбардують діелектрик, закріплюються на поверхневих «пастках». Частина електронів дифундує вглиб діелектрика, заповнюючи об'ємні «пастки». Компенсуючий заряд формується на другому електроді. Просторово розділені заряджені ділянки створюють усередині електрета і над його поверхнею електростатичне поле. У ряді випадків для формування електрета доцільно використовувати іскровий розряд у газі над поверхнею полімеру. Інжекція електронів при цьому відбувається більш інтенсивно, але їх просторовий розподіл виявляється менш однорідним. Для підвищення однорідності гомозаряду застосовують контактні методи електризації, коли електричне поле подається на полімерну плівку через тонкий шар рідкого діелектрика.

Для формування гомозаряду в електретах використовують також електронні пучки. Така сучасна технологія дозволяє контролювати величину інжектованого заряду й енергію електронів (або іонів), що бомбардують полімер, а також задавати глибину їх проникнення в полімер. Таким чином, можна керувати розподілом гомозаряду в електреті. Перспективний метод одержання високостабільних електретів – це метод іонної імплантації, застосовуваний зазвичай для легування напівпровідникових матеріалів.

Електроелектрет може бути приготований майже з будь-якого полімерного діелектрика. Одними з кращих електретних матеріалів є політетрафторетилен (ПТФЕ) і сополімери на його основі: $[–CF_2–CF_2–]_n$, $[–CF_2–CH_2–]_n$ т. ін. Ці матеріали вирізняються термо- і вологостійкістю, еластичністю, високою механічною й електричною міцністю, а також надзвичайно низкою провідністю: $\sigma < 10^{-14}$ См/м. Ці параметри визначають довгострокову стабільність властивостей полімерного електрета.

Радіоелектрети отримують опромінюванням діелектрика швидкими частинками або променями. Незалежно від первісної природи цих частинок у діелектрику під їх дією активуються електрони, що захоплюються структурними дефектами й утворюють об’ємні заряди. У радіоелектретах поділ позитивного і негативного зарядів, що зумовлює утворення залишкової поляризації (електретного стану діелектричного матеріалу), можна отримати як прикладанням зовнішнього електричного поля, так і без нього. В останньому випадку електричні заряди розділяються через нерівномірність поглинання жорсткого випромінювання в обсязі діелектрика: при цьому індукується градієнт електричного поля, що розподіляє електрони і дірки по пастках. Цей метод електризації застосовують не стільки для одержання електретів, скільки в радіометрах для вимірювання доз випромінювань.

Електретний стан у діелектриках можна досягнути й іншими методами. Наприклад, для створення поляризованого стану у ***магнітоелектретів*** використовують одночасно електричне і магнітне поля. ***Механоелектрети*** одержують у процесі механічної деформації деяких діелектриків – зазвичай розтяганням полімерних плівок. Деякі полярні полімери під час механічного розтягання поляризуються і набувають нецентросиметричної структури (полівініліденфторид). ***Трибоелектрети*** виникають унаслідок тертя двох різних діелектриків. Два діелектрики під час зіткнення виконують різну роботу виходу електронів: з діелектрика з меншою роботою виходу електрони переходять у діелектрик з більшою роботою виходу. Цікаво зазначити, що

вперше електричні явища спостерігалися під час тертя янтарю по тканині (грецька назва янтарю – «електрон»), і саме цьому явищу зобов’язані назви таких науково-технічних галузей, як «електротехніка» і «електроніка».

7.6. Сегнетоелектрики

Сегнетоелектрики характеризуються *спонтанною поляризацією* P_c, *напрям якої можна змінювати* прикладанням ззовні електричного поля. Власну поляризацію, крім сегнетоелектриків, мають також електрети і піроелектрики. Однак, на відміну від *залишкової* поляризації електретів, *спонтанна* поляризація характеризує стабільний термодинамічний стан полярних діелектриків. Тому залишкова поляризація зникає під час нагрівання або опромінення електрета, у той час, як спонтанна поляризація – це структурна особливість полярного кристала. Вона тільки змінюється під зовнішніми впливами на піроелектрик (або сегнетоелектрик), але потім цілком відновлюється з набуттям ним початкових умов, у яких перебував кристал до цих впливів.

Піроелектрика – один з можливих проявів спонтанної поляризації P_c полярних кристалів. Прикладене ззовні електричне поле не може змінити напрям спонтанної поляризації піроелектрика, що зберігається аж до плавлення кристалу. В сегнетоелектриках P_c не тільки змінюється в електричному полі, але й з підвищенням температури знижується до повного зникнення – задовго до плавлення кристала.

Отже, сегнетоелектрики являють собою підклас піроелектриків, у якому спонтанно поляризований стан недостатньо стійкий і тому досить лабільний (податливий). Цей стан може бути змінено зовнішніми впливами: електричним полем, зміною температури, механічним тиском і т. ін. (рис. 7.21).

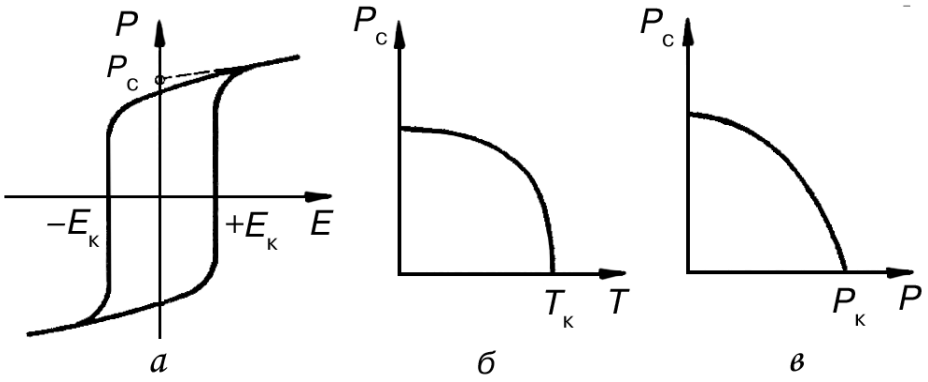


Рис. 7.21. Залежність поляризованості P сегнетоелектриків від напруженості електричного поля (*а*) і спонтанної поляризованості P_c від температури (*б*) і тиску (*в*)

Важлива особливість сегнетоелектриків, що дозволяє вважати їх «електричним аналогом феромагнетиків» - це спонтанний поділ сегнетоелектрика на безліч доменів. Усередині кожного домену спонтанна поляризація спрямована однаково, але в різних доменах напрями P_c

розрізняються. Утворення полідоменної структури в сегнетоелектриках вигідне енергетично, оскільки монодоменний кристал створює в навколишньому просторі зовнішнє електричне поле (будучи електретом). Очевидно, що енергія цього поля знижується зі зменшенням розмірів доменів. Однак у процесі поділу на домени зростає енергія доменних стінок – меж, що розділяють ділянки з різними напрямами спонтанної поляризації. Залежно від температури, властивостей навколишнього середовища і структурних дефектів кристала утворюється відносно стійка полідоменна структура: рівноважні розміри сегнетоелектричних доменів зазвичай становлять від сотих часток міліметра до декількох міліметрів.

Електричне поле E змушує сегнетоелектричні домени, орієнтовані хаотично, набувати однакової орієнтації; але із зростанням величини E поляризація домени зливаються і поляризація досягає насичення. Стан з орієнтованими доменами зберігається і у разі зниження поля надалі до нуля. Як видно з рис. 7.21, *а*, поляризація без прикладання зовнішнього поля (якщо $E = 0$) прагне зберігати свій сталий напрям. Якщо ж *змінити полярність* прикладеного ззовні поля E і збільшувати його в напрямі, протилежному до $P_с$, то воно, не змінюючи абсолютної величини спонтанної поляризації, стрибком змінить її напрям.

Для такої «примусової» зміни напряму $P_с$, тобто для *переполяризації сегнетоелектрика*, до нього треба прикласти електричне поле певної величини, що називається коерцитивним полем $E_к$ (рис. 7.21, *а*). Іноді величина цього поля досягає дуже великого значення, і тоді сегнетоелектрик стає подібним до піроелектрика. Проте під час нагрівання такого «жорсткого» сегнетоелектрика, у міру наближення його температури до точки Кюрі $T_к$, його критичне поле $E_к$ швидко знижується, тому поблизу точки Кюрі вже можна спостерігати діелектричний гістерезис ($E_к$, як і $P_с$, перетворюється в нуль, якщо $T = T_к$). У піроелектрику, навпаки, точки Кюрі немає, а коерцитивне поле набагато перевищує поле електричного пробою, тобто такий кристал швидше зруйнується, ніж змінить напрям своєї внутрішньої поляризації.

Тому вважається, що наявність діелектричного гістерезису – це необхідна і достатня властивість сегнетоелектричного стану. Якщо температура перевищує критичну $T_к$, то зникає як петля гістерезису, так і сегнетоелектричний стан (якщо $T > T_к$, $P_с = 0$, рис. 7.21, *б*). Так само, як і зростання температури, на значення $P_с$ впливає підвищення гідростатичного (всебічного) тиску (рис. 7.21, *в*). Високий тиск призводить до зникнення спонтанної поляризації сегнетоелектрика, але піроелектрик і під дією тиску зберігає $P_с$ аж до руйнування кристала.

Підводячи підсумок, можна зробити висновок, що сегнетоелектрики – це

особливі, *нелінійні піроелектрики*. Вони істотно відрізняються від лінійних піроелектриків типу турмаліну або сульфату літію. Ніякі електричні поля лінійних піроелектриків (на відміну від сегнетоелектриків) не можуть змінити напрям спонтанної поляризації аж до електричного пробою. При цьому P_c, хоча і зменшується з підвищенням температури, однак не перетворюється в нуль аж до плавлення кристалів. Спонтанна поляризація P_c нелінійних піроелектриків – сегнетоелектриків – стає нульовою задовго до плавлення кристала через структурну перебудову полярного кристала під час ФП, що відбувається в ньому.

Говорячи про ***активні діелектрики***, мають на увазі насамперед сегнетоелектрики або близькі до них діелектрики. Справді, саме у сегнетоелектриках всі «перетворювальні» характеристики виражені найсильніше. Наприклад, рекордно високі значення п'єзоелектричних модулів спостерігаються у кристалах сегнетової солі й у сегнетоелектрику сульфоіодиду сурми (SbSI). Найвищі значення піроелектричних коефіцієнтів мають також сегнетоелектричні кристали (тригліцинсульфат).

Тому для виготовлення теплових приймачів інфрачервоного випромінювання, у яких використовується піроелектричний ефект, застосовуються саме сегнетоелектрики (нелінійні піроелектрики). У п'єзоелектричній техніці також найбільш широке застосування знаходять сегнетоелектрики, зокрема сегнетоелектрична кераміка типу ЦТС = PZT = $Pb(Zr,Ti)O_3$. Як оптичні детектори (де використовується фотополяризація) тепер використовують також кристали сегнетоелектрика дигідрофосфату калію (KDP), а для запису оптичних голограм знову застосовують сегнетоелектричні кристали (ніобату стронцію-барію і ніобату літію).

Фізичні основи сегнетоелектрики. Зупинимося на основних фізичних причинах виникнення сегнетоелектричних властивостей деяких іонних кристалів. Покажемо, насамперед, що для сегнетоелектриків велике значення має *ангармонізм*, який виявляється в коливаннях іонів. Це означає нелінійність «квазіпружного» зв'язку між взаємним зсувом іонів кристала.

Для якісного аналізу використовують одновимірний ланцюжок іонів – як найпростішу модель. Використаємо розкладання енергії U лінійного ланцюжка іонів у ряд за величиною пружних зміщень x:

$$U(x) = \tfrac{1}{2}\, cx^2 + \tfrac{1}{4}\, bx^4 + \ldots\ldots \qquad (7.30)$$

Для розгляду поляризації звичайних («лінійних») діелектриків досить обмежитися першим членом цього розкладання: $U(x) = \tfrac{1}{2}cx^2$. Для виявлення ролі

ангармонізму можна обмежитися простим наближенням, що враховує, крім квадратичного члена розкладання енергії з коефіцієнтом пружності *c,* перший ангармонічний член з коефіцієнтом ангармонізму $b > 0$. Для спрощення передбачається, що сегнетоелектрики вище від точки Кюрі ($T_к$), тобто у неполярній (параелектричній) фазі центросиметричні, в той час, як полярні сегнетоелектричні кристали нецентросиметричні.

У разі переходу в спонтанно поляризований стан (нижче $T_к$) до розкладання в ряд функції $U(x)$ додається лінійний за величиною спонтанного зміщення член Fx:

$$U(x) = ½\, cx^2 + ¼\, bx^4 - Fx, \qquad (7.31)$$

де x деформація і F – напруженість внутрішнього (спонтанного) електричного поля.

Графіки функції $U(x)$ для випадків $c > 0$ і $c < 0$ зображено на рис. 7.22. Видно, що нижче від точки Кюрі виникає постійне зміщення $x_с$, тобто спонтанна деформація, за якої енергія $U(x)$ мінімальна. Оскільки спонтанно поляризований стан при $x = x_с$ рівноважний, то сумарна сила, що діє на систему зарядів у цьому стані, дорівнює нулю:

$$\partial U(x)/\partial x = 0, \text{ якщо } x = x_с, \text{ тобто } cx_с + bx_с^3 - F = 0. \qquad (7.32)$$

Зі спонтанною поляризацією пов'язане електричне поле, назване коерцитивним полем: $F_с = \beta P_с$, де β – коефіцієнт Лоренца. Для одно вимірної моделі сегнетоелектрика, поданого простим лінійним ланцюжком іонів, $P_с = np_с = nqx_с$, де n – концентрація; q – заряд іонів. Підставляючи отримане співвідношення в рівняння (7.32), одержуємо кубічне рівняння

$$cx_с + bx_с^3 - nq^2\beta x_с = 0, \qquad (7.33)$$

де параметр c характеризує «пружність», а b – параметр ангармонізму. Це рівняння має такі три корені:

$$x_1 = 0;\ x_{2,3} = \sqrt{(nq2\beta - c)/b}\,. \qquad (7.34)$$

Оскільки розглядається спонтанно поляризована фаза зі спонтанною деформацією $x_с \neq 0$, то перший розв'язок ($x_1 = 0$) є побічним і нижче від точки Кюрі не реалізується.

Аналіз двох інших отриманих розв'язків дозволяє зробити такі висновки. По-перше, знаки «±» означають два рівноцінні можливі напрями спонтанної поляризації, що відповідають двом однаковим за абсолютною величиною, але різним за напрямом зміщення іонів: $\pm x_с$. Це відповідає двом значенням $\pm P_с$. Зазвичай спонтанна поляризованість сегнетоелектриків в одних частинах

кристала спрямована в один бік, а в інших – у другий (саме ці ділянки з однаково спрямованою P_c називають доменами).

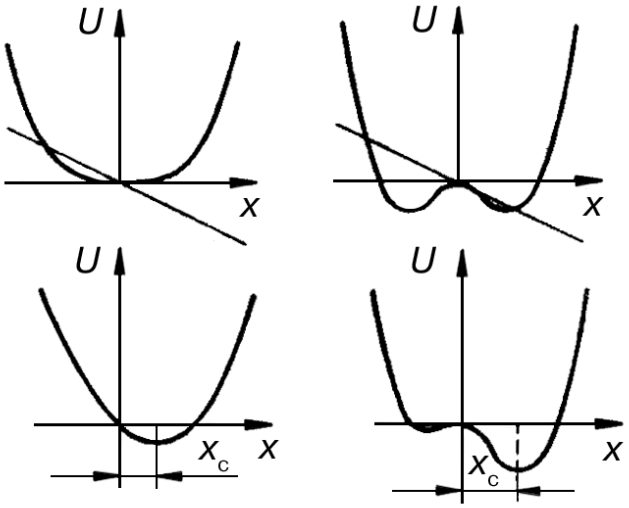


Рис. 7.22. Ангармонізм і сегнетоелектрика: залежність енергії U «сегнетоактивного» іона від його локалізації x у кристалічних ґратках з урахуванням лінійного за деформацією внеску Fx, що й зумовлює спонтанну деформацію x_c

По-друге, у кристалах зі слабко вираженим ангармонізмом, коли $b \cong 0$, спонтанні зміщення іонів узагалі неможливі. Отже, *ангармонізм – одна з визначальних властивостей сегнетоелектричних кристалів.*

По-третє, рівняння (7.33) має дійсні корені $x_{2,3}$ тільки за умови $nq^2\beta > c$ (бо $b > 0$). Щоб з'ясувати фізичний зміст цієї важливої нерівності – умови появи спонтанної поляризації – треба помножити ліву і праву частини виразу $nq^2\beta > c$ на деформацію x:

$$nq^2\beta x > cx. \qquad (7.35)$$

Права частина нерівності (7.35) відповідає *пружній силі*, що протидіє сегнетоелектричному спонтанному зсуву. Вона за своєю природою відповідає відштовхуванню електронних оболонок іонів і є взаємодією, що *повертає неполярний стан*. Отже, і в лівій частині нерівності (7.35) вираз $nq^2\beta x$ має розмірність і зміст *сили,* що називають *ведучою* взаємодією (що призводить до сегнетоелектрики). Спонтанна поляризація виникає в тих кристалах, у яких *ведуча взаємодія перевищує протидіючу взаємодію.*

Аналізуючи вираз (7.35), можна дійти висновку, що появі сегнетоелектричного стану в іонних кристалах сприяють: висока густина кристала (для цієї простої моделі це параметр n), великий електричний заряд q зміщуваних іонів – у формулі (7.35) це q^2 – а також підвищений фактор Лоренца β. Порівнюючи цей якісний результат з експериментальними даними, можна

переконатися в його справедливості. Дійсно, серед великої кількості добре вивчених лужногалоїдних кристалів типу NaCl сегнетоелектрики невідомі: іони в цих кристалах однозарядні: Na^{+1} і Cl^{-1}, а фактор Лоренца малий: $1/3\varepsilon_0$ (ε_0 – діелектрична проникність вакууму).

Проте в одному з найвідоміших сегнетоелектриків – титанаті барію $BaTiO_3$, – іон титану Ti^{+4} має валентність 4 (тобто q^2 у 16 разів більший, ніж у лужногалоїдних кристалах). Фактор Лоренца β у титанаті барію в п'ять разів перевищує звичайне для простих кубічних кристалів значення $1/3\varepsilon_0$, що зумовлено особливою кристалічною структурою титанату барію (типу перовскиту – мінералу $CaTiO_3$).

У перовскитах, що мають загальну формулу ABO_3, малий за величиною іон B оточує кисневий октаедр (рис. 7.23). Саме зміщення цього «сегнетоактивного» іона і робить найбільший внесок у дипольний момент елементарної комірки, де створюється спонтанна поляризація. Значне зміщення малого за розміром чотиривалентного катіона B^{+4} у кисневому октаедрі зумовлено тим, що навколишні його великі аніони O^{-2}, відштовхуючи один одного, залишають усередині октаедра простір для зрушення малого іона B^{+4}. Це сприяє появі спонтанної поляризації в перовскитах.

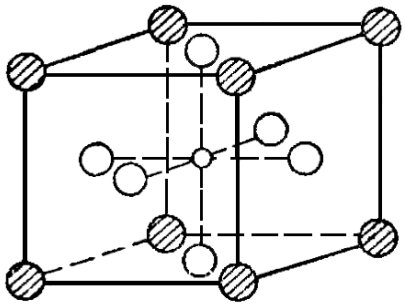


Рис. 7.23. Кристалічна структура перовскиту ABO_3: «сегнетоактивні» іони B^{+4} оточені кисневими октаедрами, іони A^{+2} розмежені між октаедрами

Титанат барію – один із багатьох сегнетоелектриків зі структурою перовскиту (основні експериментальні характеристики цього кристала показано на рис. 7.24). Основні експериментальні дані для декількох інших кристалів цього типу наведено в табл. 7.4. Крім температури $T_к$ фазового переходу (ФП), у цій таблиці подано параметри закону Кюрі–Вейса, що описують температурну залежність діелектричної проникності вище від точки Кюрі, $\varepsilon \cong C/(T - \theta)$, а також ширину забороненої зони для електронів провідності E_g і температурний коефіцієнт сегнетоелектричної «м'якої моди» у неполярній (параелектричній) фазі: $\omega_{TO} = A\sqrt{(T-\theta)}$.

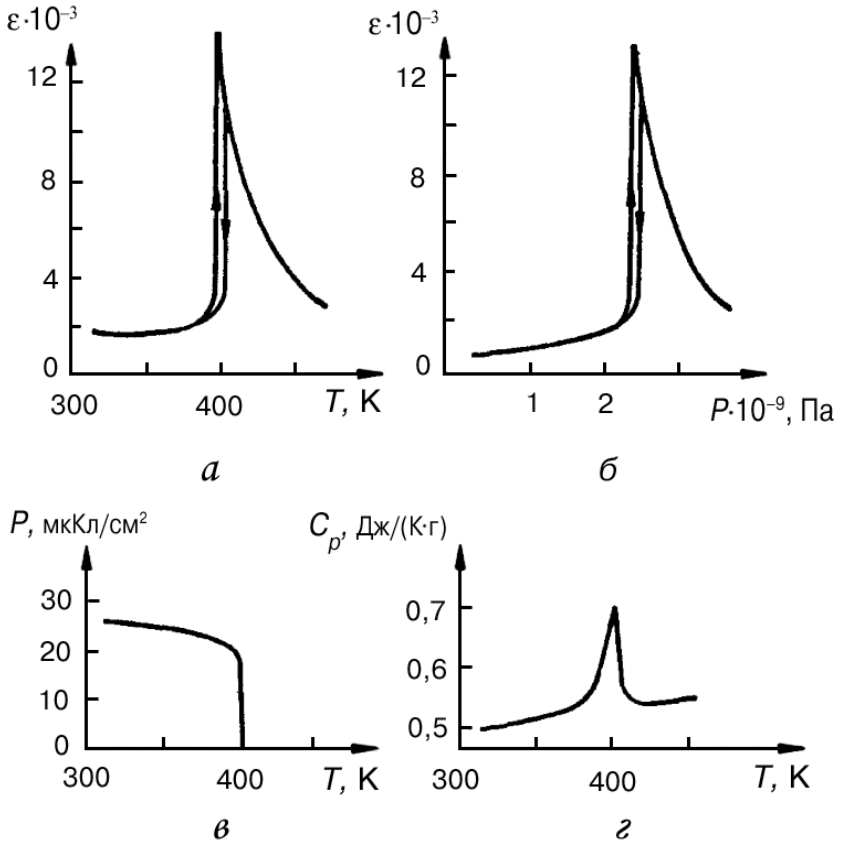


Рис. 7.24. Основні характеристики титанату барію – сегнетоелектрика з ФП1:
а – залежність діелектричної проникності ε від температури; *б* – залежність ε від тиску;
в – температурна залежність спонтанної поляризації; *г* – температурна залежність теплоємності

Наявність такого особливого поперечного оптичного коливання – відмітна ознака перовскитових сегнетоелектриків, що за природою ФП належать до *сегнетоелектриків типу зміщення*. (Динамічні властивості цих кристалів описано далі – у розділі 9.3).

Параметри декількох сегнетоелектриків іншого класу із ФП типу *порядок – безпорядок* (табл. 7.4) вирізняються передусім на два порядки меншим значенням сталої Кюрі–Вейса *C*, а також наближенням температури ФП $T_к$ до температури Кюрі–Вейса θ (сегнетоелектричний перехід у цих кристалах добре описується моделлю переходу першого роду, ФП1, див. розділ 9.3).

Температурну залежність діелектричної проникності та спонтанної поляризованості сегнетоелектриків типу порядок-безпорядок показано на рис. 7.25, що пояснюється термодинамічною теорією ФП другого роду. Динамічні властивості цих кристалів відрізняються від властивостей сегнетоелектриків з переходом типу зміщення.

Таблиця 7.4.

Основні класи сегнетоелектричних кристалів і їх властивості за даними НВЧ досліджень

Речовина	P_c, мкКл $\cdot см^{-2}$	$T_к$, K	θ, К	$3 \cdot 10^{-4}$, К	W_g, еВ	$A/2\pi$, ГГц $\cdot$ $К^{-1/2}$
Складні оксиди типу перовскиту			–			
$CaTiO_3$	–	–	90	4,5	3,2	170
$SrTiO_3$	–	–	35	8,4	3,2	180
$BaTiO_3$	30	400	388	12	3,3	75
$PbTiO_3$	80	780	730	15	3,1	90
$KNbO_3$	30	685	625	18	3,4	95
$LiNbO_3$	70	1500	–	–	3,6	–
Кристали з водородними зв'язками:						
сегнетова сіль	0,25	297	291	0,17	–	–
	–	255	257	0,14	–	–
дейтована	–	308	300	–	–	–
сегнетова сіль	0,35	251	253	–	–	–
ТГС	2,8	322,7	322	0,28	–	8,1
ДТГС	3,2	327,5	327	0,27	–	10
КДР	4,7	123	118	0,28	–	180
ДКДР	4,8	216	208	0,31	–	37
Халькогеніди						
SbSI	50	295	285	23	1,9	–
SbSBr	10	95	82	12	2,2	–
PbTe	–	–	–	14	0,2	–

Особливою і цікавою властивістю кристалів з переходом «порядок – безпорядок» є ізотопний ефект – зміщення точки Кюрі в разі заміни водню на дейтерій (табл. 7.4). Це свідчить про важливу роль *водневих зв'язків* для більшості сегнетоелектриків таких типів. Підсумовані основні експериментальні характеристики сегнетоелектриків цього типу показано на рис. 7.25.

Останніми роками виявлено і досліджено сегнетоелектричні кристали, що не містять кисню. Це здебільшого *халькогеніди* (табл. 7.4). Цих сегнетоелектриків вирізняє низька ширина забороненої зони електронного спектра, тобто такі кристали належать до сегнетоелектриків-напівпровідників.

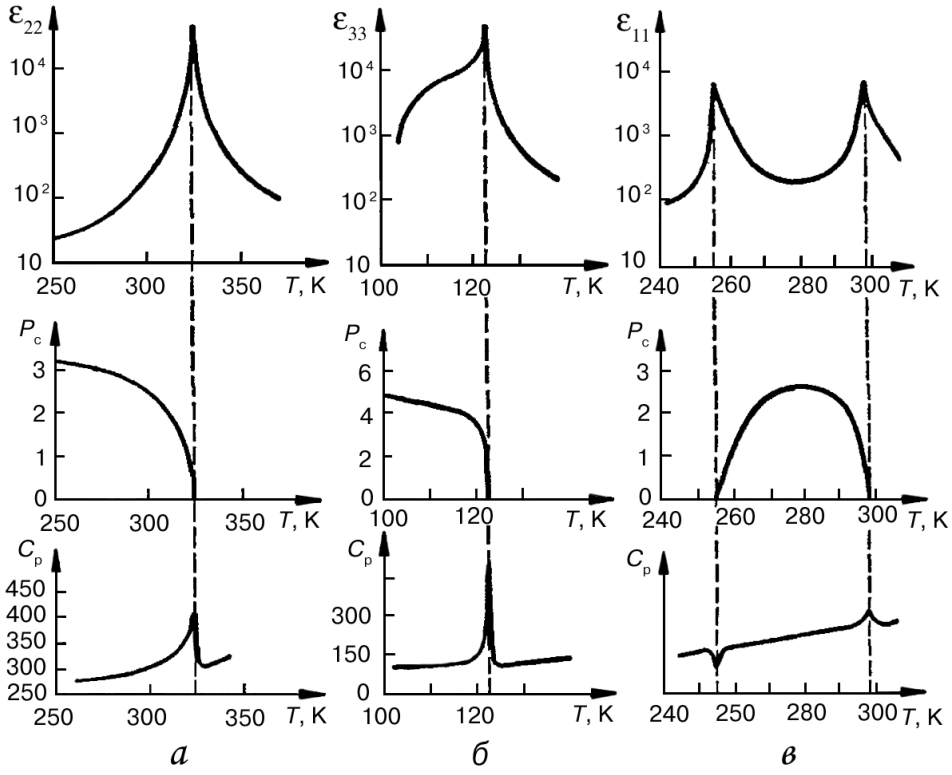


Рис. 7.25. Температурні залежності відносної діелектричної проникності, спонтанної поляризованості (мк·Кл/см^2) і питомої теплоємності (Дж/(град·моль)) для кристалів, близьких до моделі ФП «порядок-безпорядок»: *а* – тригліцинсульфату (ТГС), $NH_2CH_2(COOH)_3 \cdot H_2SO_4$; *б* – дигірофосфату калію (KDP), KH_2PO_4; *в* – сегнетової солі (СС) $KNa_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$

На властивості сегнетоелектриків істотно впливає їх доменна структура. Утворення полідоменної структури сегнетоелектричних кристалів нижче за температуру ФП енергетично вигідно. Монодоменний кристал (рис. 7.26, *а*) створює електричне поле в навколишньому просторі (як електрет), на що затрачається деяка енергія W_1. Видно, що енергія зовнішнього поля вже дводоменного кристала буде меншою (рис. 7.26, *б*), ніж монодоменного. Отже, з утворенням полідоменної структури загальна енергія кристала має знижуватися. Це зниження енергії обмежується ростом енергії W_2, затрачуваної на утворення тонких доменних стінок, що розділяють ділянки з різним напрямом P_c (рис. 7.26, *в*).

Залежно від температури, електропровідних властивостей навколишнього середовища і структурних дефектів стійким стає такий середній розмір доменів, за якого сума $W_1 + W_2$ буде мінімальною. Зазвичай рівноважні розміри доменів сегнетоелектричних кристалів складають від сотих часток міліметра до декількох міліметрів.

Лінійні піроелектрики, що характеризуються «жорсткою» орієнтацією спонтанної поляризованості, на домени не розбиваються. Проте в навколишньому

просторі вони електричного поля зазвичай не створюють, оскільки в них спонтанна поляризація екранується електричним зарядом, що рухається до поверхні (рис. 7.26, *г*).

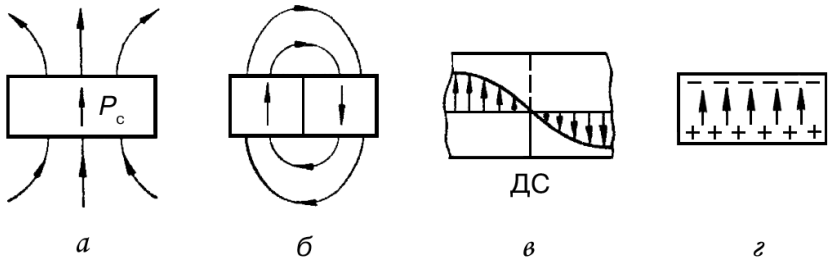


Рис. 7.26. Доменна структура сегнетоелектриків: *а* – монодоменний кристал, що створює в навколишньому просторі деполяризувальне електричне поле; *б* – дводоменний кристал, деполяризувальне поле якого зменшилося; *в* – структура доменної стінки (ДС), в околі якої P_c поступово змінює свій напрям на протилежне; *г* – порівняння з піроелектриком, у якому деполяризувальне поле екрановане зарядами на поверхні кристала

Зі змінюванням температури навколишнього середовища поляризованість, що змінюється з підвищенням температури, не встигає компенсуватися електропровідністю і виявляється як піроелектричний ефект. Лише «свіжі відколи» піроелектричного кристала тимчасово утворюють електрет (доки в ньому знову не настане електрична компенсація P_c).

Можливість спонтанного дроблення на домени пояснюється лабільністю сегнетоелектричного стану порівняно з типово піроелектричним станом. У зв'язку з цим сегнетоелектрики іноді визначають як ***піроелектрики, що розбиваються на домени***.

Проте для технічного застосування інколи потрібні якраз монодоменні сегнетоелектричні кристали. Їх використовують у піроелектричних датчиках температури, зокрема в теплових телевізійних трубках (відиконах), що перетворюють невидиме ІЧ зображення предметів у видиме на телевізійному екрані зображення. Монодоменну структуру в сегнетоелектриках створюють різними методами: зовнішньою електричною поляризацією, радіоактивним опроміненням кристалів, до яких одночасно прикладено електричне поле, або введенням спеціальних домішок, що утруднюють утворення і переміщення доменних стінок.

Використовуючи сегнетоелектричну кераміку в п'єзотехніці, треба також створювати монодоменізовані структури (інакше в макроскопічному зразку, що складається з багатьох кристалітів і доменів, орієнтованих у різних напрямах, п'єзоефекту не виникає). П'єзокераміку найчастіше поляризують так само, як і термоелектрети – нагріванням і наступним охолодженням у сильному постійному електричному полі. При цьому використовують температурну залежність коерцитивного поля, що істотно зменшується зі зниженням температури (у точці

Кюрі $E_к$ = 0). У нагрітій кераміці домени орієнтуються полем і майже всі залишаються в цьому стані протягом зниження температури до робочого діапазону. Таким чином, п'єзокераміка являє собою *текстуру орієнтованих сегнетоелектричних доменів.* Перегрівання п'єзокераміки призводить до її деполяризації (як і в разі перегрівання звичайних термоелектретів) і втрати нею п'єзоелектричних властивостей, оскільки упорядкування доменів за високої температури порушується.

Рух доменних стінок під дією електричного поля зумовлює нелінійні й частотні властивості сегнетоелектриків. Нелінійность характеризуються гістерезисом. Петля діелектричного гістерезису (рис 7.21, *а*) спричиняється змушеною орієнтацією всіх доменів спочатку в одному, а потім у протилежному напрямі – відповідно до напряму електричного поля. Така *переполяризація* сегнетоелектрика в зовнішньому полі визначає доменний внесок у діелектричну проникність: $\varepsilon_{дом} \sim dP/dE$. Цей діелектричний дуже залежить від напруженості електричного поля; залежність $\varepsilon(E)$ набуває технічного застосування.

Петля діелектричного гістерезису характеризує два різні стани поляризації сегнетоелектричного кристала, які стабільно зберігаються, якщо коерцитивне поле надто велике. Цю властивість використовують у *пристроях пам'яті* цифрових ЕОМ з подвійним кодом інформації, а також в інших приладах сучасної електроніки. Однак переполяризація сегнетоелектричних доменів зі збереженням досить високої прямокутності гістерезисної петлі можлива за відносно невисокої швидкості зміни поля: частота всього циклу не може перевищувати 10^4–10^6 Гц для об'ємних кристалів (але набагато вища для тонких плівок). У разі надвисоких частот доменна переполяризація зазвичай не встигає впливати на змінне електричне поле. Тому використання доменної нелінійності об'ємних сегнетоелектриків обмежується радіочастотним діапазоном. Зауважимо, що в тонких (менших за 1 мкм) сегнетоелектричних плівках час перемикання поляризації знижується до 10^{-9}с, що знаходить застосування в пристроях пам'яті ЕОМ.

Антисегнетоелектрики за своєю фізичною природою, структурою та хімічним складом наближені до сегнетоелектричних кристалів. Однак в антисегнетоелектриках $P_с = 0$, оскільки спонтанна поляризація, яка виникає під час ФП, *скомпенсована* в межах однієї елементарної комірки. Енергія антиполярного стану не дуже відрізняється від енергії полярної фази і тому зовнішні впливи можуть перетворити антисегнетоелектрик у сегнетоелектрик: сильне електричне поле ($E > E_к$) спричиняє ФП з антиполярної у полярну фазу, при цьому виникає подвійна петля діелектричного гістерезисну, рис. 7.27, *е*.

Такий фазовий перехід між антисегнето- і сегнетоелектриком може відбуватися не тільки під впливом сильного електричного поля, але й у результаті зміни температури. Подібна ситуація спостерігається, наприклад, у ніобаті натрію $NaNbO_3$ (рис. 7.27, *б*). У цьому кристалі антисегнетоелектрична фаза існує між температурами ФП 630 і 80 К. Нижче за температуру 80 К $NaNb_3O_3$ перетворюється в сегнетоелектрик, у якому співіснують сегнето- і антисегнетоелектричні фази.

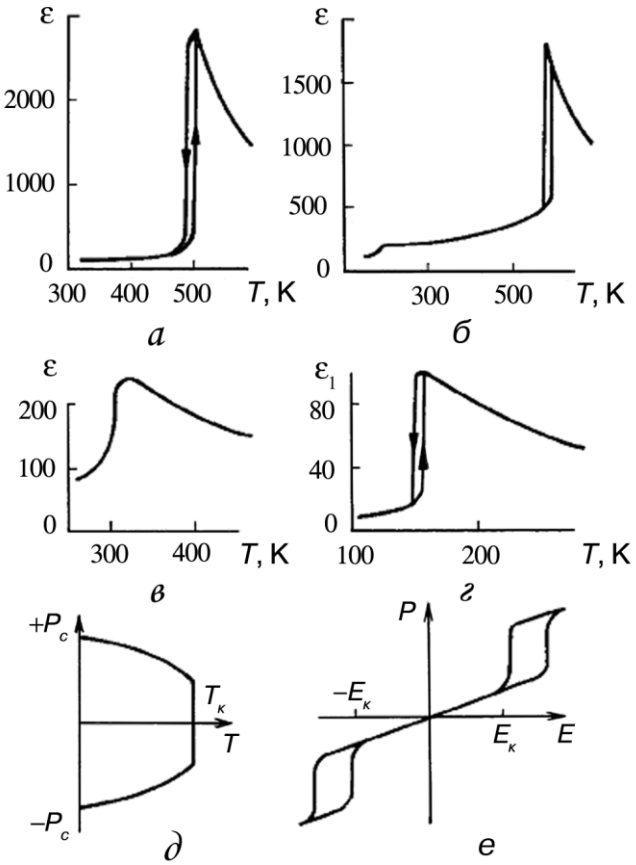


Рис. 7.27. Температурні залежності діелектричної проникності антисегнетоелектриків $PbZrO_3$ (*а*), $NaNbO_3$ (*б*), $PbzMgWO_6$ (*в*), NH_4PO_4 (*г*), а також компенсація спонтанної поляризованості в елементарній комірці антисегнетоелектрика (*д*) і подвійна петля діелектричного гістерезису (*е*)

Антисегнетоелектрична фаза виникає з параелектричної фази, зазвичай, із *«помноженням» елементарної комірки*. Отже, нижче від точки Кюрі в антиполярній фазі розмір елементарної комірки такого кристала у 2, 4, 8 разів перевищує розміри комірки в його неполярній фазі. Спонтанна поляризація при цьому компенсується протилежними зміщеннями зарядів *у межах нової збільшеної комірки*.

Таким чином, в антисегнетоелектриках завдяки «помноженню» елементарної комірки вихідної (неполярної) фази виникле під час ФП полярне зміщення компенсується на елементарному рівні й сумарна спонтанна поляризація $P_c = 0$. Для порівняння зазначимо, що в

сегнетоелектриках ефекту помноження елементарної комірки кристала під час ФП зазвичай не спостерігається: кожна елементарна комірка, що нижча від точки Кюрі, поляризована однаково, і цей ефект для спонтанної поляризації підсумовується в об'ємі кристала, утворюючи $P_c > 0$.

В антисегнетоелектриках помноження комірки кристалічної ґратки під час ФП змінює не тільки симетрію, але й *об'єм* зони Бріллюена. Це дозволяє припустити, що до антисегнетоелектричного ФП призводить динамічна нестійкість ґратки коливальних мод кристала *на межі* зони Бріллюена. Навпаки, у разі сегнетоелектричного ФП м'яка мода (низькочастотна поперечна оптична гілка) знижується з підвищенням температури *в центрі* зони Бріллюена, унаслідок чого сегнетоелектричний перехід має не змінювати об'єм цієї зони.

Таким чином, в антисегнетоелектриках критичне зниження частоти коливальної моди відбувається на межі зони Бріллюена, і тому внаслідок ФП та зниження симетрії кристала об'єм цієї зони має зменшуватися.

Сегнетіелектрики – це такі кристали, у яких спонтанна поляризація P_c скомпенсована лише *частково* (за аналогією з феримагнетиками, у яких частково скомпенсована спонтанна намагніченість). Отже, сегнетоелектрик – це не цілком скомпенсований антисегнетоелектрик. Крім ніобату натрію, до сегнетіелектриків належать WO_3 і $PbCd_{1/2}W_{1/2}O_3$, а також їх деякі ізоструктурні сполуки.

Сегнетоеластики – це кристали, наближені за структурними властивостями до сегнетоелектриків. У них фазові переходи супроводжуються критичними змінами *пружних постійних* кристала, а за нижче критичної температури $T_к$ виникає *спонтанно деформований стан*, подібно до того, як у феромагнетиках виникає спонтанне намагнічення, а в сегнетоелектриках – спонтанно поляризований стан. За аналогією із сегнетоелектриками ці речовини називають сегнетоеластиками (в англомовній літературі – фероеластиками).

У сегнетоеластичній фазі кристал може бути деформований по-різному, причому перехід від однієї *спонтанної деформації* до іншої здійснюється у разі прикладання зовнішніх механічних напружень. Як і сегнетоелектрик, сегнетоеластик за нижчої температури $T_к$ розбивається на домени, у яких спонтанна деформація має різний напрям. Подібно до того процесу, під час якого електричне поле переорієнтує сегнетоелектричні домени, однорідне механічне навантаження монодоменізує сегнетоеластик, тобто перетворює його в однодоменний кристал.

Отже, до сегнетоеластиків належать кристали, які в певному інтервалі

температур спонтанно деформовані, причому ця деформація може бути *переорієнтована* зовнішніми механічними впливами.

Якщо змінюється знак механічної напруги X, знак спонтанної деформації x також змінюється. У звичайних кристалах механічна жорсткість велика, деформація мала і лінійно залежить від механічного напруження за законом Гука (рис. 7.28, *а*). Механічна жорсткість сегнетоеластиків, навпаки, у деяких напрямах невелика, і тому деформація різко наростає у разі додавання напруги X (рис. 7.28, *б*). Однак після досягнення деякого *коерцитивного зусилля* $X_к$ жорсткість знову зростає, відбувається характерне для гістерезису насичення.

Зняття механічного напруження, на відміну від звичайних кристалів, не сприяє негайному відновленню недеформованого стану сегнетоеластиків: у них якийсь час зберігається *залишкова деформація*, що за величиною наближується до спонтанної деформації + $x_с$. Для того щоб зумовити зміну деформації (від + $x_с$ до – $x_с$) потрібно прикласти до кристала зусилля протилежного знака, яке перевищувало б коерцитивне механічне напруження $X_к$. Отже, сегнетоеластик якийсь час може перебувати в одному з двох спонтанно деформованих станів – у стані розтягування (+ $x_с$) або в стані стискання (– $x_с$). Із часом, однак, з'являються сегнетоеластичні домени, і загальна (макроскопічна) спонтанна деформація поступово релаксує до середнього значення $x = 0$, наближаючись до вихідної (нульової) точки механічного гістерезису (рис. 7.28, *б*).

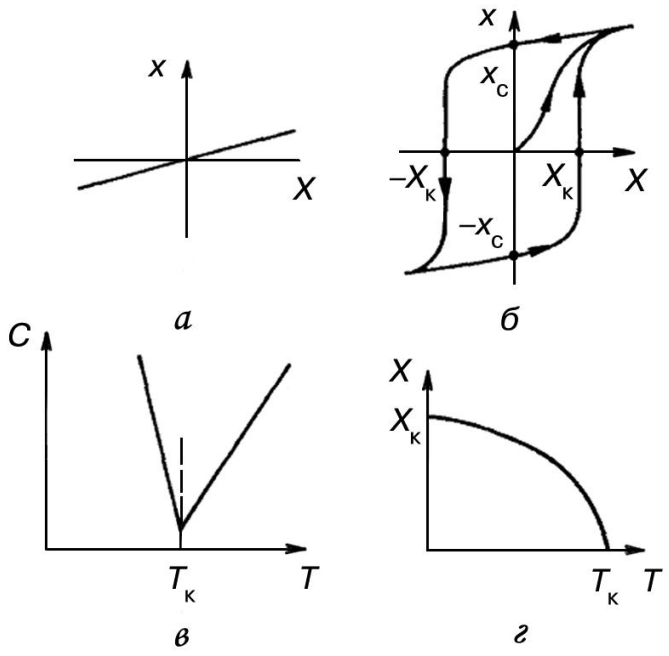
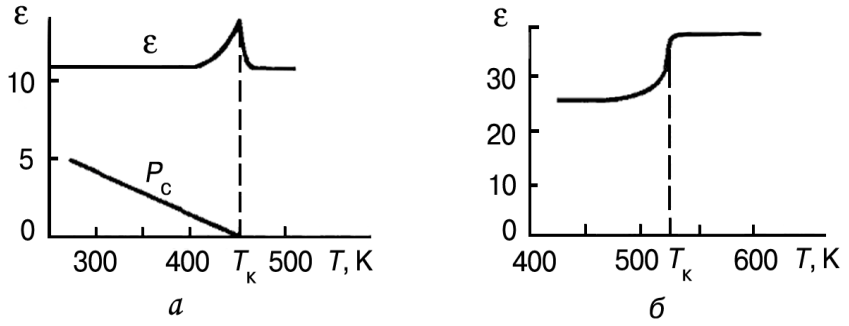


Рис. 7.28. Основні характеристики сегнетоеластиків: *а* – лінійна залежність $x(X)$ у звичайних кристалах; *б* – «механічний» гістерезис сегнетоеластиків; *в* – температурна залежність критичної складової пружної твердості в околі ФП; *г* – температурна зміна спонтанної деформації

Параметр порядку для сегнетоеластичного ФП – це механічна деформація кристала. Тому в сегнетоеластиках в околі ФП може не бути як діелектричних, так і магнітних аномалій. Однак унаслідок *зміни симетрії* за ФП, зокрема через появу (або через зміну) п'єзоефекту (або з інших причин), невеликі стрибки діелектричної проникності ε в околі сегнетоеластичних переходів усе-таки спостерігаються (рис. 7.28, *а, б)*. Наприклад, такий стрибок ε відбувається в сегнетоеластику – ортофосфаті свинцю $Pb_3(PO_4)_2$.

В іншому сегнетоеластику – молібдаті гадолінію $Gd_2(MoO_4)_3$ – параметром переходу є також механічна деформація, але як наслідок сегнетоеластичного переходу виникає також і спонтанна *поляризація* (рис. 7.29, *а*). Цікаво зазначити, що на відміну від сегнетоелектриків у цьому кристалі величина спонтанної поляризації P_c зростає у разі охолодження не за квадратичним законом, як у сегнетоелектриках, а за *лінійним законом*. Сегнетоелектрик, що виникає в даному разі як «побічний продукт» під час сегнетоеластичних переходів, називають ***невласним***. У невласних сегнетоелектриків параметр переходу – це не векторна величина (поляризованість), а тензорна фізична величина (у цьому разі деформація – тензор другого рангу). Отже, невласний сегнетоелектрик $Gd_2(MoO_4)_3$ являє собою і сегнетоеластик, і сегнетоелектрик одночасно. Невеликий пік ε під час ФП (рис. 7.29, *а*) спостерігається в цьому кристалі тільки за низьких частот, коли кристал вільно деформується в електричному полі, – як наслідок діелектричного внеску від п'єзоефекту. У діапазоні НВЧ, де п'єзодеформація в кристалі не встигає виникати, залежність ε(*T*) для $Gd_2(MoO_4)_3$ не має істотних аномалій поблизу переходу.



а *б*

Рис. 7.29. Залежності діелектричної проникності та спонтанної поляризованості молібдату гадолінію (*а*); залежність ε(*T*) ортофосфату свинцю (*б*)

Спонтанна деформація сегнетоеластиків змінюється з підвищенням температури за законом, подібним до квадратичного: $x_c \sim (T_к - T)^2$ (див. рис. 7.28, *г*). Очевидно, що компонента деформації x_c змінюється в упорядкованій

фазі так само, як і спонтанна намагніченість $M_с$ феромагнетиків або як спонтанна поляризованість $P_с$ сегнетоелектриків.

Параметр, що критично змінюється в точці Кюрі (подібно до діелектричної проникності сегнетоелектриків або магнітної проникності феромагнетиків), для сегнетоеластиків – це пружна «постійна», тобто ті компоненти тензора пружної жорсткості c_{ijkl}, які спричиняють спонтанну деформацію за температури нижчої від $T_к$. Температурну залежність критичної компоненти тензора пружної жорсткості (що обернена величині пружної піддатливості s_{ijkl}) для одного із сегнетоеластиків показано на рис. 7.28, *в*. Як і величина 1/ε сегнетоелектриків, цей параметр у точці Кюрі наближається до нуля.

Критичне зменшення деяких компонентів тензора пружної жорсткості c_{ijkl} кристала сегнетоеластику в параеластичній фазі зумовлює зниження швидкості звуку $\upsilon_{зв}$ у певних напрямах у кристалі. Іноді в околі сегнетоеластичного ФП швидкість звуку знижується до 300–400 м/с. (У зв'язку з цим слід зазначити, що в звичайних кристалах $\upsilon_{зв} \approx 4000$ м/с, а в рідинах (у воді) – 1500 м/с). Після переходу з параеластичної у сегнетоеластичну фазу швидкість звуку знову підвищується, проте все ж залишається нижчою, ніж у звичайних діелектричних кристалах. Усе це свідчить про те, що динамічні властивості сегнетоеластиків зумовлені ***акустичною м'якою модою*** коливань кристалічної ґратки, частота якої критично знижується в околі переходу так само, як у сегнетоелектриках типу зміщення знижується частота поперечної оптичної моди коливань.

Сегнетоеластичні переходи можуть бути як другого, так і першого роду. У сегнетоеластику ортофосфату свинцю ФП за температури 450 К відбувається зі стрибком деформації і належить до першого роду (ФП1). Однак в іншому сегнетоеластику $BiVO_4$ ФП за температури 530 К це буде ФП2. Нижче від температури переходу в сегнетоеластиках може виникати і сегнетоелектрична фаза. У цьому разі сегнетоеластична фаза одночасно є сегнетоелектричною.

Низька швидкість звуку свідчить про значну піддатливість пружних властивостей сегнетоеластиків до зовнішніх впливів. Тому їх застосовують в оптиці для *дефлекторів світла*, призначених для просторового сканування світлового променя. Пружні хвилі, які збуджуються п'єзоелектричним способом (з частотою 30–300 МГц), утворюють у сегнетоеластику (або параеластику) неначе оптичну дифракційну ґратку, крок якої залежить від частоти керувального електричного поля. Змінюючи частоту модуляції, можна керувати кутом відхилення світлового променя, який проходить через кристал. Крім дефлекторів, сегнетоеластики і параеластики можна застосовувати в датчиках тисків та деформацій і в інших вимірювальних пристроях.

7.7. Оптичні ефекти в активних діелектриках

Останніми роками в техніці зв'язку, приладобудуванні, електроніці й обчислювальній техніці дедалі більшою мірою освоюють оптичний діапазон частот електромагнітних хвиль. В оптичних пристроях, поряд з напівпровідниками, широко застосовують різні діелектрики, зокрема діелектрики з керованими оптичними параметрами. Оптична анізотропія може бути як природною (властивою рівноважному станові кристала), так і індукованою зовнішніми полями – електричним, механічним або тепловим. При цьому інтенсивність світла може не мати принципового значення або ж навпаки, відігравати визначальну роль. Численні оптичні явища в активних діелектриках зумовлені анізотропією властивостей діелектрика, впливом зовнішніх полів, самовпливом світлової хвилі, появою інверсної залежності в лазерних середовищах, особливостями кристалічного стану. Крім того, в активних діелектриках, як і в звичайних, спостерігаються відбиття й заломлення світла, зумовлені оптичною густиною середовища. Як в анізотропних, так і в ізотропних середовищах відбувається розсіювання і поглинання (абсорбція) світла, а в разі зміни частоти світлової хвилі спостерігається дисперсія – зміна коефіцієнтів заломлення, відбиття й поглинання світла.

Фізичні ефекти, використовувані при цьому, досить різноманітні (рис. 7.30). В основі цих ефектів лежить залежність оптичних властивостей деяких прозорих матеріалів від їх структури, від напряму поширення в них світла, а також реакція діелектрика на вплив зовнішніх полів і світлового випромінювання.

Особливості структури і фізичні властивості тих чи інших діелектриків (і широкозонних напівпровідників) впливають на параметри *відбиття* світла, рис. 7.30. Нехтуючи втратими, коефіцієнт відбиття $R = (n - 1)^2/(n + 1)^2$, де n – коефіцієнт заломлення. *Заломлення* виникає завдяки різній оптичній густині. Світло також *розсіюється* у прозорому діелектрику (кристалі, склі, полімері) завдяки дефектам структури і з тієї ж причини частково *поглинається*, рис. 7.30.

Природна оптична анізотропія – наслідок анізотропії електронної структури кристала, що, у свою чергу, визначається симетрією і фізичними властивостями діелектрика. Найважливіша властивість анізотропного середовища – це *поляризація світла.* Природне світло зазвичай не поляризоване, але коли воно поширюється в анізотропному діелектрику, електромагнітні хвилі збуджують вторинні осциляції, інтенсивність і полярність яких визначаються анізотропією середовища, унаслідок чого світло здобуває поляризацію.

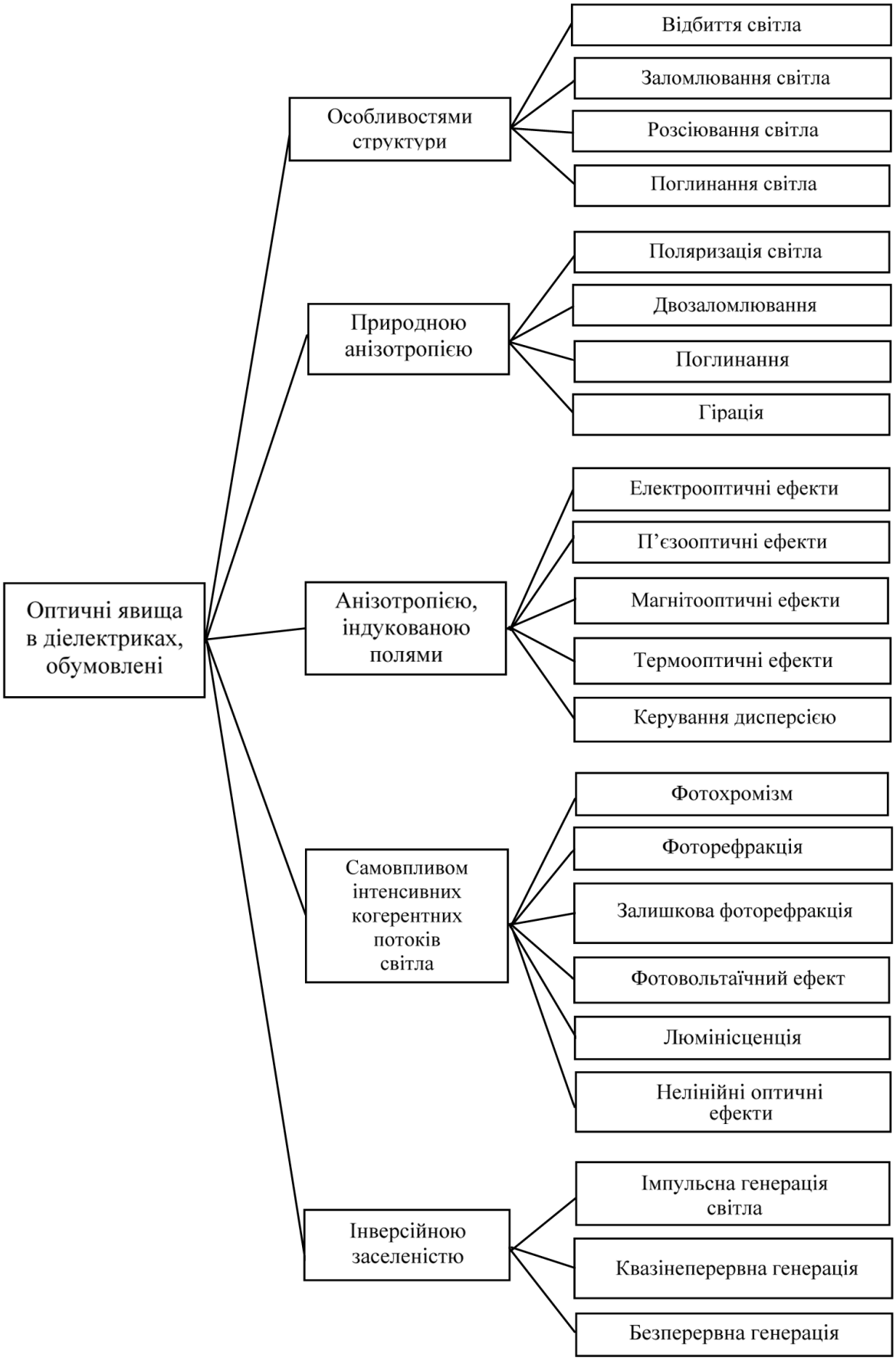


Рис. 7.30. Класифікація оптичних ефектів в діелектриках

У *лінійно* поляризованій хвилі коливання електричного вектора відбуваються в одній площині. *Колова поляризація* світла виникає в разі додавання взаємно перпендикулярних лінійно поляризованих хвиль однакової амплітуди. У випадку різних амплітуд цих хвиль світло, що проходить через анізотропний діелектрик, виявляється поляризованим *еліптично*.

Крім поляризації світла, що проникає або відбивається, в анізотропних оптичних середовищах відбуваються інші оптичні явища, важливі для технічного використання цих матеріалів (рис. 7.30). *Подвійна променезаломлюваність* виникає в анізотропних діелектриках унаслідок того, що показник заломлення світла залежить від напряму його поширення й поляризації.

Світло, що падає на оптично ізотропні середовища (скло, кубічні кристали, нетекстуровані полімери), відбивається й переломлюється за звичайними законами оптики. У випадку анізотропних середовищ (низькосиметричних кристалів, оптично анізотропних текстур і т. ін.) це справедливо лише для падіння світла вздовж головних оптичних осей кристала. Світлова хвиля, що падає *під кутом* до оптичної осі, індукує в анізотропному середовищі дві хвилі, поляризовані перпендикулярно одна до одної. В одноосьових кристалах швидкість однієї з цих хвиль («звичайної» хвилі) не залежить, як і в склі, від напряму її поширення. Однак швидкість іншої («незвичайної») хвилі змінюється залежно від напряму, що й приводить до *двозаломлення.* У двоосних кристалах швидкість обох хвиль залежить від напряму їх поширення і також спостерігається двозаломлення. Його можна індукувати і в ізотропних середовищах електричним полем або механічною деформацією, що перетворюють ізотропне середовище в оптично анізотропне.

Дихроїзм – властивість анізотропних середовищ по-різному поглинати світло різної поляризації. Дихроїзм низькосиметричних кристалів і середовищ виявляється і в тому, що світло, яке поширюється в різних напрямах, може мати різні значення коефіцієнта поглинання. Отже, від напряму поширення світлової хвилі залежить не тільки коефіцієнт переломлення, але й коефіцієнт поглинання оптичних хвиль. Це явище зумовлено дисперсією (частотною зміною) показника переломлення, що в анізотропному середовищі відбувається в різних частотних діапазонах – залежно від напряму поширення світла і його поляризації. Дихроїзм (у загальному випадку – плеохроїзм) пояснюється *анізотропією поглинання* світла.

Унаслідок залежності дисперсії світла від поляризації (або від напряму поширення світла) в анізотропному дихроїчному середовищі виникає анізотропне забарвлення кристала або оптичної текстури, що використовується,

наприклад, для одержання кольорових зображень на плоских екранах. Як і двозаломлення, дихроїзм використовують для одержання лінійно поляризованого світла з неполяризованих світлових пучків (з цією метою зазвичай застосовують дихроїчні полімерні плівки – поляризатори). Дихроїзмом деяких кристалів і текстур можна керувати за допомогою зовнішніх полів.

Гірація, або обертання площини поляризації світла, – ще один приклад оптичних ефектів в анізотропних кристалах. Площина коливання поляризованого світлового променя в міру поширення його в оптично активному кристалі залежить від довжини шляху оптичного променя в кристалі та від структури кристала. Найбільшу оптичну активність мають рідинні кристали. Гірація пояснюється асиметрією електронної побудови оптично активного середовища: поляризація світлового променя вимушено слідує за «гвинтовим» структурним розташуванням зв'язаних у молекулах електронів вторинних осциляторів, які збуджуються в кристалі прохідним світлом. У деяких кристалах гірація може виникати або змінюватися в зовнішніх (керувальних) полях.

Вплив зовнішніх полів на оптичні властивості діелектриків. Змінюючи відстані між атомами і молекулами, а також їх взаємодію, зовнішні поля керують оптичними властивостями діелектриків (рис. 7.30). Якщо керувальне поле електричне, то відповідний ефект називають *електрооптичним*; у разі впливу на діелектрик механічних напружень, що викликають деформації, виникають *пружнооптичні* ефекти, а внаслідок зміни магнітного поля або температури відбуваються відповідно *магніто-* і *термооптичні* явища. Наприклад, до електрооптичних ефектів належить явище *електрогірації* – обертання площини поляризації світла в прикладеному електричному полі. При цьому електрично керована оптична активність може бути як лінійною, так і квадратичною й використовується для дослідження зміни симетрії в кристалах під час фазових переходів, а також у деяких оптичних пристроях.

Електричне *керування дихроїзмом* широко застосовують у різних галузях оптоелектроніки. У рідинних кристалах з барвниками цей ефект використовують для кольорового телебачення з плоским екраном. Близький до електродихроїзму *електрохромний ефект* – електричне керування коефіцієнтом поглинання світла. У прозорих полікристалічних сегнетоелектриках (оптично прозорій кераміці типу цирконату-титанату свинцю-лантану) електрохромний ефект зумовлюється розсіюванням світла на стінках сегнетоелектричних доменів. Без поля світло

розсіюється на доменах і тому кераміка непрозора, електричне поле приводить до орієнтації і злиття доменів та до «просвітлення» оптичної кераміки. Електрохромний ефект використовують не тільки для модуляції світла в різних оптичних приладах, але й, наприклад, для світлозахисних окулярів з електричним керуванням прозорістю.

Найважливіші *електрооптичні ефекти* – це ефекти Поккельса і Керра (лінійний і квадратичний). Ефект Керра, як і електрострикція, спостерігається в будь-яких діелектриках, у той час, як ефект Поккельса – тільки в нецентросиметричних кристалах (подібно до п'єзоефекту). Обидва ефекти широко використовують у техніці оптичного зв'язку й приладобудуванні для модуляції, перемикання та інших видів електричного керування світловими сигналами. Електричне поле змінює також коефіцієнт відбиття світла; *електровідбиття* – один із сучасних методів дослідження оптичних і динамічних властивостей у кристалах.

П'єзооптичні (або пружнооптичні) явища виникають унаслідок деформації різних діелектриків. У разі неоднорідної деформації оптично ізотропна речовина (скло або полімер) набуває анізотропних властивостей, а в анізотропних кристалах деформація змінює їхні оптичні параметри. Тому в деформованих діелектриках змінюються умови поширення світла, що можна використовувати з метою керування. Відповідні *п'єзооптичні коефіцієнти* досить високі для кристалів з великою пружною піддатливістю – сегнетоеластиків і параеластиків. Створюючи в них пружні хвилі (у динамічному режимі цей ефект звичайно називають акустооптичним), можна змінювати напрям поширення світлового променя. Хвилі деформацій великої амплітуди служать своєрідною дифракційною ґраткою. Змінюючи частоту й амплітуду пружних хвиль, можна керувати напрямом поширення світлового пучка (одержувати просторове сканування), що знаходить застосування в обчислювальній техніці й інших сферах електроніки. Відповідний науково-технічний напрям *акустооптика* використовує дифракцію світла на пружних хвилях, що поширюються в кристалі як для дослідження властивостей анізотропних кристалів, так і для розроблення технічних приладів – дефлекторів, сканерів, перестроюваних оптичних фільтрів та ін.

Магнітні впливи на прозорі діелектрики досліджують і використовують у *магнітооптиці*. Під дією магнітного поля спостерігається *магнітогірація* (ефект Фарадея), коли площина поляризації лінійно поляризованого світла обертається під дією магнітного поля, причому кут повороту залежить від величини поля, довжини шляху світлового променя в діелектрику і властивостей діелектрика.

Причиною магнітогірації є зміна в магнітному полі електронних властивостей діелектрика, унаслідок чого оптичний показник переломлення стає різним для світла різної поляризації.

Крім ефекту Фарадея, у магнітооптиці досліджують і знаходять технічне застосування лінійний та квадратичний магнітооптичні ефекти, магнітодихроїзм та інші явища, аналогічні електрооптичним. У напівпровідниках і діелектриках з підвищеною провідністю спостерігається також фотомагнітний ефект – поява фото-ЕДС у разі висвітлення кристала в магнітному полі.

Зміна оптичних властивостей відбуваються також у температурному полі в неоднорідно нагрітих шарах діелектриків. Відповідні термооптичні ефекти особливо сильно виявляються (і знаходять застосування) у рідинних кристалах. На їх основі ґрунтується термографія та індикація високочастотних випромінювань: деякі рідинні кристали змінюють забарвлення вже за досить невеликої зміни температури, причому колірне зображення на плівці рідинного кристала відповідає досліджуваному тепловому полю.

Оптичні ефекти, що залежать від інтенсивності світла. Під дією інтенсивного світла в деяких діелектриках змінюється коефіцієнт оптичного поглинання (*фотохромний ефект*), унаслідок чого в освітлюваній частині діелектрик змінює прозорість і забарвлення. Спектр оптичного поглинання фотохромного діелектрика змінюється під дією світлових квантів у процесі фотохімічних реакцій, перебудови валентних зв’язків між атомами і появи центрів поглинання (неорганічні речовини) або через зміну конфігурації молекул (органічні речовини). З різних фотохромних матеріалів найчастіше використовують силікатні стекла з домішками галогенідів срібла або спеціальні полімери.

Фотохромний ефект оборотний і не потребує проявлення зображення. Час фотозаписування може бути як великим (до 10^5 с), так і малим (до 10^{-8} с). Час збереження зображення також досить розрізняється для різних фотохромних матеріалів. «Стирання» фотохромного запису можна досягти простим прогріванням діелектрика.

Прозорість фотохромних діелектриків автоматично змінюється залежно від інтенсивності і тривалості освітлення: наприклад, чим яскравіше світло, тим менш прозорим стає матеріал (ефект «автоматичної штори»). Крім таких очевидних технічних застосувань, як світлозахисні окуляри і вікна з керованою прозорістю, фотохромні матеріали використовуються в приладобудуванні й обчислювальній техніці (у деяких пристроях для оброблення й записування оптичної інформації).

Ефект *фоторефракції* полягає в тому, що в досить інтенсивному світлі, яке генерує лазер, змінюється оптичний коефіцієнт заломлення в місцях підвищеного рівня освітленості. У потужних імпульсах лазерного випромінювання під дією фоторефракції відбувається самофокусування лазерного пучка, що поширюється в діелектрику. У центрі променя напруженість світлового електричного поля вища і тому вищий коефіцієнт оптичного заломлення (який збільшується з напруженістю поля).

Для оптоелектроніки великий інтерес становить ефект *залишкової фоторефракції,* який характерний тільки для ацентричних кристалів у лазерних полях невисокої і середньої потужностей. Суть цього явища полягає в тому, що під впливом світла з енергією фотонів, яка перевищує порогову, на домішках або іонах змінної валентності (зокрема, ніобію в кристалі, наприклад, у ніобаті літію) відбувається перерозподіл електричних зарядів, який локально змінює внутрішнє електричне поле. За допомогою електрооптичного ефекту виявляються відповідні локальні зміни коефіцієнта заломлення. Індуковане світлом «оптичне ушкодження» може залишатися в кристалі тривалий час; воно стирається прогріванням або суцільним засвітленням кристала потоком фотонів з надпороговою енергією. Залишкову фоторефракцію використовують для зворотного записування оптичної інформації в об’ємі кристала, наприклад у вигляді голограм.

Фотовольтаїчний ефект полягає в тому, що в деяких кристалах під час освітлення (у домішковій або власній області спектра) світло генерує стаціонарний фотовольтаїчний струм, якщо електроди, нанесені на діелектрик, замкнуті. Якщо електроди розімкнуті, на кристалі виникає фотовольтаїчна напруга. У сегнетоелектриках ця напруга досягає 10^4 – 10^5 В, тобто спостерігається аномальний фотовольтаїчний ефект. Механізм цього ефекту зумовлено фотоелектронними переходами (зазвичай з домішкових рівнів у зону), причому наявність внутрішнього поля в околі домішкових атомів спричиняє високу енергію фотоелектронів.

Люмінесценція виникає в деяких діелектриках і напівпровідниках у вигляді вторинного випромінювання світла, частота якого менша від частоти світла опромінення. Фотолюмінесценція зумовлена наявністю у діелектриках домішкових центрів, які поглинають фотони падаючого світла з частотою ν, що збуджує в діелектрику нестаціонарні електронні стани. Потім відбувається релаксація цих станів і емісія квантів вторинного світла за частоти $\nu' < \nu$. Наприклад, кристал або полімер, який поглинає високочастотне (невидиме) ультрафіолетове випромінювання, може випромінювати внаслідок цього світло

у видимому діапазоні. Коли вторинне випромінювання відбувається безпосередньо під час опромінення діелектрика більш жорстким випромінюванням, описане явище називається флуоресценцією. Якщо ж вторинне випромінювання відбувається зі значною часовою затримкою, то ефект називається фосфоресценцією. Обидва ці ефекти використовують у техніці.

Люмінесценція може бути наслідком не тільки опромінення. Джерелом енергії вторинного випромінювання можуть бути електричне поле (*електролюмінесценція*), пружні хвилі в кристалі (*акустолюмінесценція*), опромінення інтенсивними частинками, хімічні реакції в речовині і т. ін. Механізм випромінювання світла люмінофорами являє собою квантові переходи в багаторівневих системах: джерело збудження надає електронам деяких атомів люмінофора збудженого стану – метастабільного. Повернувшись на основний рівень, електрони випромінюють кванти світла й спричиняють люмінесценцію.

Принцип дії квантових генераторів електромагнітних хвиль (лазерів в оптичному діапазоні та генераторів НВЧ діапазона) близький до явища люмінесценції. Однак випромінювання квантового генератора – результат узгодженого вимушеного випромінювання електромагнітних хвиль у всьому об’ємі активної речовини й тому на відміну від люмінесценції має велику когерентність. У створюваних при цьому надзвичайно високих густинах світлового потоку напруженість електричного поля вища за 10^8 В/см. Такі поля порівнянні з величиною полів у молекулах і атомах, у результаті чого в прозорих речовинах (спеціальних діелектричних і напівпровідникових середовищах) спостерігається залежність коефіцієнта переломлення від напруженості електричного поля.

До *нелінійних оптичних* явищ належить велика сукупність оптичних взаємодій, що спостерігаються в тих випадках, коли оптичні поля одного або декількох лазерних пучків, які поширюються в матеріалі, досить великі, пропорційні добуткові двох або декількох взаємодіючих полів. Ці нелінійні поля поляризації випромінюють на кратних частотах або на неперервно параметрично змінних частотах, амплітуда яких зростає пропорційно збільшенню довжини когерентної взаємодії, тобто за умови оптичного узгодження фаз.

Отже, забезпечуються генерація гармонік основного випромінювання (у разі використання квадратичної та кубічної нелінійностей), сумарних та різницевих частот, сполучення фаз, перетворення хвильового фронту, оптична бістабільність

й перемикання, параметричне плавне перетворення частоти і т. ін. Крім того, до нелінійної оптики належать спектральні ефекти типу когерентного комбінаційного антистоксового розсіювання або вимушеного розсіювання Мандельштама – Бріллюена. Усі ці ефекти окремо й у сукупності створюють можливість розробляти багато різноманітних нелінійно-оптичних пристроїв і систем. Винятково важливого застосування набувають оптичні ефекти в рідинних кристалах.

7.8. Узагальнення – активні діелектрики

1. П'єзоелектрик перетворює механічну енергію в електричну або, навпаки, електричну енергію – в механічну. Спочатку спостерігався перший з цих ефектів, який з цієї причини отримав назву «прямий» п'єзоефект. П'єзоефект є непарним (лінійним) ефектом, за якого механічно індукована поляризація прямо пропорційна деформації (і навпаки – викликана електричним деформація прямо пропорційна величині електричного поля). П'єзоефект спостерігається у нецентросиметричних кристалах і структурах.

2. П'єзоефект описується п'єзомодулямі – тензорами третього рангу. Математичні співвідношення, що описують п'єзоефект або електрострикцію, залежать від поєднання тих чи інших межових (граничних) умов, за яких використовується або досліджується п'єзоелектрики. Основні «механічні» умови зводяться або до можливості деформацій (якщо кристал вільний), або до їх неможливості (коли кристал затиснутий). Межові електричні умови полягають у тому, що кристал може бути короткозамкненим або розімкнутим.

3. Механічні (пружність) та електричні (поляризація) властивості п'єзоелектриків сильно пов’язані, і тому їх треба розглядати спільно. Цей взаємозв'язок характеризує коефіцієнт електромеханічного зв'язку $K_{зв}$ – один з найбільш важливих параметрів п'єзоелектричних матеріалів та пристроїв. Підведена до кристалу механічна енергія у разі прямого п'єзоефекту витрачається не тільки на пружну деформацію, але й на створення електричної поляризації, що й обумовлює накопичення електричної енергії. Навпаки, підведена до кристалу електрична енергія у разі оберненого п’єзоефекту витрачається не тільки на електричну поляризацію, але й на пружну деформацію п'єзоелектрика і накопичення пружної енергії.

4. Квадрат коефіцієнту електромеханічного зв'язку $K^2_{зв}$ показує, яка частина підведеної до п'єзоелектрика енергії перетворюється в енергію іншого виду. Однак цей параметр не є коефіцієнтом корисної дії (ККД), по-перше, тому, що втрати електричної або механічної енергії не враховуються, а по-друге дійсний ККД п’єзоелектричного перетворення залежить не тільки від $K_{зв}$, але у значній мірі залежить також від форми, орієнтації і режиму застосування п’єзоелементу.

5. П'єзоефектом можна керувати зовнішнім електричним полем, наприклад, змінювати частоту п’єзорезонансу або параметри фільтрів на

поверхневих акустичних хвилях. Ефективність електрокерування п'єзоефектом найбільш значна в діелектриках з великою діелектричною проникністю.

6. Електрострикція має місце у всіх діелектриках і є парним ефектом, за якого деформація діелектрика, викликана електричним полем, знаходиться у квадратичної залежності від величини поля. Таким чином, знак електрострикційної деформації не змінюється зі зміною знака поля. Електрострикція відрізняється від п'єзоефекту ще й тим, що вона не має оберненого ефекту, тобто ефект є виключно електромеханічним, але не «механоелектричним».

7. П'єзоефект може бути індукований електричним полем в будь-якому твердому діелектрику («лінеаризована електрострикція»), причому в параелектріках величина електроіндукованого п'єзоефекту може навіть перевершувати п'єзоелектричну ефективність кращих п'єзоелектричних матеріалів.

8. Піроелектрик, як і п'єзоелектрик, являє собою твердотільний перетворювач енергії. П'єзоелектрика пов'язана з електромеханічним перетворенням, а піроелектрика – з теплоелектричними. Таке перетворення енергії в твердому тілі можливо тільки в тому випадку, якщо діелектрик (кристал, полікристал або полімер) є поляризованим; тобто піроелектрик має спонтанну поляризацію. Теплоелектричне перетворенні є піроелектричним ефектом, а зворотне йому електротеплове перетворення енергії є електрокалорічним ефектом.

9. Піроелектрика характеризується первинним і вторинним ефектами. Первинний ефект зумовлений температурною зміною спонтанної поляризації полярних кристалів (проте подібний же ефект може бути штучно індукований в будь-яких твердих діелектриках, якщо до них докладено сильне електричне поле). Вторинний ефект являє собою пьезо-перетворену термічну деформацію кристала.

10. У п’єзоелектриках існує латентна (прихована) полярність. В них планарний електричний момент (секступоль) можна представити як полярно-нейтральне об'єднання трьох диполів, а просторовий електричний момент (октуполь) – у вигляді суми трьох секступолей. У випадку «істинних» п’єзоелектриків їхня внутрішня полярність скомпенсована, але її прояв стає можливим за визначених граничних умов, «спотворюючи» форму секступолів й октуполів. Деформація мультиполів призводить до «виділення» з них

дипольного моменту – тобто вектора «спонтанною» поляризації. У піроелектриках дипольний мотив структури домінує.

10. Електретами називають тверді діелектрики, в яких штучно отриманий і довго зберігається поляризований стан – *залишкова поляризація*. Головною особливістю електрету є здатність створювати у навколишньому просторі постійне електричне поле (подібно як постійний магніт створює магнітне поле). За способом приготування розрізняють термоелектрети, фотоелектрети, електроелектрети і механоелектрети.

12. Сегнетоелектрики характеризуються спонтанної поляризацією, напрямок якої може бути змінено прикладеним ззовні електричним полем. Власну поляризацією, крім сегнетоелектриків, мають також і електрети, і полярні кристали. Однак, на відміну від нерівноважної залишкової поляризації електретів, спонтанна поляризація полярних діелектриків характеризує їх стабільний (термодинамічно стійкий) стан. Від піроелектриків сегнетоелектрики відрізняє їх здатність до *переполяризації* – переорієнтації спонтанної поляризації під дією електричного поля. При цьому спостерігається діелектричний гістерезис. Ще одним визначенням сегнетоелектрики може бути наступне: сегнетоелектрики – це піроелектріки, що розбиваються на домени.

13. Сегнетоелектрики характеризуються сильно вираженими нелінійними властивостями. На звукових частотах і радіочастотах нелінійні сегнетоелектричні конденсатори (варіконди) дозволяють отримувати модуляцію сигналів і ефективну генерацію вищих гармонік. В діапазоні надвисоких частот (НВЧ) для модуляції фази сигналу і перебудови фільтрів використовуються тонкоплівкові сегнетоелектрики типу зсуву в параелектріческой фазі. Оптична нелінійність діелектриків знаходить застосування в таких нових галузях електронної техніки, як електрооптіка і нелінійна оптика.

14. За аналогією з феро- і антиферомагнетизмом існують *антисегнетоедектрики*, в яких спонтанна поляризація скомпенсована у досить складній елементарній комірці та *сегнетіелектрики*, у яких антиполяризація не повністю скомпенсована. Механічним аналогом феромагнетиків і сегнетоелектриків є *сегнетоеластики*, у яких нижче фазового переходу виникає спонтанна деформація. Співіснування спонтанної деформації і спонтанної поляризації характерно для *невласних* сегнетоелектриків.

15. Численні оптичні явища в активних діелектриках зумовлені анізотропією властивостей діелектрика, впливом зовнішніх полів, самовпливом світлової хвилі, появою інверсної залежності в лазерних середовищах, особливостями кристалічного стану. Крім того, в активних діелектриках, як і в звичайних, спостерігаються відбиття й заломлення світла, зумовлені оптичною густиною середовища. Як в анізотропних, так і в ізотропних середовищах відбувається розсіювання і поглинання (абсорбція) світла, а в разі зміни частоти світлової хвилі спостерігається дисперсія – зміна коефіцієнтів заломлення, відбиття й поглинання світла.

16. Змінюючи відстані між атомами і молекулами, а також їх взаємодію, зовнішні поля можуть керувати оптичними властивостями діелектриків і напвпровідників. Якщо керувальне поле електричне, то відповідний ефект називають *електрооптичним*; у разі впливу на діелектрик механічних напружень, що викликають деформації, виникають *пружнооптичні* ефекти, а внаслідок зміни магнітного поля або температури відбуваються відповідно *магніто-* і *термооптичні* явища.

8. Напівпровідники

Фізичні властивості напівпровідників вивчено найбільш ґрунтовно порівняно з металами і діелектриками. Основним стимулом для вивчення напівпровідників є широке виробництво напівпровідникових приладів і інтегральних мікросхем. Крім того, для фізики твердого тіла важливі й численні ефекти в напівпровідниках, які не можна спостерігати в інших речовинах. Ці ефекти зумовлюють особливості електронної зонної структури різних напівпровідників, зокрема малу ширину забороненої зони (основи зонної теорії, на якій базується фізика напівпровідників, були розглянуті у розділі 3.6).

8.1. Визначальні особливості і класифікація напівпровідників

Напівпровідники – широкий клас речовин, що за питомою провідністю займають проміжне місце між провідниками і діелектриками: провідність металів $\sigma > 10^5$ См/м, а провідність діелектриків $\sigma < 10^{-10}$ См/м (за кімнатної температури). Характерною ознакою напівпровідників, що відрізняє їх від металів, є підвищення провідності σ, зумовлене підвищенням температури. Зазвичай підвищення $\sigma(T)$ експонентне і спостерігається у широкому інтервалі температур:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-Eg/2k_BT),$$

де Eg – енергія активації електронів. Як видно з формули, поблизу абсолютного нуля температури ($T \approx 0$) напівпровідники мають властивості ізоляторів: $\sigma \approx 0$.

Температурна залежність σ виникає внаслідок розриву зв'язку електронів у кристалічній решітці, так що частина електронів, пропорційна $\exp(-Eg/2k_BT)$, стає вільними носіями заряду. Зв'язок електронів у кристалі напівпровідника може бути розірваним не тільки тепловим рухом, але й різними зовнішніми впливами: світлом, потоком швидких частинок, сильним електричним полем і т. ін. Крім різкої температурної залежності σ, напівпровідники відрізняються від провідників також сильною залежністю провідності від концентрації домішок та різних видів випромінювання. Саме тому для напівпровідників характерна висока чутливість електропровідності до зовнішніх впливів, а також до концентрації домішок і дефектів у кристалах, оскільки енергія активації для електронів, локалізованих поблизу домішок або дефектів, істотно менша, ніж енергія активації електронів в ідеальному кристалі напівпровідника. Можливість у широких межах керувати електропровідністю напівпровідників електричним і магнітним полями, зміною температури, уведенням домішок

тощо є основою їх численних і різноманітних застосувань.

Напівпровідникові матеріали (рис. 8.1) поділяють за їх *хімічним складом* на неорганічні й органічні, а за *структурою* – на кристалічні, аморфні й рідинні напівпровідники (останні тут не розглядаються). Найбільшого практичного застосування набули неорганічні кристалічні напівпровідники, що містять кілька основних груп.

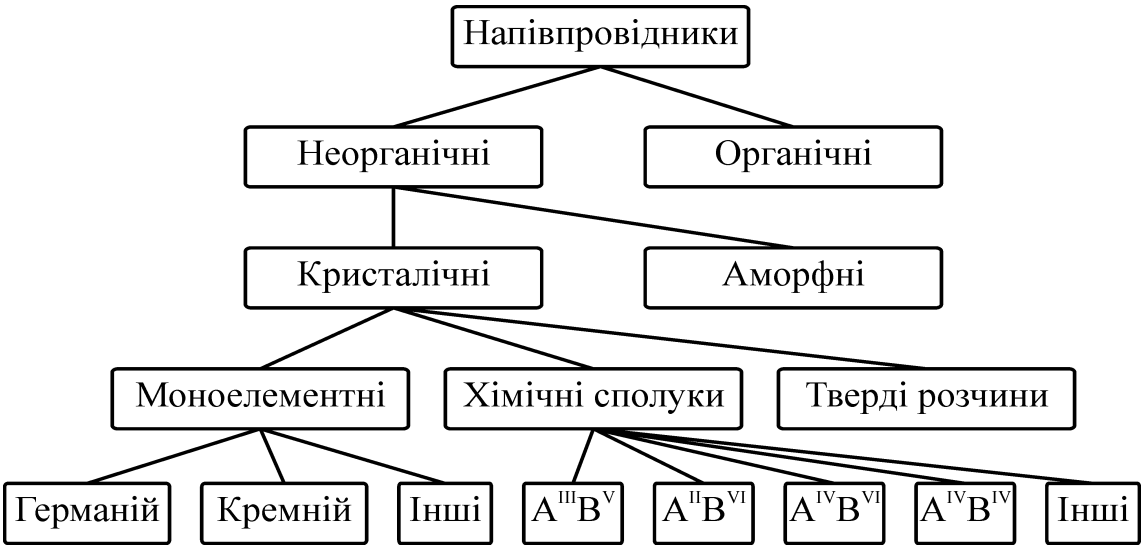


Рис. 8.1. Класифікація напівпровідникових матеріалів за складом і властивостями

Моноелементні напівпровідники. У Періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва до напівпровідників належать кілька простих речовин. Найважливішу частину моноелементних напівпровідників містить IV група елементів: вуглець C (графіт і алмаз), кремній Si, германій Ge, сіре олово α-Sn. Графіт за електричними властивостями близький до провідників ($E_g < 0{,}1$ еВ), а чисті природні алмази є діелектриками. Однак штучні алмази за рахунок уведених домішок набувають властивостей напівпровідників.

Найважливіші представники цієї групи – Ge і Si – мають кристалічну решітку типу алмазу. Вони утворюють між собою безперервний ряд твердих розчинів Ge–Si, які також мають напівпровідникові властивості. До моноелементних напівпровідників III групи умовно належать бор B; V групи – фосфор P, арсен As і сурма Sb; VI групи – сірка S, селен Se і телур Te і VII групи – йод J.

Напівпровідникові хімічні сполуки. Кристалічна структура багатьох напівпровідникових хімічних сполук характеризується тетраедричною координацією атомів, так само, як і решітка типу алмазу. Тому такі напівпровідникові сполуки називають алмазоподібними напівпровідниками.

Серед них найбільший науковий і практичний інтерес становлять бінарні сполуки ($A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{V}I$), які натепер є найважливішими матеріалами напівпровідникової оптоелектроніки. У сучасних технологіях напівпровідників використовуються також трійні і більш складні хімічні сполуки.

Більшість алмазоподібних напівпровідників, що мають близькі властивості, утворюють між собою ізовалентні *тверді розчини*. У твердих розчинах через зміну складу сполуки можна плавно й у досить широких межах керувати найважливішими властивостями напівпровідників, зокрема, шириною забороненої зони і мобільністю (рухливістю) носіїв заряду. Це відкриває додаткові можливості для оптимізації параметрів напівпровідникових приладів, дозволяє домогтися кращого узгодження фізичних характеристик різних компонентів електронної апаратури.

Бінарні сполуки. Це передусім близько 30 кристалів сполук три- та п'ятивалентних елементів $A^{III}B^{V}$, з яких найбільш значущими є арсенід галію GaAs і GaSb, InSb, AlAs, Ga та ін. Відомі також (і широко застосовуються в електроніці) кристали групи $A^{II}B^{VI}$ – ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, HgSe, HgTe та інші; їх також близько 30.

До напівпровідників належать й інші бінарні сполуки $A^{I}BV^{II}$ (CuCl, AgBr, …), $A^{I}B^{VI}$ (Cu_2O, CuS, …), $A^{I}B^{V}$ (KSb, K_3Sb, …), $A^{II}B^{IV}$ (Mg_2Sn, Ca_2Si, …), $A^{III}B^{VI}$ (GaS, In_2Fe_3, …), $A^{IV}B^{VI}$ (PbS, PbSe, …), $A^{IV}B^{IV}$ (SiC), $A^{V}B^{VI}$ (Sb_2Te_3, Bi_2S_3, …)...

Потрійні сполуки також можуть мати напівпровідникові властивості. Найважливіші з-поміж них куприти ($CuAlS_2$, $CuInS_2$, $CuSbS_2$, $CuFeSe_2$), сполуки цинку ($ZnSiAs_2$, $ZnGeAs_2$), свинцю ($PbBiSe_2$), кадмію (CdHgTe) та ін. Потрійні сполуки типу $A^{II}B^{IV}C^{V}$ кристалізуються зазвичай у кристалічну решітку халькопіриту. Вони можуть упорядковуватися як магнітними, так і електричними полями і утворювати між собою тверді розчини. Сполуки $A^{II}B^{IV}C^{V}$ багато в чому є електронними аналогами сполук типу $A^{III}B^{V}$. Типові представники: $CdSnAs_2$, $CdGeAs_2$, $ZnSnAs_2$.

Сполуки типу $A^{III}B^{V}$ – це найважливіші представники бінарних напівпровідників. Вони є найближчими електронними аналогами кремнію і германію. Кристали $A^{III}B^{V}$ утворюються в результаті взаємодії елементів III підгрупи (бору, алюмінію, галію, індію) з елементами V підгрупи (азотом, фосфором, арсеном і сурмою). Слід зазначити, що вісмут і талій не утворюють сполук розглянутого ряду.

Напівпровідники групи $A^{III}B^{V}$ класифікують за металоїдним елементом. Відповідно розрізняють *нітриди, фосфіди, арсеніди й антимоніди*. За винятком нітридів усі сполуки $A^{III}B^{V}$ кристалізуються в решітці цинкової обманки кубічного типу сфалериту. Для нітридів характерна структура гексагонального типу вюрциту. Незалежно від типу ґратки кожен атом елемента III групи міститься в тетраедричному оточенні чотирьох атомів елемента V групи і навпаки.

Структура сфалериту, на відміну від структури алмазу, не має центра симетрії. Ця особливість призводить до розбіжності у фізичних властивостях граней (111) і $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, що теоретично цілком складені з однотипних атомів III, або V групи. Різне поводження граней виявляється під час травлення, окиснення і вирощування кристалів. Напівпровідники зі структурою сфалериту мають *п'єзоелектричні властивості.*

Сполуки $A^{III}B^{V}$ характеризуються ковалентно-іонним характером хімічного зв'язку (частка іонної складової досягає 15…20 %). Іноді хімічний зв'язок у цих сполуках трактується як особливий тип хімічного зв'язку, названого донорно-акцепторним зв'язком. Таку назву зумовлено тим, що з чотирьох ковалентних зв'язків, якими кожен атом вбудовується у решітку, три утворюються усуспільненням валентних електронів атомів A^{III} і B^{V}, а четвертий зв'язок – неподіленою парою валентних електронів атомів B^{V}. Утворення зв'язку такого типу відповідає енергетично вигідному переходу електронів від атома B^{V} в енергетичний стан, загальний для донора (атома B^{V}) і акцептора (атома A^{III}).

Багато напівпровідників типу $A^{III}B^{V}$ утворюють між собою безперервний ряд твердих розчинів – потрійних і більш складних ($Ga_xAl_{1-x}As$, $GaAs_xP_{1-x}$, Ga_xIn_{1-x}, $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ і т. ін.), що також є важливими для сучасної електроніки.

Сполуки типу $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$. Напівпровідники $A^{II}B^{VI}$ характеризуються кристалічною структурою типу сфалериту або вюрциту (рідше – структурою типу NaCl). Зв'язок між *атомами* у ґратках має ковалентно-іонний характер (частка іонної складової досягає 45…60 %). Для сполук типу $A^{II}B^{VI}$ характерні *поліморфізм* і політипи кубічної та гексагональної модифікацій. Напівпровідники зі структурою вюрциту мають не тільки п'єзоелектричні, але й піроелектричні властивості.

Найважливіші представники цієї групи напівпровідників – кристали CdTe,

CdS, ZnTe, ZnSe, ZnO та ZnS. Багато сполук типу $A^{II}B^{VI}$ утворюють між собою безперервний ряд твердих розчинів, характерними представниками яких є $Cd_xHg_{1-x}Te$, $Cd_xHg_{1-x}Se$, $CdTe_xSe_{1-x}$. Фізичні властивості сполук типу $A^{II}B^{VI}$ значною мірою визначаються характером власних точкових дефектів структури, що мають низьку енергію іонізації і виявляють високу електричну активність.

Сполуки типу $A^{IV}B^{VI}$ мають важливе практичне значення. Вони кристалізуються в структуру типу NaCl або в орторомбічну структуру і теж характеризуються ковалентно-іонним типом хімічного зв'язку. Найважливіші представники сполук цього типу – напівпровідники PbS, PbSe, PbTe і SnTe; з-поміж твердих розчинів найвідоміші $Pb_xSn_{1-x}Te$, $Pb_xSn_{1-x}Se$. Становлять технічний інтерес також сполуки типу $A_2^{III}B_3^{VI}$, багато з яких мають кристалічну структуру типу сфалериту з 1/3 незаповненими катіонними вузлами (типові представники: Ga_2Se_3, Ga_2Te_3, In_2Te_3). Серед сполук елементів VI групи з перехідними металами і рідкісноземельними елементами є багато тугоплавких напівпровідників, що мають іонний характер зв'язку і *феромагнітні* або *антиферомагнітні властивості.*

Карбід кремнію SiC – єдина хімічна сполука, утворена тільки елементами IV групи. Карбід кремнію має напівпровідникові властивості у всіх структурних модифікаціях: як для β-SiC (структура сфалериту), так і для α-SiC (гексагональна структура), що має близько 15 різновидів. Це один з найбільш тугоплавких і широкозонних кристалів поміж використовуваних напівпровідникових матеріалів.

Аморфні напівпровідникові матеріали. Типовими представниками аморфних напівпровідникових матеріалів є склоподібні напівпровідники – халькогенідні й оксидні. До халькогенідних належать *сплави* Tl, P, As, Sb, Bi з S, Se і Te. Вони характеризуються широким діапазоном значень електричної провідності, низькими температурами розм'якшення, стійкістю до кислот і лугів. Типові представники – тверді розчини As_2Se_3–As_2Te_3 і Tl_2Se–As_2Se_3.

Оксидні склоподібні напівпровідники, наприклад сполука типу V_2O_5–P_2O_5–RO_x (R-метал I–IV груп), характеризуються електричною провідністю $10^{-4}…10^{-5}$ $Ом^{-1}см^{-1}$. Усі склоподібні напівпровідники мають діркову провідність, виявляють фотопровідність і термоелектрорушійну силу (термо-ЕРС). Під час повільного охолодження вони зазвичай перетворюються у кристалічні напівпровідники.

Іншим важливим класом некристалічних напівпровідникових матеріалів є тверді розчини ряду аморфних напівпровідників з воднем – *гідровані* некристалічні напівпровідники: a-Si:H, a-$Si_{1-x}C_x$: H, a-$Si_{1-x}Ge_x$: H, α-$Si_{1-x}N_x$: H, α-$Si_{1-x}Sn_x$: H. У механізмі електропровідності аморфних неорганічних і напівпровідників виявлено ряд особливостей. Водень, що міститься у цих напівпровідниках, має високу розчинність і «замикає» на собі значну кількість вільних зв'язків, характерних для аморфних напівпровідників. У результаті різко знижується густина енергетичних станів у забороненій зоні і появляється можливість створення р–п-переходів.

Органічні напівпровідники (рис. 8.1) являють собою тверді речовини, що мають (або набувають під впливом зовнішніх впливів) електронну або діркову провідність. Органічні напівпровідники характеризуються системою міжмолекулярних валентних зв'язків. Носії заряду в органічних напівпровідниках утворюються в результаті збудження електронів, делокалізованих у межах полімерних ланцюгів. Енергія активації, потрібна для утворення носіїв заряду в органічних напівпровідниках, знижується в міру збільшення сполучень у молекулі й у *полімері* може досягати рівня середньої теплової енергії.

Більшість органічних матеріалів є електроізоляторами зі значенням електричної провідності за кімнатної температури в діапазоні 10^{-9}…10^{-14} См/см. Вони зазвичай являють собою молекулярні структури, що не мають системи ковалентних зв'язків, які охоплюють макроскопічні стани. Тому квантово-механічні взаємодії між найвищими зайнятими молекулярними орбіталями суміжних молекул є слабкими, і зони валентності, утворені цими взаємодіями, дуже вузькі. Зона провідності, що виникає під час взаємодії між орбіталями, теж дуже мала, тому енергетична щілина виявляється такою ж самою, як і зона вільних молекул.

Щоб досягти підвищеної провідності і, отже, властивості напівпровідника, необхідно зменшити заборонену зону між орбіталями. Цього можна домогтися в органічних сполуках додаванням гетероатомів з парою валентних електронів (наприклад, поліацетилену, поліаніліну або поліароматиків). Така зменшена зона полегшує для електронів переходи між зонами провідності та валентною зоною, що наближає речовину до властивостей напівпровідника.

Органічні напівпровідники мають вигляд монокристалів, полікристалічних або аморфних порошків і плівок. Значення питомого опору ρ за кімнатної

температури органічних напівпровідників становить від 10^{18} Ом·см (нафталін, антрацен) до 10^{-2} Ом·см (іон-радикальні солі). Найбільшу електропровідність мають іон-радикальні солі, здебільшого на основі аніон-радикалу тетраціанхінодіметану. Вони виявляють електропровідність, наближену до електропровідності металів. В органічних напівпровідниках з низькою електропровідністю спостерігається явище фотопровідності.

У неупорядкованих органічних напівпровідниках зонний транспорт не реалізується, а носії заряду (полярони) транспортуються за допомогою стрибків між локалізованими станами, і розсіюються на кожному стрибку (стрибкова провідність). Стрибки полегшуються взаємодією поляронів з фононами, тому мобільність зростає з підвищенням температури, залишаючись однак дуже низькою ($u << 1$ см^2/В·с).

Межу між зонним стрибком і транспортом визначають за значенням мобільності – для стрибкового $u < 0{,}1$ см^2/В·с; для зонного $u > 1$ см^2/В·с. Високовпорядковані органічні напівпровідники, такі як антрацен і пентацен, мають рухливість носіїв заряду в цьому проміжному діапазоні і відзначаються незалежністю мобільності від температури, зокрема в полікристалічних тонких плівках пентацену. Це спостереження стало аргументом на користь того, що активований температурою механізм стрибкового транспорту зарядів не може бути реалізованим для високоякісних тонких плівок пентацену.

8.2. Елементи зонної теорії напівпровідників

Згідно з квантовою теорією твердого тіла (див. розділ 3), у напівпровідниках усі дозволені енергетичні рівні, на яких можуть знаходитися електрони, зайняті. Ці рівні в сукупності складають валентну зону. Для того щоб «звільнити» електрони і викликати електричний струм, необхідно ззовні надати їм енергію (напр., нагріти кристал). Завдяки цьому електрони будуть переведені на більш високі енергетичні рівні та почнуть наповнювати зону провідності (зону вільних електронів). У напівпровідниках, як і у діелектриках, між валентною зоною і зоною провідності існує проміжна – заборонена зона. Особливість цієї зони – повна відсутність дозволених рівнів. Ширина забороненої зони дорівнює величині енергії, яку необхідно надати електрону, щоб перевести його зі зв'язаного стану у валентній зоні в зону провідності та в напівпровідниках складає звичайно 0,5…2,5 еВ.

В елементарній теорії енергетичних зон електронів у напівпровідниках враховується та обставина, що маса атомів (точніше – атомних остовів) значно більша маси електронів, і тому характер руху цих частинок різний. Важкі атоми можна навіть вважати нерухомими, проте передбачається, що їх рух відбувається у деякому усередненому полі. У цьому випадку енергія атомів і енергія електронів в кристалі знаходяться з *незалежних* рівнянь Шредінгера, тобто гамільтоніан (функція, що визначається узагальненими координатами та імпульсами) вихідного рівняння Шредінгера для кристалу розпадається на *суму гамільтоніанів* для важкої і легкої підсистем. Хвильова функція буде представляти собою добуток двох співмножників, один з яких залежить тільки від координат атомів, а інший – тільки від координат електронів. Такий підхід називається ***адіабатичним наближенням***. Його основний результат – хвильова функція, що описує поведінку всіх валентних електронів в кристалі – може бути знайдена з рівняння, в яке в якості параметрів входять просторові координати, що описують миттєві положення атомів.

Операторне рівняння Шредінгера для стаціонарного стану системи атомів та електронів $\hat{H}\Psi = E\Psi$ має стільки розв'язків, тобто хвильових функцій Ψ і значень енергії E, скільки ядер і електронів міститься у твердому тілі. Атомна густина твердих тіл становить $10^{22}…10^{23}$ см$^{-3}$, приблизно стільки ж електронів. Тому точно розв'язати рівняння Шредінгера у таких умовах неможливо.

Загальний принцип розв'язання системи рівнянь для великої кількості взаємодіючих частинок полягає у потребі перетворити гамільтоніан системи до

такого вигляду, щоб він був простою сумою гамільтоніанів окремих частинок. Тоді досить розв'язати тільки одне рівняння $\hat{H}_k\psi_k = E_k\psi_k$, тобто мати весь спектр його розв'язків і можна отримати певну інформацію про те, що відбуватиметься в цій системі з валентними електронами і атомами. Електрони внутрішніх оболонок зазвичай розглядають разом з ядрами, оскільки вони безпосередньої участі у формуванні валентних зв'язків у твердих тілах не беруть.

Адіабатичне наближення ґрунтується на тому, що $m_e \ll M$, тобто атоми – відносно важкі частинки (приблизно у 10^4 разів). Тому електрони безінерційно відслідковують миттєве положення ядер у процесі їх руху, а ядра реагують на середнє поле, створюване електронами. З огляду на цю нерівність, умовилися вважати ядра нерухомими, їх положення – фіксованим $(\bar{R}_\alpha = \text{const})$. Це дозволяє розділити атомну й електронну підсистеми і незалежно розглядати процеси у цих підсистемах.

Однак у межах адіабатичного наближення втрачається інформація про теплові коливання атомів (фонони) і взаємодію електронів з тепловими коливаннями атомів (електрон-фононну взаємодію). Енергетичний спектр теплових коливань атомів (фононний спектр) визначають через розв'язання квазікласичних рівнянь, оскільки атоми – це важкі частинки і квантові ефекти для них виражені дуже слабко. Інформацію про електрон-фононну взаємодію поновлює теорія розсіювання електронів на фононах.

Далі необхідно багатоелектронну задачу звести до одноелектронної, оскільки і в адіабатичному наближенні хвилева функція електронів у кристалі залежали би від ~ 10^{23} змінних. Вводиться у розгляд середнє ефективне поле, яким замінюється результат взаємодії даного електрона з усіма іншими. При цьому енергія електрона складається з кінетичної енергії, потенціальної енергії у полі решітки (взаємодія з ядрами) та потенціальної енергії в середньому ефективному полі, створеному усіма іншими електронами.

Одноелектронне наближення полягає у тому, що у певній точці міжатомного простору r_i умовно фіксують *i*-й електрон. Інші електрони створюють у цій точці деякий опосередкований потенціал U(r_i). Аналогічну процедуру виконують для іншої точки простору, причому тільки у межах найближчих сусідніх атомів, оскільки кристалічна структура має трансляційну симетрію і конфігурація потенціального поля періодично повторюється. Таким чином, послідовно визначається потенціальне поле у міжатомному просторі,

створюване всіма електронами, окрім *i*-го. Електрони – це нерозрізнені мікрочастинки, тому *i*-м електроном може бути будь-який інший. Тепер достатньо розв'язати одне рівняння $\hat{H}_i\Psi_i = \mathring{A}_i\Psi_i$, щоб визначити хвильові функції і енергетичний спектр усіх електронів у кристалі.

Таким чином, гамільтоніан системи електронів розпадається на суму гамільтоніанів, що залежать тільки від координат окремих електронів, а хвильова функція системи електронів являє собою лінійну комбінацію з добутків одноелектронних хвильових функцій. Рівняння Шредінгера представляється у вигляді сукупності рівнянь для відшукання хвильових функцій окремих електронів. Само середнє ефективне поле (самоузгоджене поле), яким представляється міжелектронна взаємодія, немає необхідності обчислювати, важливіше показати, що таким шляхом багатоелектронна задача може бути зведена до одноелектронної.

Отже, завдяки адіабатичному наближенню та введенню самоузгодженого поля на першому етапі розгляду задачі про поведінку валентних електронів у полі рухомих ядер кристалу зводиться до задачі про поведінку одного електрона в потенційному полі кристалічної решітки.

Розглянемо питання про вид хвильових функцій електронів у кристалі. Кожна хвильова функція описує квантовий стан електрона, і перебуваючи у цьому стаціонарному стани електрон має певну енергію, іншими словами, кожна хвильова функція завжди є функцією координат і завжди містить параметри відповідає, що визначають величину енергії Е.

З урахуванням трансляційної властивості хвильової функції електрона можна показати, що у разі просторового зміщення у періодичній структурі на вектор трансляції $\boldsymbol{n}$ хвильова функція електрона помножується на фазовий множник $e^{ik\boldsymbol{n}}$. Власною функцією оператора трансляції стає

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = \varphi(\boldsymbol{r})e^{ik\boldsymbol{n}}.$$

Цю модульовану плоску хвилю називають хвилею Блоха. Отже, виходячи з того, що рівняння Шредінгера для електрона в кристалі зводиться до системи лінійних однорідних алгебраїчних рівнянь високого порядку, у визначник яких входить величина енергії, можна зробити висновок, що енергетичний спектр електрона в кристалі має зонний характер, т. е. складається із зон дозволених і заборонених значень енергії, рис. 8.1.

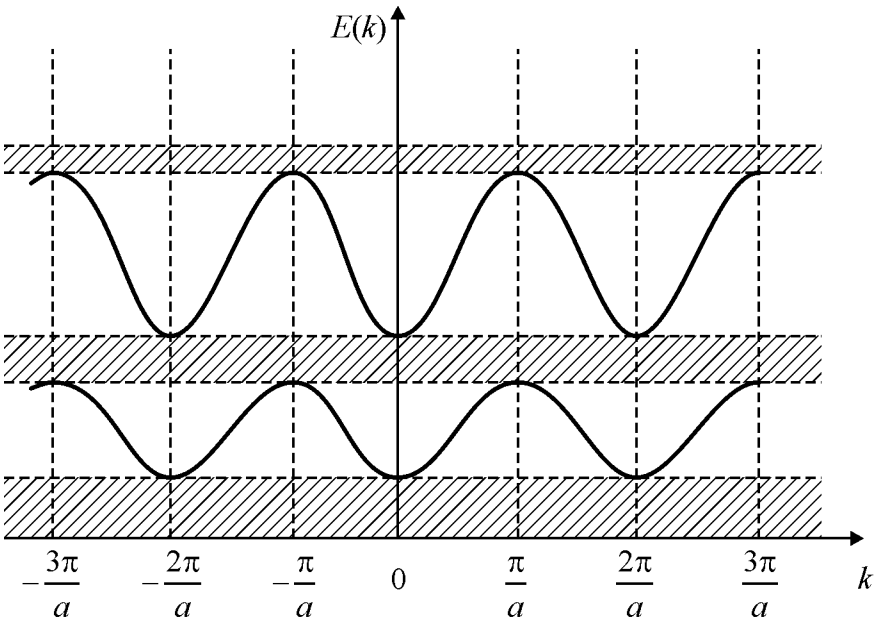


Рис. 8.2. Дозволені і заборонені (заштриховані) зони енергії

Існування набору різних функцій $E_1(k)$, $E_2(k)$, ... складає основу зонної теорії твердого тіла. При цьому зони можуть перекриватися частково або повністю (як для металів, див. рис. 3.26 та 3.27 у розділі 3.3), але можуть і не перекриватися, т. е. можуть утворюватися області значень енергії, якими не володіє жоден електрон даного кристала ні за яких умов (як для діелектриків, див. рис. 3.26). Це зони заборонених значень енергії, або заборонені енергетичні зони.

Найбільш типовий випадок – це такий, коли функції $E_i(k)$ змінюються у певних межах, причому області їх зміни не перекриваються. Можна показати, що чим більше за номером значення енергії, тобто чим у більш високоенергетичній ділянці спектру розглядається функція $E(k)$, тим ширші зони дозволених і вужчі зони заборонених значень енергії (коли $E \to \infty$ спектр стає неперервним).

Одним із важливих наслідків трансляційної властивості хвильової функції є наявність фізично еквівалентних точок для електронних станів. Із квантової механіки відомо, що фізичний зміст має квадрат модуля хвильової функції $|\Psi(\boldsymbol{r})|^2$ – це ймовірність перебування електрона у точці з координатами $\boldsymbol{r}$. У разі зміщення електрона на вектор трансляції $\boldsymbol{n}$ квадрат модуля $|\Psi(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{n})|^2$не змінюється. Це означає, що в точках $\boldsymbol{r}$ і $\boldsymbol{r} + \boldsymbol{n}$ імовірність знайти електрон однакова.

Трансляційної властивості хвильова функція електрона може набути лише за умови, що хвильовий вектор $\boldsymbol{k}$ має дійсні значення. У випадку уявних значень $\boldsymbol{k}$, хвильова функція електрона буде характеризувати локалізований стан

електрона біля точки ***r***, а квадрат її модуля – імовірність знайти електрон лише у цій точці.

Наслідком трансляційної симетрії структури з далеким порядком розміщення атомів є наявність фізично еквівалентних точок у міжатомному просторі. Трансляційна властивість хвильової функції електрона в періодичній структурі реалізується лише за умови дійсних значень хвильового вектора. Розв'язки стаціонарного рівняння Шредінгера для електронів у кристалі мають вигляд модульованих плоских хвиль – хвиль Блоха.

У розділі 2 був розглянутий взаємозв'язок прямої та оберненої решіток. Пряма решітка – це фізичний простір, у якому положення кожного атома визначає вектор прямої ґратки ***a***. Обернена решітка – це імпульсний простір з розмірністю оберненої довжини, геометричну конфігурацію якого визначає вектор оберненої ґратки ***b***. Для простої кубічної прямої решітки обернена решітка буде також простою кубічною; для кубічної гранецентрованої решітки обернена решітка буде об'ємоцентрованою; для прямої кубічної об'ємоцентрованої – обернена решітка буде гранецентрованою.

Для структури алмазу елементарна комірка оберненої ґратки, являє собою зрізаний октаедр. Одночасна трансляція хвильової функції у прямому просторі на вектор ***a*** і на вектор $2\pi/\boldsymbol{a}$ в оберненому не порушає трансляційної властивості хвильової функції:

$$\psi(\bar{r}+\bar{a},\bar{k}+\frac{2\pi}{\bar{a}})=\psi(\bar{r})e^{i(\bar{k}+\frac{2\pi}{\bar{a}})\bar{a}}=\psi(\bar{r})e^{i\bar{k}\bar{a}}.$$

Таким чином, хвильова функція має подвійну періодичність – період a у прямій ґратці і період $2\pi/a$ в оберненій. Основний період хвильового вектора k у оберненій ґратці: $0 \le k \le 2\pi/a$. Для зручності цей період роблять симетричним: $-\pi/a \le k \le +\pi/a$. У межах основного періоду перебувають усі можливі значення хвильових векторів, тому його називають зведеною зоною хвильових векторів. Знаки «–» та «+» указують на те, що можуть існувати дві однакові електронні хвилі, які рухаються зустрічно.

Якщо виокремити у просторово необмеженій періодичній структурі *одновимірний* (лінійний) ланцюжок однакових атомів довжиною L, то відстань між атомами a збігається з періодом потенціального поля. Мінімальна можлива довжина електронної хвилі становитиме $2a$, максимальна – $2L$. Таким чином, довжина електронних хвиль має діапазон значень:

$$2a \le \lambda \le 2L.$$

Найважливішим у цій формулі є те, що довжина електронних хвиль у кристалі дискретна, тобто може змінюватися лише кратно $2a$. Дискретність хвиль означає, що і хвильовий вектор $k = 2\pi/\lambda$, і імпульс $p = h/\lambda$ також дискретні. Дискретний спектр дає змогу визначити кількість дозволених значень k у межах зведеної зони. Для ланцюжка атомів $L = Na$ (де N – кількість атомів у ланцюжку) лінійний розмір зведеної зони в оберненій ґратці становить $2\pi/a$.

Для *тривимірного* простору $k = 2\pi m_i/a_i N_i$ де $i = 1,2,3$, звідки випливає, що кількість значень k у зведеній зоні дорівнює кількості атомів в об'ємі $L^3 = L_1 L_2 L_3$, тобто $N = N_1 N_2 N_3$ – кількість атомів в об'ємі L^3. Якщо $L^3 = 1$, то N – це концентрація атомів. Таким чином, у тривимірному імпульсному просторі зведена зона займає певний об'єм, але, на відміну від реального фізичного простору, має розмірність оберненої довжини і тому називається елементарною коміркою *оберненої решітки*. Елементарні комірки щільно заповнюють увесь простір і утворюють обернену решітку. Кількість значень хвильового вектора у межах зведеної зони визначається кількістю атомів і їх валентністю, тобто кожний валентний стан кожного атома вносить одне дозволене значення хвильового вектора. Однакове значення k можуть мати лише два електрони з протилежними спінами.

Особливістю квантовомеханічного опису фізичної системи є те, що кожному стаціонарному стану системи відповідає повний набір фізичних величин, що мають у даному стані певні значення, а власні функції відповідних їм операторів збігаються з хвильовими функціями системи. Вище обговорювалися енергетичні властивості електрона в кристалі. Іншою важливою характеристикою електрона є величина, що аналогічна імпульсу. Оскільки електрон – квазічастинка, яка характеризує взаємодію електрона з його кристалічним оточенням, то стан електрона в кристалі не можна характеризувати «звичайним» імпульсом. Тому вводиться поняття про квазіімпульс, який має розмірність імпульсу, а хвильова функція електрона в кристалі вважається власної функцією цього квазіімпульса.

Квазіімпульс. В ідеальній кристалічній структурі без дії зовнішніх силових полів повна енергія електронів не залежить від часу. Повну енергію й інші фізичні величини, які зберігаються у процесі руху, називають інтегралами руху. Потенціальне поле ідеальної структури має трансляційну симетрію, але поле градієнтне**.** У свою чергу, градієнту потенціалу відповідає певна внутрішня періодична сила, яка діє на електрон і повинна змінювати його імпульс. Це

означає, що в ідеальній періодичній структурі наявне силове поле, але енергія й імпульс не залежать від часу. Як наслідок – електронні хвилі в періодичній ідеальній структурі стаціонарні, незагасальні. Імпульс $\boldsymbol{p}$, пов'язаний із періодичним потенціалом, називають квазіімпульсом.

Якщо на кристал діє зовнішнє силове поле, то квазіімпульс електрона повинен змінюватись під впливом цього поля. Справа у тому, що зовнішнє силове поле виводить систему електронів зі стану термодинамічної рівноваги, змінюючи модулі векторів квазіімпульсів і впорядковуючи їх напрямки. Квазіімпульс повинен також змінюватись за будь-яких порушень періодичності потенціального поля кристала. Дефекти структури зумовлюють внутрішнє силове поле. Це означає, що в неідеальній періодичній структурі електронні хвилі розсіюються; найчастіше розсіяння викликають такі дефекти, як теплові коливання атомів (фонони), а також нейтральні й заряджені домішкові атоми.

Таким чином, одним з наслідків трансляційної симетрії потенціальної енергії і трансляційної властивості хвильової функції електрона є інтеграл руху – незмінний у часі квазіімпульс. Незмінність у часі квазіімпульсу в ідеальній періодичний структурі означає, що електронні хвилі стаціонарні, тобто розсіяння не відбувається. Дефекти у структурі, які порушують її періодичність, змінюють квазіімпульс і розсіюють електронні хвилі. Розсіяння електронів є фізичною причиною обмеженої електропровідності металів (див. розділ 4).

Енергетичний спектр електронів. До утворення кристалічної структури з N атомів усі валентні енергетичні стани N-кратно вироджені, тобто одному значенню енергії валентного електрона атомів E_a, що не взаємодіють між собою, відповідає $\psi_{a1}, \psi_{a2}, ..., \psi_{aN}$ хвильових функцій. Взаємодію валентних електронів і утворення валентних зв'язків у кристалічній структурі можна розглядати як збурення у виродженій системі, яке повністю або частково знімає виродження. За цих умов атомні валентні рівні розщеплюються на N окремих рівнів, кожному з яких відповідає своя хвильова функція: $E_1 \to \psi_1, E_2 \to \psi_2, ..., E_N \to \psi_N$. Сукупність енергетичних рівнів $E_1, E_2, ..., E_N$ утворює *енергетичну зону*. Розщеплюються як *s*, так і *p* валентні стани незалежно від того, чи зайняті вони електронами, чи ні. Таким чином утворюються *s*- і *p*-зони, а також можлива гібридизація станів у цих зонах (sp^3-гібриди).

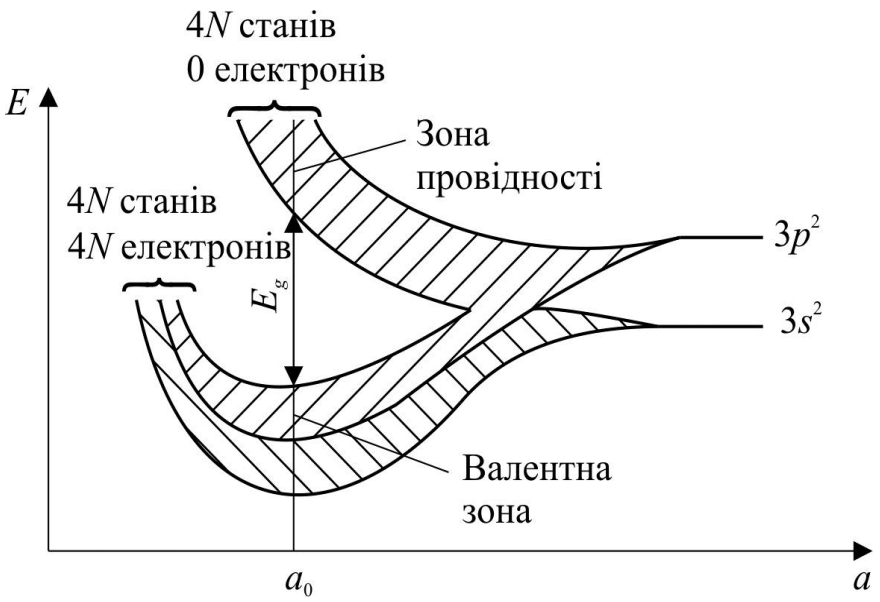


Рис. 8.3. Розщеплення валентних рівнів кремнію і утворення енергетичних зон (порівняйте із зонами металів – натрію, рис. 3.23 і міді, рис. 3.24)

Створення енергетичних зон у системі взаємодіючих електронів можна пояснити потребою утримувати їх у межах твердого тіла, оскільки електрони є негативно зарядженими мікрочастинками і між ними відбувається електростатичне відштовхування. Стабільність системи валентних зв'язків забезпечується не лише притяганням електронів до позитивно заряджених ядер, але й магнітним притяганням електронів з протилежними спінами, яке почасти компенсує їх електростатичне відштовхування. Така компенсація можлива лише для пари електронів з однаковою енергією, інші електронні пари повинні мати іншу енергію (принцип Паулі) і це також потребує зонного енергетичного спектра.

Розв'язки рівняння Шредінгера мають вигляд хвиль Блоха (див. рис. 8.2) для дійсних значень хвильового вектора $\boldsymbol{k}$, а відповідні значення енергії електронів утворюють дозволені енергетичні зони: для електронів на валентних зв'язках – валентну зону, для першого збудженого стану валентних електронів – зону провідності.

Термін «дозволені енергетичні зони» означає, що тільки у цих діапазонах енергій можливі нелокалізовані, хвильові розв'язки рівняння Шредінгера у межах кристала. У напівпровідниках і діелектриках між валентною зоною і зоною провідності є енергетична щілина E_g (*energy gap*) або заборонена зона (*forbidden zone*) – енергетичний діапазон, у якому неможливі хвильові розв'язання і він відповідає уявним значенням хвильового вектора. Зони для діелектриків, металів і напівпровідників порівнювались раніше у розділі 3, а значення E_g за температур 0 К і 300 К для деяких напівпровідників наведено в табл. 8.1.

Таблиця 8.1.

Ширина забороненої зони у деяких напівпровідниках

Параметр	InSb	Ge	Si	GaAs	PbS	PbTe
$E_g(0)$, еВ	0,23	0,74	1,17	1,52	0,286	0,19
$E_g(300)$,еВ	0,17	0,66	1,12	1,42	0,41	0,31

Із фізичного погляду наявність забороненої зони енергій, розміщеної між валентною зоною і зоною провідності (рис. 8.2 та 8.3), означає, що на граничних межах цих зон відбувається повне внутрішнє відбиття електронних хвиль, тобто електрони самі по собі не можуть вийти за межі дозволених зон. Заборонену зону можна розглядати як енергетичний бар'єр між зв'язаними на валентних рівнях станами електронів і вільними станами, яким відповідає зона провідності.

У забороненій зоні немає хвильових станів електрона, але можливі *локалізовані стани*. Хвильові функції локальних станів мають вигляд, подібний до радіальних функцій електрона в атомі водню: $\psi(\bar{r}) \sim r^2 e^{-\bar{\gamma}\bar{r}}$. Квадрат модуля такої функції (імовірність знайти електрон у точці з координатами $\bar{r}$) має максимум у цій точці і спадає у міру віддалення від неї. Зазвичай локальні енергетичні стани в забороненій зоні утворюють дефекти структури (домішкові атоми, вакансії, дислокації і т. ін.).

Основні властивості енергії електронів (як функції хвильового вектора) у дозволених зонах це *однозначність* – електрон не може одночасно перебувати в різних станах; парність – енергія не повинна залежати від напрямку руху електронної хвилі і *періодичність* – усі можливі значення хвильового вектора містяться у зведеній зоні, яка має вигляд елементарної комірки оберненої ґратки. У сусідніх комірках значення хвильових векторів повторюються з періодом $\pm \pi/a$. Вихід за межі елементарної комірки оберненої решітки не дає нових значень енергії, тобто у сусідній комірці повторяться ті ж самі значення енергії. Треба відзначити також таку особливість енергії електронів як квазінеперервність – хвильовий вектор у кристалі обмежених розмірів має дискретні значення. Відповідно й енергетичний спектр повинен бути дискретним. Кількість значень хвильового вектора у зоні $N_a \approx 5 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$, де N_a – типове значення концентрації атомів у напівпровідниках і металах.

Розмір енергетичних зон напівпровідників зазвичай становить 0,5…2,5 еВ; відповідно різниця енергій сусідніх станів дорівнює 10^{-22}…10^{-21} еВ. Слід порівняти цю дуже малу різницю енергій сусідніх рівнів із середньою енергією

теплового руху: за температури 300 К вона становить $2{,}6\cdot10^{-2}$ еВ. Кількість енергетичних станів, які долають електрони у процесі теплового руху, величезна – близько 10^{20}. Тому й називають такий енергетичний спектр *квазінеперервним*.

Наповнення дозволених зон. У металах *s*- і *p*-валентні зони перекриваються – забороненої зони немає. З урахуванням принципу Паулі місткість зон подвоюється, і тому у металів наповнення дозволених зон часткове, так що вільні електрони існують за будь-яких умов (див. розділ 4).

У напівпровідниках, як і у діелектриках в основному стані (за температури $T \approx 0$ К) вільних електронів немає, тобто валентна зона повністю заповнена, а зона провідності абсолютно порожня (рис. 8.3). Якщо $T > 0$ К, то з'являються вільні електрони – вони народжуються термоіонізацією валентних зв'язків і локальних станів. Однак процеси термоіонізації можуть створити у напівпровідниках не більше як 10^{20} см$^{-3}$ носіїв заряду, що на 2 порядки менше від місткості дозволених енергетичних зон. *Незначне наповнення зон* призводить до зосередження вільних носіїв заряду в околі мінімуму енергії (дна) зони провідності, або максимуму енергії (стелі) валентної зони – тобто поблизу екстремальних значень енергії. Отже, немає потреби розглядати весь енергетичний діапазон дозволених зон, а найбільший інтерес для практичного застосування напівпровідників становлять процеси поблизу екстремальних значень енергії.

На відміну від зони провідності, у яку вільні електрони *додаються* внаслідок термо- або фотоіонізації валентних зв'язків, валентна зона, навпаки, *втрачає* електрони внаслідок цих же процесів. На місці неповних валентних зв'язків залишаються енергетичні дірки – не зайняті електронами енергетичні стани. Наявність вільних енергетичних станів дозволяє валентним електронам мігрувати між неповними валентними зв'язками. Упорядковане *зовнішнім полем* просторове переміщення електронів зони провідності та електронів валентної зони у неповних зв'язках – енергетичних дірках – створює електричний струм. Кількість дірок у спектрі валентної зони *невелика* порівняно із загальною кількістю валентних електронів, і тому зручно відслідковувати саме рух дірок, а не всієї маси валентних електронів. Але у поведінці дірок під дією зовнішнього поля спостерігається особливість: негативно заряджені електрони рухаються *проти напрямку поля* і залишають після себе дірки, які рухаються *у напрямку поля*, тобто як позитивно заряджені частинки.

Така особливість поведінки енергетичних дірок у частково заповненій

валентній зоні стала основою для введення поняття позитивно заряджених квазічастинок – дірок, які мають заряд $+e$.

Ефективна маса. У зв'язку із специфічним заповненням зон (тільки поблизу екстремальних енергій) залежність енергії від хвильового вектора $E(k)$ у зоні провідності досліджується в околі абсолютного мінімуму енергії, рис. 8.4, *а*. За такої умови залежність енергії від хвильового вектору має вигляд *параболи*:

$$E(k^2) \approx \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2}k_x^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2}k_y^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2}k_z^2\right).$$

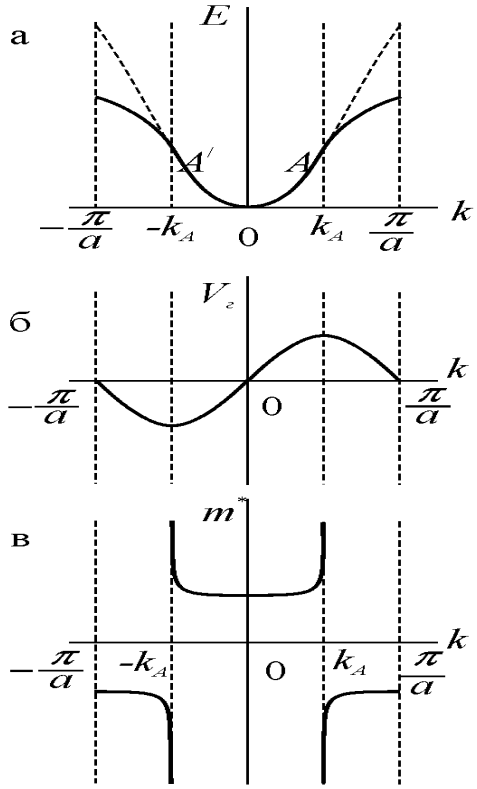


Рис. 8.4. Залежність від хвильового числа: *а* – енергії, *б* – швидкості, *в* – ефективної маси електрона (пунктир відповідає залежності енергії від хвильового числа для вільного електрона)

Для вільного електрона у *вакуумі* і в одновимірному просторі $E(p) = p^2/2m_e$, імпульс $p = \hbar k$ і тому $E(k^2) = \hbar^2 k^2/2m_e$, а у тривимірному просторі:

$$E(k^2) = \frac{1}{2}\left(\frac{\hbar^2}{m_e}k_x^2 + \frac{\hbar^2}{m_e}k_y^2 + \frac{\hbar^2}{m_e}k_z^2\right).$$

Якщо зіставити ці вирази для енергії електрона (у кристалі та у вільному просторі) за розмірністю, то можна отримати такий вираз

$$m_{ii}^{*} = \hbar^2 (\frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2})^{-1},$$

де $i = x, y, z$. Компоненти m_{ii}^{*} мають розмірність маси і називаються *ефективною масою.*

Для вільного електрона у *вакуумі*, енергія якого визначається як $E = \hbar^2 k^2/2m_e$, ефективна маса має значення маси спокою електрона m_e. Ефективна маса носіїв заряду у *напівпровіднику* є специфічним параметром зарядженої квазічастинки кристалу m_e*, відрізняється від маси спокою і не є масою в її звичайному розумінні (вона не визначає ні гравітаційних, ні інерційних властивостей електрона). За величиною m_e* може бути як більше, так і менше маси вільного електрона m_e, а за знаком m_e* може бути як позитивною, так і негативною величиною.

Електрон у першій зоні Бріллюена у відсутності зовнішнього поля розташовується *на дні зони*. Якщо до кристалу прикласти зовнішнє поле **E**, під дією якого електрон буде прискорюватися, то його кінетична енергія зростатиме, що призведе до його переходу на більш високі енергетичні рівні зони. За невеликих значень хвильового числа *k*, поки крива E(k) залишається параболою $E(k) = \hbar^2 k^2/2m_e$* (рис.8.4, *а*), швидкість руху електрона $\upsilon = \hbar k/2m_e$* лінійно зростає з ростом *k*, (рис.8.4, *б*), а ефективна маса m_e* = $\hbar^2(\partial^2 E/\partial k^2)^{-1}$ залишається практично постійною (рис. 8.4, *в*). У міру віддалення від нуля крива $E(k)$ відходить від параболи, наростання швидкості зі збільшенням *k* сповільнюється (рис.8.4, *б*),, а отже, ефективна маса m_e* збільшується (рис. 8.4, *в*). У точці *A* (точка перегину, рис. 8,4, *а*) перша похідна енергії по хвильовому числу dE/dk максимальна, а друга похідна d^2E/dk^2 звертається в нуль. Тому за значенням хвильового числа k_A, відповідного точці перегину залежності $E(k)$, швидкість руху електрона максимальна, а ефективна маса m_e* звертається в нескінченність. За значеннями $k > k_A$ ефективна маса електрона змінює знак і стає негативною. Швидкість руху електрона у разі $k > k_A$ зменшується, хоча напрям зовнішньої сили зберігається. У точці $k = \pi/a$ (межа зони Бріллюена) електрон відчуває бреггівське відбиття (k переходить до значення $-\pi/a$). Далі електрон прискорюється в напрямку, протилежному дії зовнішньої сили, і його швидкість змінюється від нуля до максимального значення, а ефективна маса m_e* зростає до $-\infty$. У точці *A*`знак ефективної маси змінюється на позитивний, і в інтервалі електрон прискорюється в напрямку дії зовнішньої сили.

Інакше кажучи, у середній частині зони ($k = \pm \pi/2a$) змінюється знак кривизни залежності $E(k)$ і вона проходить через нульове значення, а відповідне

значення $m_e^* \to \infty$ втрачає фізичний зміст. Тому наближення ефективної маси справедливе лише для таких носіїв заряду, які перебувають *поблизу дна зони провідності* або *поблизу стелі валентної зони***.**

Наявність анізотропії кристалів зумовлює анізотропію динамічних властивостей електронів під час їх руху. Внаслідок цього ефективна маса є величиною тензорною. Найчастіше анізотропія проявляється у двох напрямках, і поверхні постійної енергії мають вигляд еліпсоїдів обертання. В цьому випадку ефективна маса поділяється на ефективну масу в поздовжньому напрямку m_l^* і ефективну масу в поперечному напрямку m_t^*.

У разі відсутності анізотропії поверхня постійної енергії має вигляд сфери і ефективна маса є величиною скалярною. У табл. 8.2 наведені експериментальні значення ефективної маси електронів для кремнію і германію.

Таблиця 8.2

Компоненти тензора ефективної маси для кремнію і германію

Напівпровідник	Електронний				Дірковий		
Параметр	М	m_t^*	m_ℓ^*	m_{dn}^*	$m_{p\hat{A}}^*$	$m_{p\ddot{E}}^*$	m_{dp}^*
Кремній	6	$0,19m_e$	$0,98m_e$	$1,08m_e$	$0,52m_e$	$0,16m_e$	$0,58m_e$
Германій	4	$0,082m_e$	$1,59m_e$	$0,56m_e$	$0,34m_e$	$0,04m_e$	$0,35m_e$

Позначення m_{dn}^* – це ефективна маса густини станів для еліпсоїдів обертання навколо осі *Z*. Фізичний зміст уведення m_{dn}^* – еліпсоїдальні ізоенергетичні поверхні всіх абсолютних мінімумів енергії замінюються на одну еквівалентну за кількістю енергетичних станів сферу, радіус якої пропорційний m_{dn}^*. У межах окремо взятого мінімуму енергії ефективна маса анізотропна, але, завдяки симетричному просторовому розміщенню мінімумів енергії, середнє за всіма еліпсоїдами значення маси m_{dn}^* є ізотропним.

Для валентних зон кремнію і германію ситуація з ефективною масою провідності дірок m_{dp}^* дещо інша – через наявність підзон важких і легких дірок. Ізоенергетичні поверхні – це деформовані сфери, але їх можна апроксимувати звичайними сферами і відповідними значеннями ефективних мас важких та легких дірок.

Висновки:

1. Ефективна маса вводиться, коли є *параболічний закон дисперсії*, інакше маса починає залежати від енергії (у зв'язку з цим можлива і негативна ефективна маса). Ефективна маса обернено пропорційна другій похідній від виразу $E(k^2)$, а друга похідна характеризує *кривизну* функції у точці екстремуму. Обернена кривизні величина – це радіус кривизни. У результаті ефективна маса прямо пропорційна радіусу кривизни залежності $E(k^2)$.

2. Кривизна функції у точці екстремуму має знаки: «–» у максимумі, «+» у мінімумі. Для дірок стеля валентної зони є мінімумом енергії, і тому напрямок енергетичної осі у валентній зоні обирають протилежним її напрямку в зоні провідності. У такій системі відліку енергії ефективна маса дірок стає додатною. Тому дірка – це квазічастинка із зарядом $+e$ і додатною ефективною масою. Внаслідок того, що валентна зона у кремнію створюється як суміш $3s^2$- і $3p^2$-орбіталей дірки у кремнію мають різну ефективну масу – легкі дірки, де кривизна залежності $E(k^2)$ мала, і важкі дірки, де ця кривизна велика, рис. 8.5, *а*.

3. Щоб ефективна маса виконувала таку саму роль, як і дійсна маса електрона, вона не повинна залежати від енергії і хвильового вектора, які змінюються під дією зовнішніх сил. Параболічна залежність $E \sim k^2$ якраз і дозволяє виконати цю умову, оскільки друга похідна для такої залежності – константа.

4. Тензорна природа ефективної маси ілюструє той факт, що в кристалічній решітці електрон рухається не як частинка з масою спокою, а як квазічастинка, у якій маса залежить від напрямку руху щодо кристалографічних осей кристала.

У наближенні ефективної маси не обов’язково знати точну конфігурацію періодичного потенціалу кристалічної структури, достатньо у рівняннях руху електронів і дірок замінити дійсну масу на ефективну. Якщо зафіксувати певне значення енергії $E(k^2) = \text{const},$ то буде отримано рівняння замкненої поверхні другого порядку – еліпсоїду загального вигляду:

$$\frac{k_x^2}{a_x^2} + \frac{k_y^2}{a_y^2} + \frac{k_z^2}{a_z^2} = 1,$$

де $a_i = \sqrt{\frac{2m_{ii}^*}{\hbar^2}E}$ – півосі еліпсоїда, $i = x, y, z.$

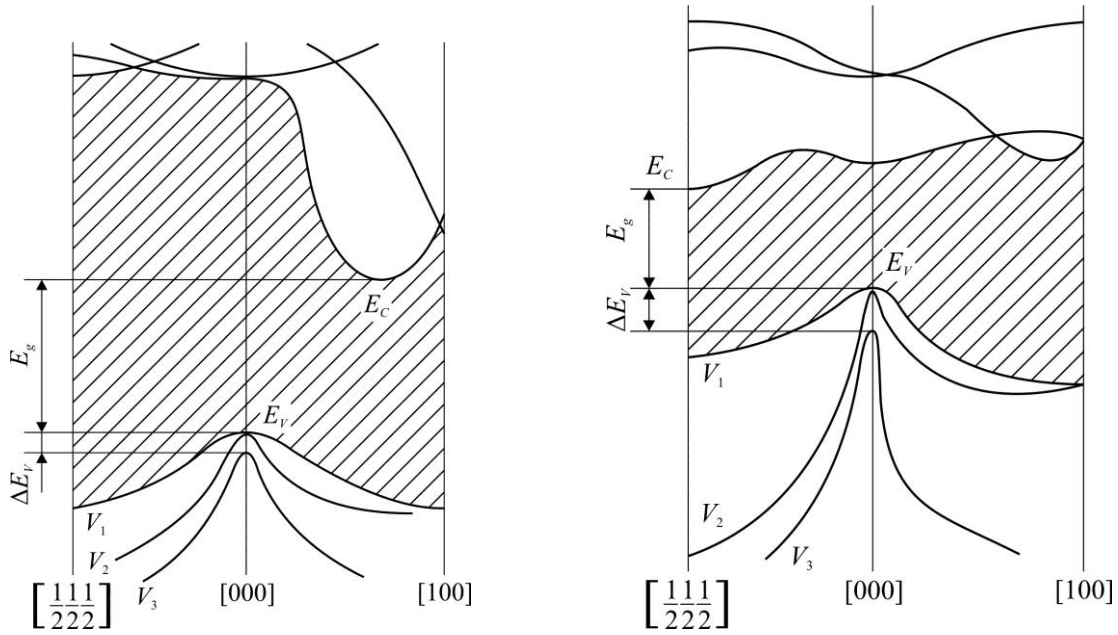
Для кристалів з високим рівнем симетрії – кубічних структур, які найбільш

характерні для напівпровідників – абсолютний екстремум міститься у центрі зведеної зони, і тоді він єдиний, ізоенергетичні поверхні сферичні, ефективна маса є скаляром. Але абсолютний екстремум може міститься у проміжній точці на одній з головних осей симетрії куба (<100>,<111>,<110>), і тоді ізоенергетичні поверхні – це еліпсоїди обертання, вісь обертання є головною віссю куба. Ефективна маса має дві компоненти: m_t^* і m_ℓ^* (табл. 8.2.)

Ґрунтуючись на цих загальних положеннях, розглянемо зонну структуру найбільш уживаних напівпровідників.

Зони провідності кремнію і германію. Енергетичний профіль зонної структури кремнію показано на рис. 8.4, *а*. Як у кремнії, так і в германії мінімуми та максимуми енергії відповідають *різним значенням хвильових векторів*, тобто $k_{\min} \neq k_{\max}$. Такі напівпровідники називають ***непрямозонними***.

Розгортку енергетичного профілю забороненої зони показано на рис. 8.5 заштрихованою смугою для певних напрямків у просторі оберненої ґратки. Абсолютний мінімум енергії у кремнії розміщений на осі <100>, координати мінімуму: $k_{min} \approx 2/3(\pi/a)$, кількість екстремумів – шість, кількість повних еліпсоїдів – шість, ефективні маси становлять: $m_t^* = 0{,}19m_e$, $m_\ell^* = 0{,}98m_e$, анізотропія еліпсоїдів $m_\ell^* / m_t^* = 5{,}16$.



а *б*

Рис. 8.5. Енергетичний профіль: *а* – кремнію, *б* – германію

Енергетичний профіль зонної структури германію показано на рис. 8…*б*. Розгортку енергетичного профілю забороненої зони (заштрихована смуга)

показано для певних напрямків у просторі оберненої ґратки.

Розмір зведеної зони за напрямком <111> становить $\pi/2a$, точка абсолютного мінімуму енергії – це центр шестигранника з координатами $\left[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right]$. Кількість екстремумів – вісім, кількість повних еліпсоїдів – чотири, ефективні маси: $m_\ell^* = 0{,}082m_e$, $m_\ell^* = 1{,}58m_e$, $m_\ell^*/m_t^* = 19{,}3$.

Зонна структура напівпровідників A^{III} B^V. У більшості сполук $A^{III}B^V$ $k_{\min} = k_{\max}$, тобто вони ***прямозонні*** (виняток становлять GaP, AlP). Тому зона провідності з $k_{\min} = 0$ має *сферичні* ізоенергетичні поверхні.

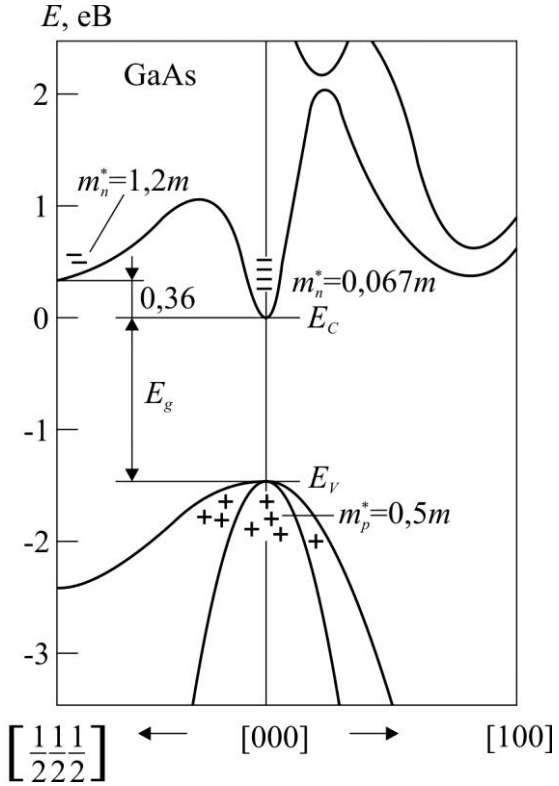


Рис. 8.6. Енергетичний профіль арсеніду галію

Як приклад, на рис. 8.6 показано зонну структуру GaAs. *Скалярна* ефективна маса електронів має досить широкі межі: $0{,}01m_e < m_n^* < 2m_e$. У зоні провідності два мінімуми енергії: абсолютний мінімум (у центрі зведеної зони з ефективною масою $m_n^* = 0{,}067m_e$) і неабсолютний мінімум (а межі зведеної зони у напрямку <111>) вищий на 0,36 еВ відносно абсолютного мінімуму. Для неабсолютного мінімуму ізоенергетичної поверхні – це еліпсоїди обертання, кількість повних еліпсоїдів – чотири, їх характерні маси $m_t^* = 0{,}075m_e$, $m_\ell^* = 1{,}9m_e$; $m_\ell^*/m_t^* = 25{,}3$.

Увага до неабсолютного мінімуму зумовлена тим, що в сильних електричних полях відбувається його заселення електронами з одночасним суттєвим збільшенням їх ефективної маси. За певних умов це можна використати для генерації надвисокочастотних коливань (ефект Ганна).

Для всіх сполук $A^{III}B^{V}$ характерним є помітне відхилення від параболічного закону $E(k^2)$, що означає залежність m_n^* від квазіімпульсу електрона, який змінюється під дією зовнішнього електричного поля. Структура валентних зон сполук $A^{III}B^{V}$ у цілому така сама, як у Si і Ge – максимум енергії розміщення у центрі зведеної зони; наявні дві підзони – важких і легких дірок, ізоенергетичні поверхні сферичні, *ефективні маси скалярні*.

Введення поняття ефективної маси дозволило значно спростити опис руху електронів в кристалі. Ефективна маса – це та маса, яку треба приписати електрону, щоб його рух у кристалі під дією зовнішньої сили мало форму рівняння другого закону Ньютона. Хоча ефективна маса і має розмірність звичайної маси, але в загальному випадку вона задається не одним числом, а дев'ятьма величинами, які є компонентами тензора другого рангу. Тим не менш, концепція ефективної маси виявилася дуже плідною у фізиці твердого тіла і, зокрема, у фізиці напівпровідників.

8.3. Власні і леговані напівпровідники

Власні напівпровідники.

У цих напівпровідниках практично немає електрично-активних домішок і концентрація вільних носіїв заряду визначається тільки *температурою* і властивою даному напівпровідникові значенням *енергії зв'язку* валентних електронів, тобто *шириною забороненої зони* E_g.

Ковалентний зв'язок – це чітко спрямований парно-електронний зв'язок, коли *пара* електронів належить *двом сусіднім атомам*. Число ковалентних зв'язків, яке може створити атом, обмежене валентністю і дорівнює числу електронів, відсутніх у зовнішній оболонці даного атома для створення заповненої стійкою конфігурації найближчого інертного газу. Наприклад, моноатомні напівпровідники четвертої групи Періодичної системи елементів (Ge і Si) утворюють кристалічну решітку типу алмазу з тетраедричними ковалентними зв'язками, тобто кожен атом вступає у чотири парно-електронні ковалентні зв'язки. На рис. 8.7 показана модель решітки напівпровідника четвертої групи: якщо всі зв'язки заповнені, то й вільних електронів у кристалі немає; відповідно електропровідність такого кристала буде дорівнювати нулю.

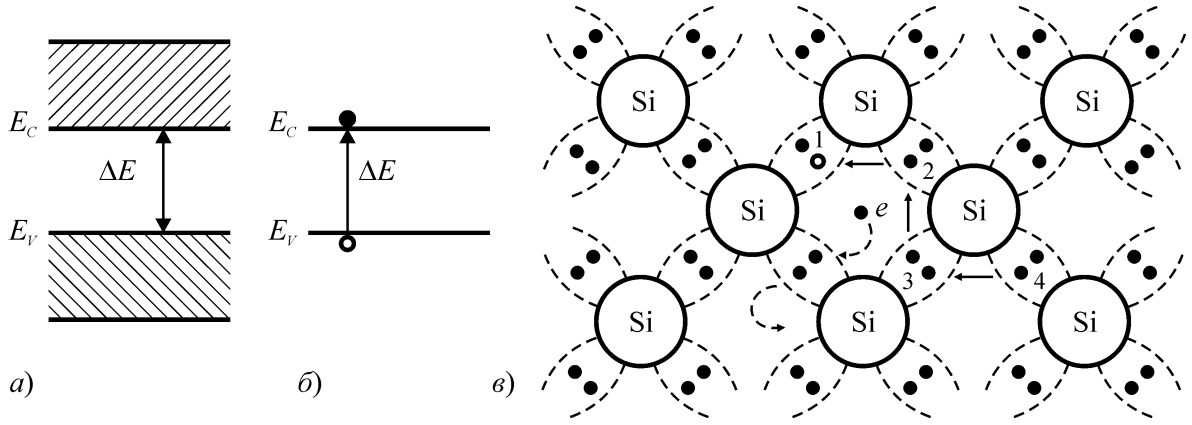


Рис. 8.7. Зонна діаграма (*а, б*) і плоска модель (*в*) кристалічної ґратки власного напівпровідника (кремнію).

В ідеалі, коли тепловий рух відсутній (абсолютна температура $T = 0$) вільних електронів у решітці немає, так як усі валентні електрони беруть участь у зв'язках. В реальному випадку, коли $T > 0$, флуктуації теплового руху атомів призводять до розриву ковалентних зв'язків у деяких місцях кристала і відбувається звільнення електронів, які тепер вже можуть брати участь у електропровідності. Отже, щоб валентний електрон став електроном провідності із зарядом $-e$, йому треба додати деяку енергію активації E_g, рівну

енергії розриву ковалентного зв'язку. У свою чергу, незаповнений зв'язок може розглядатися як носій позитивного заряду $+e$ і також може вільно переміщатися по кристалу завдяки переходам на цей зв'язок валентних електронів із сусідніх (заповнених) зв'язків.

Енергія хаотичного теплового руху, що розриває електронні зв'язки між атомами, дорівнює k_BT, де $k_B = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постійна Больцмана. Як уже відзначалося, за кімнатної температури $T = 300$ К енергія теплового руху $k_BT \approx 0{,}026$ еВ. Однак це значення k_BT характеризує лише *середню* теплову коливальну енергію атомів. Через випадковий, хаотичний тепловий рух у кристалі у кожен даний момент часу знайдуться атоми, чия енергія набагато більше, ніж середня величина, у тому числі і такі, чия енергія більше, ніж значення E_g. Таких атомів відносно небагато, але вони існують, і частина електронних зв'язків між атомами виявиться розірваною – це *термоіонізація* валентних зв'язків. Імовірність такої події в статистичній фізиці визначається експонентною залежністю $\exp(-E_g/2k_BT)$, де E_g – енергія термоіонізації (розриву) валентних зв'язків.

Легко переконатися, що ця імовірність за температури 300 К складає значення $3 \cdot 10^{-2}$ для кристала InSb (E_g = 0,18 еВ), дорівнює $6{,}5.10^{-10}$ для кристала Si (E_g = 1,1 еВ) та $1{,}4 \cdot 10^{-12}$ для кристала GaAs (E_g = 1,4 еВ). Тобто збільшення E_g приблизно у 8 разів при переході від антимоніду індію до арсеніду галію спричиняє зменшення імовірності термоіонізації (розриву) валентних зв'язків у $2 \cdot 10^{10}$ разів. Помітимо, що значна зміна імовірності термоіонізації валентних зв'язків буде спостерігатися у напівпровіднику і у разі зміни його температури. Наприклад, охолодження Si усього лише до температури «сухого льоду» (твердий CO_2), рівної 216 К (-57^o С), призводить до зменшення імовірності термоіонізації у 4 000 разів.

Розрив валентних зв'язків може спостерігатися у напівпровіднику не тільки за рахунок термоіонізації, але й за рахунок поглинання світла, якщо енергія фотонів $h\nu \geq E_g$ (це – *фотоіонізація* валентних зв'язків).

На рис. 8.7, *а, б* параметр E_c – це нижній енергетичний рівень зони провідності, *мінімум енергії* або *дно зони провідності*; E_υ – верхній енергетичний рівень валентної зони – *максимум енергії* або *стеля валентної зони*; $E_g = E_c - E_\upsilon$ – *ширина забороненої зони*. На зонних діаграмах стрілками показані електронні переходи між зонами при розриві валентних зв'язків.

Порушення валентних зв'язків має два основних наслідки: перший – *звільнені електрони* потрапляють у зону провідності і отримують можливість змінювати свою енергію і просторове положення під дією зовнішнього поля,

іншими словами, *створювати електричний струм*; другий – у валентній зоні звільнюється певна частина енергетичних станів і валентні електрони також отримують можливість змінювати свою енергію і просторове положення і створювати електричний струм**.**

Другий наслідок – звільнення енергетичних станів у валентній зоні – необхідно розглянути більш детально. Із ковалентної зв'язуючої орбіти *один електрон видалений, але один залишився*. Це неповний зв'язок, який має дозволений, але не зайнятий електроном стан – *дірку* у енергетичному спектрі. За відсутності зовнішнього електричного поля як дірка, так і електрон, хаотично рухаються у межах кристала. Відбувається це внаслідок того, що електрон сусіднього ковалентного зв'язку за рахунок енергії теплових коливань решітки може заповнити незавершений ковалентний зв'язок, у результаті чого дірка з положення *1* перейде в положення *2* (рис. 8.7, *в*) У силу тих же причин вона може перейти і далі. Таким чином, *рух дірки* здійснюється фактично за рахунок *переміщення електронів по ковалентним зв'язкам*.

Відсутність негативного заряду електрона на ковалентній орбіті *порушує нейтральність міжатомного простору* навколо такої орбіти – він стає *позитивно зарядженим.* Немає принципової різниці у тому, рух якої частинки відстежувати – *електрона,* як матеріального носія негативного заряду у частково заповненій валентній зоні, чи *дірки,* як позитивно зарядженого носія заряду. На користь такого підходу можна навести ще й такий аргумент: електричне поле створює потік електронів направлений проти поля, але ж електрони залишають після себе дірки, які рухаються по полю, тобто так, як повинні рухатися позитивні заряди. У будь-якому випадку, дірка – це пусте місце і, які б властивості їй не надавалось, вона не може бути матеріальним носієм позитивного заряду. Однак матеріальний носій позитивного заряду у природі існує – це позитрон і, щоб не було плутанини, *дірку називають квазічастинкою із позитивним зарядом,* яка може існувати лише у частково заповненій валентній зоні.

Отже, у результаті розриву ковалентних зв'язків утворюються *пари вільних носіїв заряду* – електрони у зоні провідності і дірки у валентній зоні, які й зумовлюють електропровідність власного напівпровідника. Концентрацію *власних носіїв заряду* прийнято позначати таким чином: $n_i = n = p$ (індекс *i* походить від англійського *intrinsic* – власний). Концентрація власних носіїв заряду для деяких напівпровідників за температури 300 К наведена у табл. 8.1. Ця концентрація пропорційна імовірності термоіонізації валентних зв'язків: $n_i \sim \exp(-E_g/2k_BT)$. Аналіз температурної залежності цієї експонентної функції

показує, що вона монотонно змінюється при зміні температури, відповідно змінюється і n_i – по експонентному закону в усьому діапазоні температур.

Питома провідність власних напівпровідників є сумою електронної і діркової компоненти провідності: $\sigma_i = en_i(u_n+u_p)$, де u_n і u_p мобільності електронів і дірок відповідно. Зазвичай $u_n > u_p$ за рахунок того, що дірки „важчі" ніж електрони. Питомий опір $\rho_i = 1/\sigma_i$ для деяких напівпровідників за температури 300 К наведений у табл. 8.1. З таблиці видно, як радикально впливає E_g на власну концентрацію і власний питомий опір.

Таблиця 8.3

Властивості основних власних напівпровідників за температури 300 К

Напівпровідник	Ge	Si	GaAs
E_g, еВ	0,66	1,12	1,42
n_i, см$^{-3}$	$2{,}4\cdot10^{13}$	$1{,}45\cdot10^{10}$	$1{,}8\cdot10^{6}$
$\rho_i = 1/\sigma_i$, Ом·см	47	$2{,}3\cdot10^{5}$	10^{8}

Рух негативно заряджених зв'язаних електронів по вакантним незаповненим зв'язкам проти напрямку поля є еквівалентним руху позитивно заряджених незаповнених зв'язків у протилежному напрямку. Таким чином, у разі розриву ковалентних зв'язків в напівпровіднику виникають два механізми електропровідності: провідність вільних електронів ($-e$), що рухаються проти електричного поля, і провідність валентних електронів по незаповненим зв'язкам, яку можна еквівалентно описати як рух у напрямку по електричному полю позитивно заряджених незаповнених зв'язків ($+e$), названих дірками.

Повна електропровідність складається з діркової і електронної компонент. Очевидно, що у чистому напівпровіднику концентрації електронів n і дірок p рівні, так як ці вільні носії заряду створюються парами під час розриву одного ковалентного зв'язку, але рухливості електронів і дірок можуть бути різними, тому що механізми руху в електричному полі вільних електронів і електронів, що переміщаються по незаповненим зв'язків, суттєво відрізняються. Повна електропровідність кристала σ дорівнює:

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = e_n u_n n + e_p u_p p = en_i (|u_n| + |u_p|)$$

де індекси n і p відносяться до електронної та діркової компонентів відповідно, а $n_i = n = p$ – концентрація електронно-діркових пар.

Таким чином, напівпровідники, в яких електропровідність виникає за рахунок розриву власних ковалентних зв'язків в решітці, називають власними, а концентрація носіїв заряду n_i – власною концентрацією. Власна концентрація зростає з підвищенням температури. Чим менше в напівпровіднику енергія активації E_g, що визначає енергію розриву ковалентного зв'язку, тим більше буде власна концентрація за даної температури

Генерація і рекомбінація. Коли мова йде про утворення власних носіїв заряду, використовують терміни *термогенерація, фотогенерація,* тощо. У зв’язку з цим необхідно зазначити, що термогенерація – це неперервний у часі процес, і постає питання: чому концентрація власних носіїв заряду має фіксоване значення за певної температурі? Відповідь на це питання можна отримати, якщо розглянути споріднений з генерацією, але протилежний за наслідками, процес – *рекомбінацію*. За фізичним змістом, рекомбінація – це відновлення валентних зв’язків за рахунок закріплення у решітці електронів зони провідності. Для відновлення валентного зв’язку необхідно виконати щонайменше *три умови*: електрон повинен просторово *«зустрітися» з діркою*, він повинен *втратити енергію* $\geq E_g$ і *спінові стани* вільного електрона та електрона на неповному валентному зв’язку повинні відповідати принципу Паулі, і всі ці події повинні *відбутися одночасно*.

Саме необхідність *одночасного виконання* цих умов вимагає багатьох спроб і затягує процес рекомбінації у часі. Електрони зони провідності і дірки у валентній зоні рухаються незалежно із середньою тепловою швидкістю $v_T \approx 5 \cdot 10^5$ м/с (якщо T = 300 К). Ця швидкість важлива, тому що «зустріч» електрона і дірки відбувається через певні проміжки часу. Втрата енергії відбувається шляхом передачі її тепловим коливанням атомів і у момент зустрічі атоми повинні прийняти енергію $\geq E_g$, а це буває не завжди можливим. Нарешті, спіни електронів весь час «перемикаються» при зіткненні електронів між собою і з атомами, що коливаються, і виконання третьої умови також вимагає певного часу. Таким чином, *час очікування* сприятливих умов для рекомбінації і є часом існування певної кількості електронів і дірок у вільному стані.

При збільшенні температури *зростає темп генерації* – кількість електронно – діркових пар, що утворюються у одиниці об’єму за 1 секунду. З’являється більше енергетичних вакансій у валентній зоні, тобто *зростає і темп рекомбінації* – кількість електронно-діркових пар, які рекомбінують у одиниці об’єму за одну секунду. Якщо зафіксувати температуру, то встановиться *стаціонарна рівновага* між темпами генерації і рекомбінації,

наслідком якої буде *незалежність концентрації* вільних носіїв *від часу*. За рахунок того, що темпи генерації і рекомбінації зростають синхронно за збільшенням температури, то порушення валентних зв'язків під час термогенерації не викликає руйнування напівпровідника як твердого тіла.

Концентрація електронів і дірок у власному напівпровіднику. У *стаціонарному* стані існує динамічна рівновага: скільки вільних пар «електрон–дірка» звільнюється щосекунди в об'ємі напівпровідника за рахунок теплової генерації, стільки ж їх буде «гинути» (зв'язуватись у кристалі) за рахунок рекомбінації.

У напівпровіднику за певної температури установлюється *рівноважна* концентрація електронів і дірок. Для її розрахунку треба визначити, скільки вільних носіїв створюється в одиниці об'єму напівпровідника в одиницю часу і скільки їх гине за рахунок рекомбінації. Число пар електрон–дірка (K_1), *створюваних щосекунди* в одиниця об'єму напівпровідника, дорівнює

$$K_1 = \alpha \exp(-\Delta E/k_B T),$$

де α – коефіцієнт пропорційності, різний для різних напівпровідників. Температурна залежність концентрації носіїв заряду у власному германію і кремнію показана на рис. 8.8.

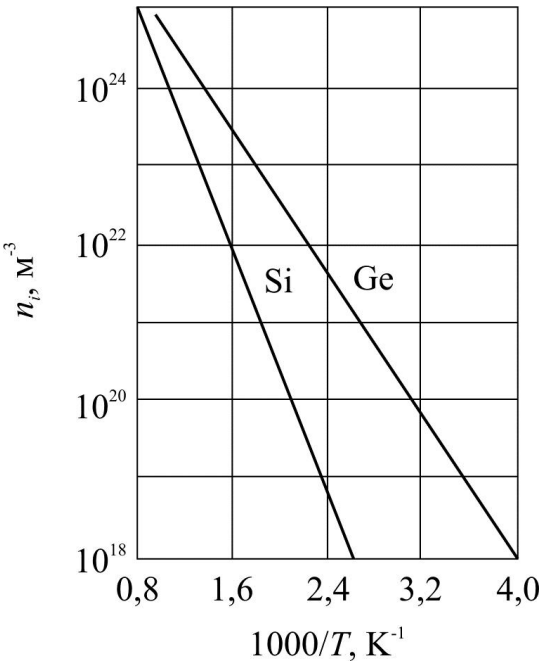


Рис. 8.8. Температурна залежність власної концентрації у кремнії та германії

Число носіїв, що *рекомбінують щосекунди* в одиниця об'єму (K_2), дорівнює

$$K_2 = \beta n_i p_i = \beta n_i^2 = \beta p_i^2,$$

де n_i і p_i – відповідно концентрації електронів і дірок в одиниці об'єму напівпровідника. Ці концентрації, які пропорційні імовірності появи вільного електрона і дірки, *рівні між собою*, оскільки носії генеруються і рекомбінують *завжди парами*.

Рівноважна концентрація електронів і дірок у власному напівпровіднику визначається прирівнюванням чисел K_1 і K_2, коли

$$\alpha \exp(-\Delta E/k_B T) = \beta\, n_i^2 = \beta\, p_i^2.$$

Звідси можна знайти, що

$$n_i = p_i = (\alpha/\beta)^{1/2} \exp(-\Delta E/k_B T) = (A/B)^{1/2} \exp(-\Delta E/k_B T).$$

Для всіх напівпровідників величина констант A и B, як правило, добре відома, вони виміряються в $см^{-3}$. При кімнатній температурі (~ 300 К) ці значення лежать у межах приблизно від 10^{17} до 10^{19} $см^{-3}$.

Леговані напівпровідники.

Напівпровідники виявляють свої особливі властивості тільки в умовах *високої чистоти кристалів*. Зазвичай *чистою* можна назвати речовину, у якої утримується один сторонній атом на 1000 власних (тобто концентрація домішок ~ 0,1 %). З *хімічної* точки зору досить чистою буде речовина, у якому один сторонній атом приходиться на 10^5 власних. Багато домішок порівняно легко віддають вільний електрон або утворюють дірку. Тому з хімічної точки зору досить чистий германій (концентрація домішок 0,001%) буде при кімнатній температурі містити створених домішкою електронів у 4000 разів більше, ніж власних, кремній – у 10^7, а фосфід галію – у 10^{17} разів більше. Таким чином, чистота напівпровідників повинна бути у багато разів вища, ніж звичайне уявлення про «хімічно чистий» матеріал.

Зовсім позбутися від домішок неможливо, але розроблені технології, що дозволяють одержувати напівпровідникові кристали дуже високої чистоти. Проте, навіть у надчистому кремнії з концентрацією домішок, що не перевищує 10^{12} $см^{-3}$, кількість домішкових носіїв заряду за *кімнатної температури* виявляється приблизно у 100 разів більше, ніж концентрація власних електронів і дірок.

Однієї із самих характерних рис напівпровідників є їх дуже висока чутливість до малих кількостей домішок. Добавка сторонньої речовини в кількості одного атома на мільйон або навіть на мільярд атомів напівпровідника може помітно змінити його властивості і призвести до того, що концентрація вільних носіїв заряду буде визначатися не власними властивостями

напівпровідника, а кількістю і типом введеної домішки.

Власні напівпровідники мають однакову кількість електронів і дірок, тобто *не мають домінуючого типу провідності* – електронного чи діркового. Але мікроелектроніка для створення приладів (діодів, транзисторів, інтегральних мікросхем і т.п.) *використовує напівпровідники лише з певним типом провідності*. Для цього власний напівпровідниковий матеріал легують *домішками*, вбудованими у його кристалічну структуру шляхом *заміщення основних атомів*. За рахунок легування вирішуються важливі технологічні проблеми:

- отримання *певного типу носіїв заряду* – електрони або дірки;
- реалізація *необхідної концентрації* носіїв заряду;
- керування *часом релаксації* носіїв заряду;
- отримання у певному інтервалі температур *незалежної від температури* концентрації носіїв заряду;

Для вирішення першої проблеми необхідно мати таке джерело електронів або дірок, яке не залежить від власної концентрації носіїв заряду. З цією метою у напівпровідники IV групи вводять атоми, валентність яких відрізняється на одиницю, тобто атоми елементів III або V групи. Вказані напівпровідники мають ковалентний тип зв'язку, тобто чотири зв'язуючі орбіти по два електрони на кожній.

Відповідно, у напівпровідникові сполуки типу $A^{III}B^{V}$ вводять атоми елементів II або VI групи.

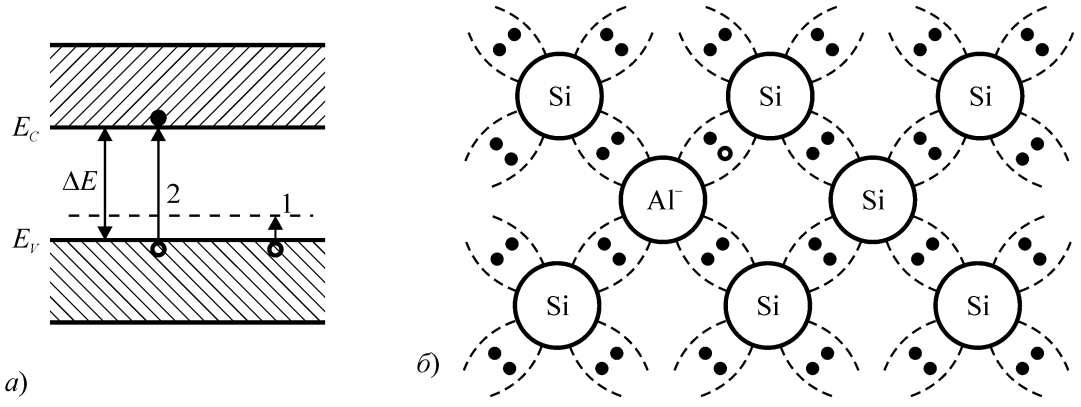


Рис. 8.9. Зонна діаграма (*а*) і спрощена модель (*б*) кристалічної ґратки провідника *p* - типу (кремнію, легованого алюмінієм)

Акцептори. У атомів, валентність яких на одиницю менша ніж у Si або Ge, не вистачає одного електрона для повноцінного зв'язку і вони *доповнюють* свої *орбіти шляхом локалізації електронів*, перетворюючись при цьому у *негативно заряджені іони* (рис. 8.9, *б*). Локалізація вимагає певних

енергетичних витрат і реалізується шляхом термоіонізації (рис. 8.9, *а*). Таким чином, загальне число валентних зменшилось і у енергетичному *спектрі валентної зони з'являються* незаповнені енергетичні стани, тобто *дірки*, і їх стільки, скільки введено атомів, валентність яких на 1 менше. Такі домішки називають *акцепторами* (від англійського терміну *acceptor* – приймаючий на себе). Найчастіше акцептором для Si є бор, для Ge – галій, індій, а для GaAs – цинк.

На рис. 8.9, *а*, енергетичним рівнем *1* позначено стан «домішкового» електрона в атомі акцептора. Під час іонізації акцепторного атома він приймає електрон з валентної зони, за рахунок чого у валентній зоні виникає вільна дірка. Якщо енергії активації акцептора набагато менша за $E_g = E_c - E_v$ (іонізація з рівня *2* на рисунку) то домішкова електропровідність буде активуватися за набагато нижчих температур, ніж власна. У домішковому напівпровіднику за умов достатньої концентрації домішок у певному температурному інтервалі можна отримати $\sigma_{вл.} << \sigma_{дом.}$, оскільки власна іонізація вимагає значно більшої енергії, ніж домішкова. Тоді $\sigma \approx \sigma_{дом}$, і якщо всі домішки використані (домішкові центри «виснажені»), то необхідна електропровідність задається потрібної концентрацією впровадженої домішки.

Донори. У тих домішкових атомів, впроваджених у напівпровідник, у яких валентність на одиницю більше, *з'являються надлишкові електрони*, які не приймають участі у формуванні валентних зв'язків. Оскільки такі атоми у структурі напівпровідника оточені чотирма зв'язуючими орбітами, то зв'язок надлишкових електронів з ядрами суттєво послаблюється, що й полегшує їх звільнення у зону провідності шляхом термоіонізації (рис.8.10, *а*).

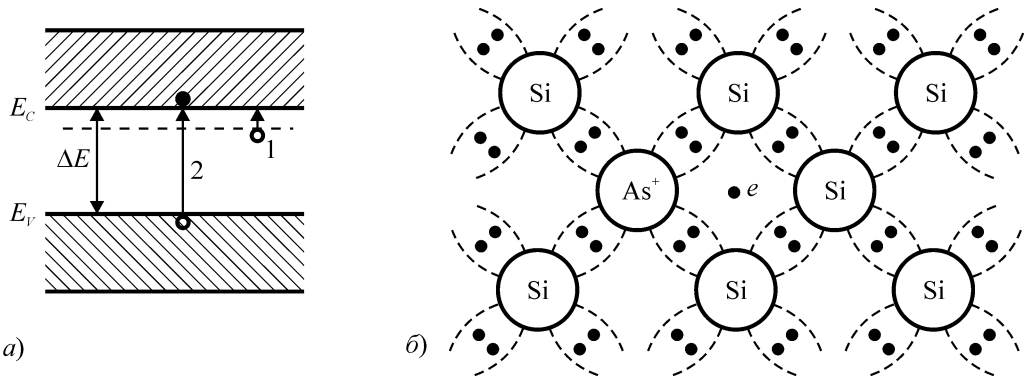


Рис. 8.10. Зонна діаграма (*а*) і спрощена модель (*б*) кристалічної ґратки напівпровідника *n*-типу (кремнію, легованого миш'яком).

У результаті утворюються *вільні електрони* і *позитивно заряджені іони* (рис. 8.10, *б*), і їх стільки, скільки введено атомів, валентність яких на одиницю

більше. Такі домішки називають ***донорами*** (від англійського слова *donor* – той, що віддає). Найчастіше донором для Si є фосфор, сурма, миш'як, для Ge – сурма, миш'як, для GaAs – телур.

Домішкова електропровідність уніполярна, тобто вона створюється носіями заряду одного знака, на відміну від біполярної власної електропровідності, в якій беруть участь носії обох знаків. Друга важлива відмінність домішкової електропровідності від власної – це істотно менша величина енергії активації домішкової електропровідності.

Друга проблема, яка вирішується при легуванні – отримання необхідної *концентрації* носіїв заряду, на перший погляд досить проста: скільки введено донорів або акцепторів, стільки ж буде вільних електронів або дірок. Але це тільки на перший погляд: *нижча межа* легування залежить від концентрації власних носіїв заряду, а *вища межа* – від можливості розчинення домішки у кристалі.

Будь-який напівпровідник має власну концентрацію електронів і дірок. Якщо напівпровідник не легований, то власна концентрація буде мінімальною за даної температури: $n_{min} = p_{min} = n_i$. Щоб напівпровідник мав електронний або дірковий тип провідності, концентрація «домішкових» електронів або дірок повинна щонайменше у 10 разів перевищувати n_i.

Що ж до максимальної концентрації, то і в цьому є певні обмеження. Домішкові атоми спотворюють структуру і потенціальне поле легованого напівпровідника за будь-якій кількості домішку. Досвід показує, що напівпровідниковий матеріал ще зберігає свої основні властивості за умови заміни не більше як *кожного сотого* основного атома на домішковий. Атомна щільність більшості напівпровідників, які використовуються у мікроелектроніці, становить приблизно $5 \cdot 10^{22}$ атомів/см^3, відповідно максимальна допустима концентрація домішок дорівнює приблизно 10^{20} см$^{-3}$ і такою ж буде максимальна концентрація носіїв заряду $n_{max} \approx 10^{20}$ см$^{-3}$.

У підсумку, можлива концентрація носіїв заряду лежить у межах $n_i < n < 10^{20}$ см$^{-3}$.

Зазвичай у напівпровіднику присутні носії заряду обох знаків. Якщо $n = p$, то, як уже зазначалося, такий напівпровідник власний. Домішки роблять напівпровідник домішковим. Якщо концентрації домішкових атомів донорів N_d і акцепторів N_a однакові або близькі по порядку величини, то такі напівпровідник відповідно називаються повністю або частково ***скомпенсованим***. Однак значно частіше зустрічаються випадки, коли $n \neq p$. В такому разі, якщо концентрація одних носіїв більше, ніж інших, то такі носії

називаються ***основними***. Ті носії, яких менше, називаються ***неосновними***. Основними носіями в напівпровіднику *n*-типу будуть електрони, а в напівпровіднику *p*-типу – дірки.

Таким чином, у напівпровідниках провідність за абсолютного нуля температур дорівнює нулеві, тому що валентні електрони зв'язані на міжатомних орбітах і не здатні переносити електричний струм. Однак енергія зв'язку електронів у напівпровідниках невелика, і тому за відносно невисоких температур за рахунок теплового руху електронні зв'язки розриваються. Виникають вільні електрони (електрони провідності) і дірки. Концентрація електронів провідності (n) і дірок (p) експоненціально зростає з ростом температури, рис. 8.11 (по абсцисі температура подана в оберненій координаті T^{-1}, а по ординаті для концентрації застосовано логарифмічний масштаб).

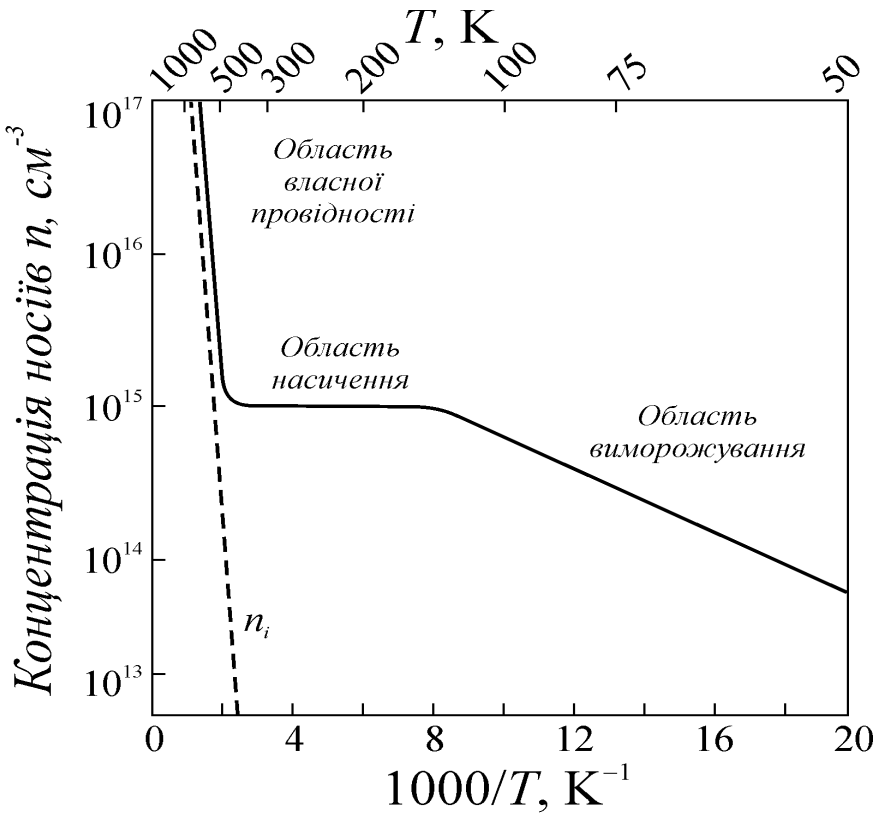


Рис. 8.11. Температурна залежність концентрації вільних носіїв заряду (електронів) для кремнію з концентрацією донорів приблизно 10^{15}см$^{-3}$.

У разі високих температур (вищих за ~500 К, на початку графіку на рис. 8.11) домінує власна провідність напівпровідника і спостерігається швидка температурна зміна концентрації носіїв заряду. У діапазоні низьких температур (нижчих за ~200 К, в середині графіку на рис. 8.11) провідність вже зумовлена домішками, але поступово знижується – це ділянка «виморожування» домішкових носіїв заряду. В температурному діапазоні, зазвичай

використовуваним у технічних напівпровідникових пристроях, концентрація носіїв практично постійна і тому напівпровідник термостабільний (відповідний діапазон насичення показано на рис. 8.11). Дійсно, завдяки легуванню домішками у температурній області застосування напівпровідникових приладів (t = – 60…+ 80°С, тобто $T \approx 200…350$ К, або $10^3/T \approx 5…3$) спостерігається насичення.

Відповідно до зміні концентрації носіїв заряду експоненціально збільшується з температурою *електропровідність* напівпровідників – тобто, зменшується їхній електроопір, рис. 8.12. Видно, що діапазон зміни питомого опору напівпровідників дуже великий: він охоплює п’ять порядків по величині.

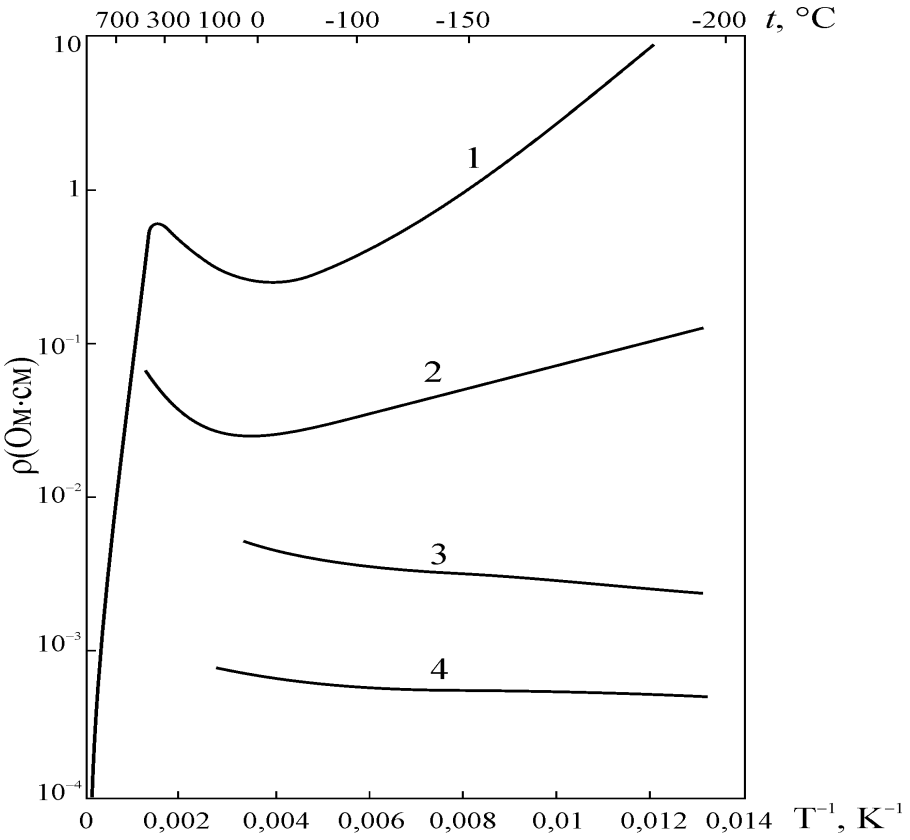


Рис. 8.12. Температурні залежності питомого опору для кремнію з різним дозованим змістом домішки фосфору: *1* – 4,7.10^{17} см$^{-3}$; *2* – 2,7.10^{18} см$^{-3}$; *3* – 4,7.10^{19} см$^{-3}$; *4* – 4,7.10^{20} см$^{-3}$.

Таким чином, прості модельні уявлення наочно пояснюють температурну залежність електропровідності напівпровідників зростанням концентрації вільних носіїв заряду за рахунок *термічної іонізації* – або власних атомів, або атомів домішки. Однак, за виміром тільки електропровідності напівпровідника, не можна визначити її тип, тобто зробити висновок про те, яка вона: електронна, діркова або взагалі змішана, так як електропровідність – *парна функція* від знака носіїв заряду (знак заряду × знак полю). Експериментально

існування переважно діркового чи переважно електронного механізму електропровідності може бути підтвердженою тільки дослідженням такого фізичного ефекту, величина якого є *непарною функцією* знака рухливих носіїв заряду. Найважливішими серед таких ефектів є ефект Холла (див. розділ 4,2, рис. 4.3) і ефект появи термо-ЕРС (ефект Зеєбека, див. розділ 8.3).

У разі ефекту Холла у магнітному полі під дією сили Лоренца електрони відхиляються від початкового напрямку руху до однієї з граней, тому що магнітне поле закручує рух електрону. При відхиленні носіїв заряду до межі зразка всередині зразка виникає поперечне електричне поле. Процес іде тих пір, поки це електричне поле не скомпенсує силу Лоренца, що викликала відхилення носіїв заряду до бічних граней. У зразку *n*-типу основні носії заряду – електрони – створюють у тій поверхні зразка, до якої вона напрямлена, негативний об'ємний заряд. У зразку *p*-типу дірки з тієї ж причини створюють позитивний об'ємний заряд. Експериментально вимірюється знак і величина холлівської різниці потенціалів, що дозволяє визначити не тільки знак носіїв заряду, але й величину їх *концентрації*.

Можна також визначити знак носіїв зі зміни термо-ЕРС. Цей спосіб визначення типу провідності отримав назву *методу термозонда*. Зразок закріплюють на металевій пластинці, що служить «холодним» контактом. До зразка торкаються нагрітим зондом, що служить «гарячим» контактом. В електричне коло, що замикає «холодний» і «гарячий» контакти, включений гальванометр. Напрямок термоелектричного струму вказує знак основних носіїв заряду в зразку. Для зразка *n*-типу від'ємний потенціал створюється на «холодному» контакті. Детально пояснення цього ефекту дано у розділі 8.4 і, коротко кажучи, полягає в тому, що між «гарячим» і «холодним» контактами в зразку створюється градієнт температур. Якщо основні носії – електрони, то вони дифундують з нагрітої області зразка в холодну, так як їх теплові швидкості будуть вищими. Тому «холодна» ділянка зразку збагачується основними носіями заряду і в ній виникає від'ємний об'ємний заряд. Відповідно, «гаряча» ділянка зразку збіднюється електронами і матиме позитивний заряд. У разі зміни типу провідності знак термо-ЕРС, що указується стрілкою гальванометра, змінюється на протилежний.

8.4. Кінетичні процеси у напівпровідниках

Лабільна електронна структура напівпровідників породжує велику кількість кінетичних ефектів, багато з яких використовуються (або враховуються) під час розробки електронних приладів. Деякі з кінетичних явищ розглядаються далі, рис. 8.13.

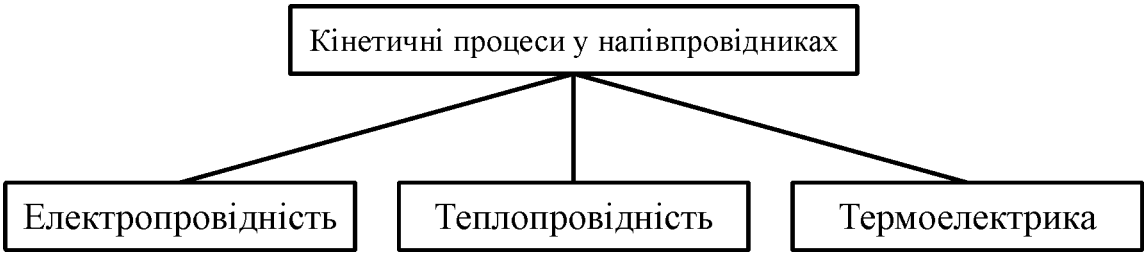


Рис. 8.13. Класифікація основних кінетичних ефектів у напівпровідниках

Електропровідність.

У наближенні ефективної маси рівняння руху електронів у кристалі за формальними ознаками співпадає із другим законом Ньютона: $\boldsymbol{a}_{кр} = -e\mathbf{E}/m^*$ (знак «–» означає, що електрони рухаються проти поля). Це дає можливість стверджувати, що у кристалі, за певних умов, *електрони мають динамічні властивості електронів у вакуумі, але із іншою інертною масою*.

Визначившись із прискоренням, можна розрахувати дрейфову швидкість $\boldsymbol{\upsilon}_д$ електронів, але для цього *необхідно знати час, протягом поле прискорює електрони*. Необхідність визначати час дії поля може здатися дивною вимогою, адже зовнішнє поле може діяти протягом будь якого часу, обмежень у цьому немає. Внутрішні динамічні процеси у напівпровідниках супроводжуються не лише прискоренням і збільшенням кінетичної енергії електронів, але й втратами – розсіюванням отриманої від зовнішнього поля енергії. У процесі розсіювання енергія електронів, отримана від зовнішнього поля, передається коливанням атомів, що супроводжується виділенням теплової енергії (так зване джоулева теплота) і підвищенням температури провідника за наявністю електричного струму.

Час, протягом якого поле прискорює електрони, називається *часом вільного руху* і позначається літерою τ. По закінченні часу τ електрони *повністю втрачають набуту енергію* і починається новий період прискорення і т.д. Щоб визначити середню дрейфову швидкість, множимо прискорення на час $\boldsymbol{\tau}$**:**

$$\boldsymbol{\upsilon}_д = -(e\tau/m^*)\mathbf{E}.$$

Із наведеного розрахунку видно, що *дрейфова швидкість прямо пропорційна напруженості електричного поля*. Коефіцієнт пропорційності позначається літерою *u* і *називається рухливістю або мобільністю:*

$$\boldsymbol{\upsilon}_д = -u\mathbf{E}.$$

За фізичним змістом, *мобільність* – це дрейфова швидкість у електричному полі 1 В/м або 1 В/см**.** Наприклад, за температури 300 К мобільність електронів у кремнії u_n = 1450 см^2/В·с.

Електричний струм є спрямований рух заряджених частинок під дією електричного поля. *Густина* дрейфового потоку електронів – це добуток концентрації електронів *n* на $\boldsymbol{\upsilon}_{дn}$, який визначає кількість електронів, що перетинають одиницю площі за одиницю часу. Кожен електрон має негативний заряд – *e***.** Густина струму $\boldsymbol{j} = en\boldsymbol{\upsilon}_{дn} = enu\mathbf{E}$ – прямо пропорційна напруженості електричного поля (закон Ома). Коефіцієнт пропорційності $\sigma = enu$ називається питомою провідністю. За фізичним змістом, *питома провідність* σ – це щільність струму у електричному полі 1 В/м або 1 В/см**.**

Класифікація твердих тіл за величиною їх електропровідності визначає напівпровідники як речовини, провідність яких має проміжне значення між діелектриками і металами, а також, і це найважливіше, провідність яких зростає зі збільшенням температури.

Генерація і рекомбінація носіїв заряду. За фіксованої температури напівпровідника концентрація вільних носіїв заряду (*n* та *p*), що утворилися внаслідок термоіонізації валентних зв'язків та домішок, залишається незмінною, і тому ця концентрація називається *рівноважною*. Незалежність теплової рівноважної концентрації від часу забезпечується рівністю темпів термогенерації і рекомбінації.

Процес термогенерації характеризується швидкістю G_T, що має розмірність [м$^{-3}$с$^{-1}$] – це кількість вільних носіїв заряду, які утворилися в одиниці об'єму за одиницю часу. Такою ж розмірністю характеризується і швидкість рекомбінації R_T. У стані теплової рівноваги відбувається рівноймовірний обмін носіями заряду між зонами вільного руху і локалізованими станами на валентних зв'язках та домішках. Такий обмін супроводжується зміною енергії носіїв заряду через поглинання та народження квантів теплової коливальної енергії, тобто фононів. Під час термогенерації електрони *поглинають фонони* (сумарна енергія фононів зменшується), а у процесі рекомбінації електрони *народжують фонони* (відновлюють сумарну енергію фононів). Незмінною для термодинамічної рівноваги є умова: $G_T = R_T$.

Частота обмінних переходів у стані теплової рівноваги становить близько 10^{13} Гц (для температури 300 К), а середній час перебування окремо взятого носія заряду у вільному стані, залежно від чистоти і якості кристалу, становить $10^{-4}...10^{-12}$ с. За цей час електрон, рухаючись зі швидкістю близько $2{,}5 \cdot 10^5$ м/с, «знаходить» дірку з відповідним у цей момент часу напрямком спіну (або іонізований донор, чи неіонізований акцептор) і локалізується на певний час. Наступна взаємодія кристалічної решітки напівпровідника із фононом (поглинання фонона) знову термоіонізує валентний зв'язок або домішку і все починається з початку.

Вільні носії заряду в зоні провідності (або у валентній зоні) можна отримати не лише за рахунок термогенерації, а й з інших джерел енергії, наприклад світлової енергії, з енергії електричного поля, з радіаційного опромінення та ін. У цьому разі кажуть про *нетеплову генерацію*. Повна концентрація електронів або дірок складається із двох частин – теплової рівноважної n та p і надлишкової, нерівноважної Δn та Δp, що зумовлені нетепловими джерелами енергії. Надлишкові носії заряду порушують енергетичну і концентраційну рівновагу в зоні провідності або у валентній зоні. За час фононної релаксації надлишкові носії стають енергетично рівноважними у межах відповідної зони, але концентраційна рівновага залишається порушеною.

Стаціонарна рівновага (незалежність надлишкової концентрації від часу) встановлюється за умови, що темп нетеплової генерації G і темп рекомбінації надлишкових носіїв заряду R однакові: $G = R$.

Ця умова, однак, відрізняється від умови термодинамічної рівноваги: $G_T = R_T$. Справа у тому, що надлишкові носії заряду виникають не через поглинання фононів і тому не змінюють сумарну енергію фононів. Енергія, яку вони мають втратити внаслідок рекомбінації, найчастіше виходить за межі енергії фононного спектра і не може безпосередньо трансформуватися у теплові коливання атомів.

Рекомбінація – це процес відновлення концентраційної рівноваги, порушеної нетепловими механізмами генерації. Рекомбінація зводиться у кінцевому підсумку до відновлення стану термодинамічної концентраційної рівноваги. Енергія кожного окремо взятого електрона під час квантових переходів змінюється миттєво, але кількість переходів за одиницю часу (тобто частота, імовірність переходів) обмежена, і тому для відновлення концентраційної рівноваги потрібен певний проміжок часу.

Темп (або швидкість) рекомбінації R – число електронно-діркових пар, які рекомбінують за одиницю часу в одиниці об'єму. Для цих процесів темп рекомбінації

$$R = -\frac{d\Delta n}{dt} = -\frac{\Delta n}{\tau} = -\frac{n - n_0}{\tau},$$

де Δn – концентрація нерівноважних носіїв заряду і τ – час релаксації, протягом якого надлишкова концентрація носіїв заряду у процесі рекомбінації зменшується у 2,7 рази, рис. 8.14.

Графічне зображення релаксаційного процесу у нормованих координатах показано на рис. 8.14. За умови, коли нерівноважні носії генеруються прямокутним світловим імпульсом $\Phi(t)$ тривалістю $T \gg \tau$. Під час дії світлового імпульсу концентрація носіїв заряду підвищується і досягає максимуму, а після виключення світла – спадає до рівноважної концентрації.

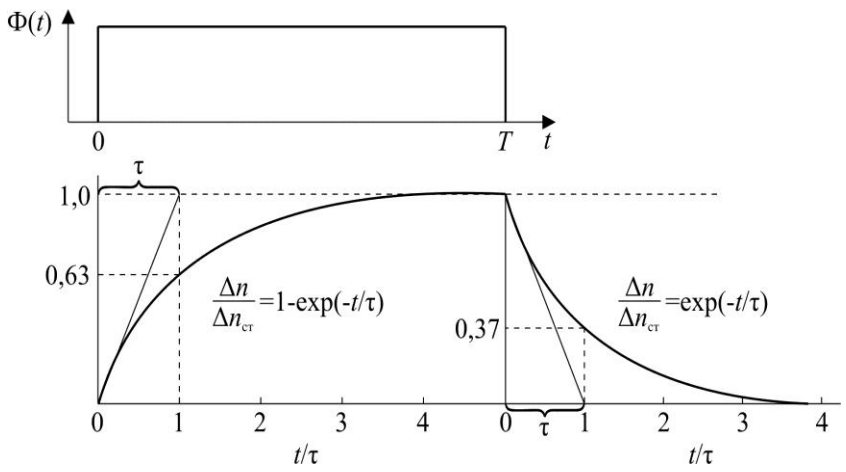


Рис. 8.14. Релаксаційний процес під дією прямокутного світлового імпульсу

Визначений таким чином (за експонентного розподілу) параметр τ є середнім часом процесу рекомбінації, який називають *часом життя* надлишкових носіїв заряду.

Принцип дії майже всіх електронних приладів заснований на явищі інжекції нерівноважних носіїв, що провадиться за рахунок впливу на кристал зовнішніх сил. Тому швидкість рекомбінації визначає швидкодію приладу. Чим більше швидкість рекомбінації, тим на більш високих частотах буде працювати прилад. Швидкість рекомбінації характеризується часом життя носіїв заряду τ – характеристичним часом, після закінчення якого надмірна концентрація носіїв заряду за рахунок рекомбінації зменшується в e раз. Таким чином, τ характеризує середній час існування надлишкової концентрації і залежить від виду і механізму рекомбінації, складу напівпровідника, температури.

Під час рекомбінації відбувається віддача енергії, отриманої під час генерації. Механізми рекомбінації класифікують за способом віддачі енергії, що виділяється при акті захоплення носіїв при рекомбінації.

Існує два механізми рекомбінації:

- механізм «зона-зона», за якого надлишкові електрони із зони провідності безпосередньо переходять в валентну зону (характерний для прямозонних напівпровідників);

- рекомбінація через глибокі рівні у забороненій зоні напівпровідника (характерний для непрямозонних напівпровідників);

Найбільш ймовірні механізми рекомбінації в напівпровідниках:

- *фононна* рекомбінація, (безпосередня передача енергії коливанням решітки);
- *випромінювальна* рекомбінація (коли енергія виділяється у вигляді кванта електромагнітного випромінювання);
- *ударна* рекомбінація, коли енергія спочатку передається найближчому вільному електрону (або дірці), який потім віддає свою надлишкову енергію або коливанням атомів решітки, або іншим носіям.

Всі три механізми можуть здійснюватися як за механізмом рекомбінації зона-зона, так і за мезанізмом рекомбінації через локальні центри.

Розсіювання носіїв заряду. Рухливість носіїв заряду в електричному полі залежить від довжини їх вільного пробігу, а, отже, визначається процесами розсіювання рухомих в напівпровіднику електронів. Процес розсіювання являє собою викривлення траєкторії руху носія заряду під впливом сил, що діють на електрон або дірку з боку центру розсіяння.

Якщо центром розсіяння електрону є позитивний *іон* (наприклад, іон донору), то силою розсіювання буде кулонівський потенціал. Таким же чином, негативний іон акцептору розсіює дірки.

Якщо центром розсіяння є нейтральний *атом* домішки, то вільний електрон, стикаючись з атомом, вибиває з нього інший електрон. Перший електрон залишається в атомі, а вибитий, отримавши енергію, рухається за зміненою траєкторії. Так як електрони невиразні, то акт обміну електронами розглядається як акт зміни траєкторії електрона, тобто розсіювання. Характерною особливістю розсіювання на нейтральних атомах є незалежність часу релаксації від енергії розсіювання носіїв заряду і температури.

Процес розсіювання електронів на *теплових коливаннях* решітки розглядається як зіткнення з фононами. Оскільки число фононів визначається

температурою, то й розсіювання носіїв заряду залежить від температури.

Центрами розсіювання під час руху електрона є також *структурні дефекти* кристалічної решітки – дислокації, вакансії, має місце також електрон-електронне розсіювання.

У реальних напівпровідниках діють одночасно кілька механізмів розсіювання, причому внесок кожного з них може сильно мінятися зі зміною температури і концентрації домішки.

Рухливість електронів і дірок. Вільні носії заряду знаходяться у стані хаотичного руху, що відбувається з великою швидкістю. За звичайних умов середня швидкість такого хаотичного руху складає $10^5 \ldots 10^6$ м/с.

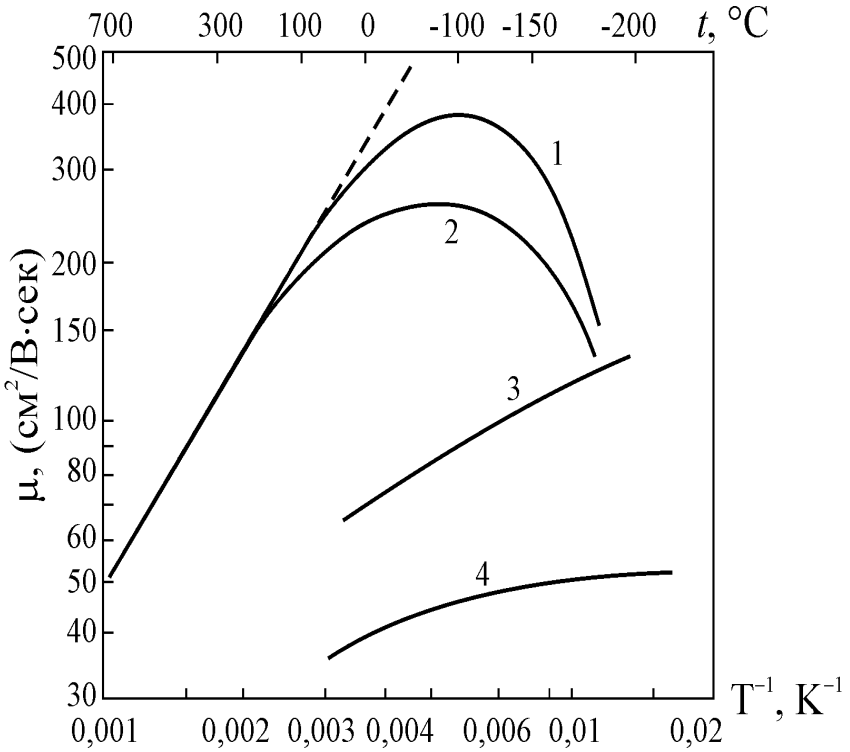


Рис. 8.15. Експериментальні залежності дрейфової рухливості електронів у кремнію з різним дозованим змістом домішок фосфору: *1* – $4{,}7\times10^{17}$ см$^{-3}$; *2* – $2{,}7\times10^{18}$ см$^{-3}$; *3* – $4{,}7\times10^{19}$ см$^{-3}$; *4* – $4{,}7\times10^{20}$ см$^{-3}$; пунктир вказує на статичну залежність $u(T) = 15\times10^5.T^{-3/2}$.

Якщо концентрація вільних носіїв розподілена у напівпровіднику неоднорідно, то виникає дифузія – потік носіїв заряду з області з більшою концентрацією в область з меншою концентрацією.

Під дією електричного поля на тепловий хаотичний рух накладається спрямований дрейф носіїв заряду в електричному полі. Середня швидкість дрейфу в слабких полях пропорційна напруженості електричного поля (закон Ома). У сильному полі дрейфова швидкість носіїв насичується – ця швидкість не може перевищити швидкість теплового руху.

Здатність збільшувати швидкість під дією поля характеризує дрейфову рухливість носіїв заряду. Ця рухливість украй важлива для мікрохвилевих напівпровідникових пристроїв, оскільки визначає частотну межу застосовності даного напівпровідника на НВЧ.

На рухливість носіїв заряду впливає температура і концентрація дефектів структури (особливо – заряджених донорних і акцепторних домішок). На рис. 8.15 показані ці залежності рухливості на прикладі кремнію. Температурна залежність рухливості характеризується максимумом, який розтошований при порівняно низьких температурах.

На рухливість u впливають, головним чином, два основних процеса розсіювання носіїв заряду – розсіювання на іонах (заряджених домішках) $u_{\text{іон}}$ і розсіювання на коливаннях кристалічної решітки – фононах, $u_{\text{фон}}$:

$$1/u = 1/u_{\text{іон}} + 1/u_{\text{фон}}.$$

Перша складова впливає на рухливість в основному за низьких температур і залежить від температури за законом $u_{\text{іон}} \sim T^{+3/2}$. Дійсно, згідно екперименту, в температурному інтервалі – 200…– 50 ^{o}C рухливість носії заряду значно зростає: рис. 8.15, криві *1* і *2* для невисокої концентрації домішків (якщо домішків занадто багато, цей зріст вже не спостерігается). Підвищення рухливості з температурою у ділянці низьких температур пояснюється зростанням середньої теплової швидкості носіїв заряду з температурою: $\overline{\upsilon} \sim T^{-1/2}$. За підвищеної швидкості зменшується час взаємодії носія заряду із дефектом і тому рухливість зростає.

Друга складова, розсіювання на фононах, навпаки швидко знижує розсіювання носіїв із зростанням температури: $u_{\text{фон}} \sim T^{-3/2}$. Справа у тому, що з підвищенням температури пропорційно T зростає концентраці фононів і до того ж як $T^{-1/2}$ зростає швидкість руху фононів. Таким чином, сумарна залежність $u(T)$ характеризується масимумом, рис. 8.15.

Рівень Фермі. Для визначення числа вільних носіїв заряду в напівпровіднику необхідно знати число енергетичних рівнів (станів) у зоні провідності, фактично зайнятих електронами, і число вільних рівнів (станів) у валентній зоні. Залежна від температури й енергії імовірність $w(T,E)$ перебування електрона на даному енергетичному рівні енергії E визначається функцією розподілу Фермі – Дірака

$$w(T, E) = \{1 + \exp[(E - E_F)/k_B T]\}^{-1}$$

де k_B – постійна Больцмана, T – абсолютна температура, а енергія E_F

називається рівнем Фермі (див. розділ 4.4). З наведеної формули видно, що функція розподілу для рівня $E = E_F$ при $T \neq 0$ дорівнює $w = ½$. Таким чином, рівень Фермі – це такий енергетичний рівень, імовірність заповнення якого при температурі, відмінної від абсолютного нуля, дорівнює ½.

Для температури $T = 0$ К:

– для енергій, що лежать *нижче* рівня Фермі, функція розподілу Фермі – Дірака дорівнює одиниці, тому що $\exp[(E - E_F)/k_BT << 1$, і це означає, що всі рівні, що лежать нижче рівня Фермі, при температурі абсолютного нуля зайняті електронами;

– для енергій, що лежать *вище* рівня Фермі, функція розподілу Фермі – Дірака дорівнює нулеві, тому що $\exp[(E - E_F)/k_BT >> 1$, тобто при температурі абсолютного нуля всі рівні, що лежать вище рівня Фермі, вільні.

У металах за температури $T = 0$ рівень Фермі поділяє зону провідності навпіл – на заповнену частину зони і на порожню частину зони, без яких-небудь енергетичних щілин між цими частинами, див. розділ 4.4.

У напівпровідниках за відсутністю зовнішнього впливу і $T = 0$ валентна зона цілком заповнена, а зона провідності вільна від електронів. Звідси можна зробити висновок про те, що рівень Фермі напівпровідників розташований у самій енергетичній щілині – у забороненій зоні. Тільки на перший погляд такий висновок суперечить визначенню рівня Фермі як рівня, імовірність заповнення якого при температурі, відмінної від нуля, дорівнює ½. Насправді функція розподілу Фермі-Дірака справедлива лише для дозволених енергетичних станів, і тому зазначений висновок не буде означати, що електрони повинні знаходитися на рівні Фермі.

Розрахунок показує, що у власних напівпровідників рівень Фермі розташований майже в середині забороненої зони:

$$E_F = (E_c + E_v)/2 + 2/3\, k_BT \ln(m_e^*/m_p^*),$$

де m_e^* і m_p^* – ефективні маси електрона і дірки відповідно. Введення поняття «ефективна маса» дає можливість описувати рух «вільних» носіїв заряду в напівпровіднику як переміщення заряджених часток без обліку періодичного поля кристалічних ґраток. В електронів, що знаходяться поблизу дна зони провідності, прискорення на довжині вільного пробігу пропорційно прикладеній силі.

Ефективна маса введена як коефіцієнт пропорційності між силою і прискоренням за аналогією з другим законом Ньютона. Для електрона вона може бути як менше, так і більше маси електрона у вільному просторі. Під час

руху електрона у кристалі за відсутностю зовнішнього поля його повна енергія залишається постійною. Завдяки дії періодичного поля кристалічних ґраток періодично міняється лише співвідношення між потенційною і кінетичною енергією. Як уже відзначалося, у результаті цього міняється і швидкість руху електрона. Середня швидкість електрона, у силу періодичності полю кристалічної решітки, залишаються постійною.

Під дією зовнішнього електричного поля рух електрона може змінитися таким чином, що значна частина роботи зовнішнього поля піде на збільшення потенційної енергії, тоді швидкість електрона під дією полю збільшується менше, ніж якби він мав масу, рівній масі у вільному просторі. У випадку, коли при русі електрона під дією зовнішнього поля зміна його кінетичної енергії більше роботи сил полю за рахунок переходу частини потенційної енергії в кінетичну, електрон має швидкість частки більш легкої, чим електрон у вільному просторі.

Повертаючись до приведеного вище вираження, можна зробити висновок, що положення рівня Фермі у *власному* напівпровіднику приходиться приблизно на середину забороненої зони і залежить від співвідношення ефективних мас електрона і дірки (рис. 8.16, *а*). В *електронних* напівпровідниках рівень Фермі розташований ближче до дна зони провідності, у *діркових* – ближче до стелі валентної зони (рис 8.16, *б, в*). Однак з підвищенням температури *власна провідність* починає переважати над домішковою, і рівень Фермі переміщається ближче до середини енергетичної щілини.

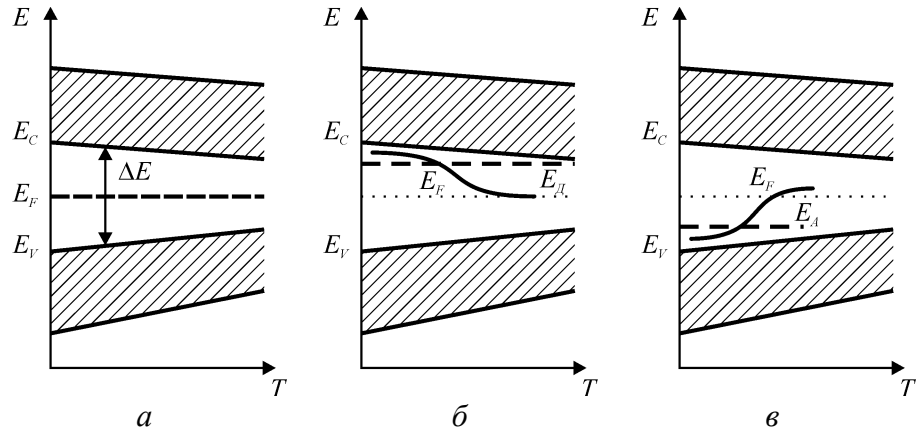


Рис. 8.16. Положення і температурна залежність рівня Фермі в напівпровіднику: *а* – власному, *б* – електронному й *в* – дірковому.

Знання положення рівня Фермі, який є також хімічним потенціалом металу або напівпровідника, відіграє визначальну роль для розробки різних напівпровідників приладів і мікроелектронних схем.

Напівпровідники у сильному електричному полі. Сильне електричне поле впливає як на рухливість, так і на концентрацію носіїв заряду. Існують кілька механізмів збільшення концентрації носіїв у сильному електричному полі. Основними механізмами є три: термоелектрична (термопольова) іонізація, електростатична іонізація (тунельний ефект) і ударна іонізація.

Механізм термопольової іонізації реалізується за низьких температур, коли концентрація електронів у зоні провідності визначається ймовірністю їх звільнення з донорних рівнів (або захватом електронів акцепторними рівнями). На електрон, що знаходиться на донорному рівні, в електричному полі крім сили кулонівського притягання до іону-донору діє сила $F = -qE$, що здатна допомогти електрону відірватися від донора і стати вільним. Тобто підвищується ймовірність переходу електронів з донорних рівнів у зону провідності, що й означає збільшення концентрації носіїв і зростання електропровідності.

За більш високих температур, коли донори (акцептори) іонізовані повністю, головну роль у збільшенні концентрації носіїв грають явища, пов'язані з ударною і електростатичної (тунельної) іонізацією решітки кристала в полях великий напруженості.

Теплопровідність.

Теплопровідність обумовлена прагненням системи зайняти стан, більш близький до термодинамічної рівноваги, що виражається у вирівнюванні температури. Як було показано раніше в розділі 2.8, якщо в кристалі створити градієнт температури (grad T), то в ньому виникне потік енергії ΔQ у напрямку, протилежному градієнту: $\Delta Q = -\lambda \operatorname{grad} T$. Кінетичний коефіцієнт $\lambda = \Delta Q/\operatorname{grad} T$ є коефіцієнтом теплопровідності. Він дорівнює кількості енергії, що проходить в одиницю часу через одиничне поперечний переріз зразка, в якому створено одиничний градієнт температур.

У твердому тілі теплова енергія переноситься зазвичай вільними електронами і пружними хвилями – фононами. У металах домінує електронний характер переносу тепла, а у діелектриках – фононний. Перенесення теплоти в напівпровідниках може здійснюватися багатьма механізмами:

$$\lambda = \lambda_{фон} + \lambda_{ел} + \lambda_{бп} + \lambda_{фот} + \lambda_{екс}.$$

Позначення:

$\lambda_{фон}$ – фононна теплопровідність, обумовлена перенесенням теплоти за рахунок теплових коливань атомів кристалічної решітки;

$\lambda_{ел}$ – електронна (діркова) теплопровідність, обумовлена перенесенням

теплоти вільними носіями заряду;

$\lambda_{бп}$ – біполярна теплопровідність за рахунок руху пар електрон-дірка в області власної провідності;

$\lambda_{фот}$ – фотонна теплопровідність за рахунок перенесення теплоти електромагнітним випромінюванням;

$\lambda_{екс}$ – екситонна теплопровідність, обумовлена рухом екситонів.

Механізм *фононної* теплопровідності – універсальний для усіх твердих тіл і він був розглянутий у розділі 2.8. Коефіцієнт $\lambda_{фон} = 1/3\ C \cdot \upsilon \cdot l = 1/3\ C \cdot \upsilon^2 \cdot \tau$ де C – теплоємність, υ – середня швидкість фононів, l – середня довжина вільного пробігу фонону і τ – час вільного пробігу. Температурна залежність фононної теплопровідності має максимум за температури близької то 0,1 $\theta_Д$ і, досягнув максимуму, починає зменшуватися.

Механізм *електронної* теплопровідності домінує у металах, зв'язаний з електропровідністю σ законом Відемана-Франца і розглядався раніше у розділі 2.8. Відношення $\lambda_{ел}/\sigma = L_{Лор}T$, тобто змінюється прямо пропорційно абсолютній температурі T, де $L_{Лор}$ – число Лоренца, стала, однакова для всіх металів.

Специфічними для напівпровідників є *біполярна, фотонна* та *екситонна* теплопровідність.

Біполярна теплопровідність виникає за рахунок *власної електропровідності* напівпровідникових кристалів. Число електронів і дірок на гарячому кінці напівпровідника більше, ніж на холодному, і це викликає дифузію електронно-діркових пар від гарячого кінця зразка до холодного. При цьому на гарячому кінці *поглинається енергія*, необхідна для утворення такої пари, а на холодному – *енергія виділяється* під час рекомбінації цієї електронно-діркової пари. Ця енергія складається не тільки з кінетичної енергії електрона та дірки, але й енергії, необхідної для переходу електрона з валентної зони у зону провідності, що дорівнює ширині забороненої зони. У більшості напівпровідників $E_g >> k_BT$. Тому енергія, що переноситься парою електрон-дірка, набагато більше за енергію, яку переносять кожний із носіїв заряду у разі домішкової електропровідності. Таким чином, під час власної електропровідності виникає *додатковий потік теплоти* і додаткова теплопровідність $\lambda_{бп}$, саме за рахунок біполярної дифузії. Очевидно, що біполярна теплопровідність буде залежати від концентрації електронно-діркових пар і ширини забороненої зони.

Для біполярної теплопровідності була запропонована формула, за своїм

виглядом аналогічна формулі електронної теплопровідності:

$$\lambda_{\text{бп}} = L_{\text{бп}}\sigma T,$$

де $L_{\text{бп}}$ – аналог числа Лоренца (див. розділ 2.8), але для біполярної теплопровідності.

У напівпровідниках зі складною структурою енергетичних зон за анологією процесів електроперенесення заряду необхідно враховувати внесок у теплоперенесення носіїв заряду різного типу, а також вплив міжзонного розсіювання. Наприклад, в напівпровідниках *p*-типу (GeTe, SnTe, PbTe, Cu_2Te), що мають у валентній зоні дві підзони легких (*1*) і важких (*2*) дірок (рис. 8.17), із зростанням температури збільшується внесок у теплопровідність важких дірок і зростає розсіювання важких дірок на легких дірках. Отже, при підвищенні температури дифузія носіїв заряду з підзон дає додатковий внесок біполярної теплопровідності.

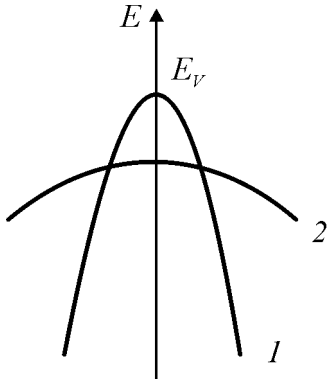


Рис. 8.17. Енергетична структура напівпровідника зі складною валентною зоною

На гарячому кінці такого напівпровідника концентрація носіїв у підзоні легких дірок буде більше, ніж на холодному. Під час дифузії носіїв заряду з підзони легких дірок у підзону важких дірок виділяється енергія, що дорівнює енергетичному інтервалу між максимумами цих підзон. Тому й з'являється додаткова теплопровідність за рахунок дифузії цих носіїв заряду.

Фотонна теплопровідність актуальна у таких напівпровідниках, у яких коефіцієнт поглинання в області теплового випромінювання невеликий, а отже, фонони мають велику довжину вільного пробігу. Тому й необхідно враховувати внесок у перенесення тепла за рахунок електромагнітного випромінювання.

Екситонна теплопровідність обумовлена дифузією екситонів при створенні градієнта температур. Вона стає значущою, коли напівпровідник схильний до утворення екситонів.

Термоелектрика.

Термоелектричні ефекти – це сукупність явищ, завдяки яким різниця

температур створює електричний потенціал, або електричний потенціал створює різницю температур. У разі потоку теплоти, частково обумовленому переносом носіїв заряду, повинно виникати деяке електричне поле. Так як середня енергія і концентрація носіїв заряду зростає при підвищенні температури, то викликає спрямований градієнтом температури ∇T потік вільних зарядів. Явища в кристалах, які пов'язані з перенесенням носіїв заряду в умовах градієнту температури, називаються термоелектричними ефектами. До них відносяться ефект Зеєбека (виникнення термоЕРС), ефект Пельтье (електростимульована зміна температури) і ефект Томсона (перенесення теплоти струмом), рис. 8.18.

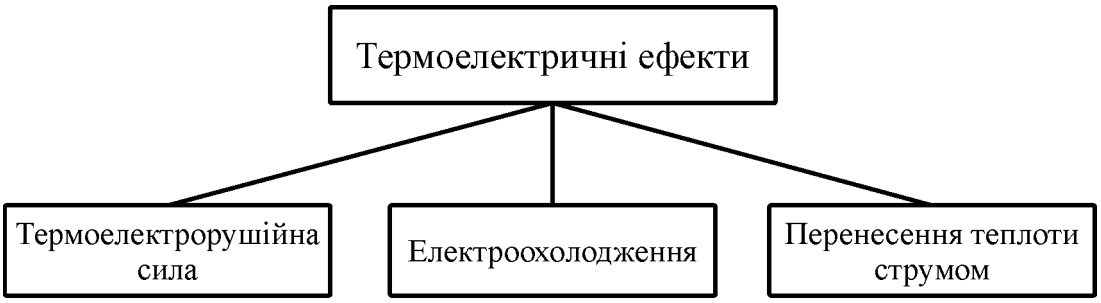


Рис. 8.18. Класифікація термоелектричних ефектів у напівпровідниках

Ефект Зеєбека полягає в тому, що в замкнутому колі, що складається з різнорідних провідників, виникає ЕРС (термоЕРС), якщо місця контактів підтримуються при різних температурах. Коло, що складається тільки з двох різних провідників, називається термоелементом або термопарою. Величина виникає термоЕРС залежить тільки від матеріалу провідників і температур гарячого (T_1) і холодного (T_2) контактів. У невеликому інтервалі температур термоЕРС можна вважати пропорційною різниці температур:

$$U = \alpha(T_2 - T_1),$$

де α – термоелектрична здатність пари (або коефіцієнт термоЕРС). Коефіцієнт α визначається матеріалами провідників і залежить від температури (в деяких випадках зі зміною температури α навіть змінює знак). У металах, де швидкість носіїв заряду через виродження електронного газу дуже слабо залежить від температури, термоЕРС досить мала, але все ж використовується для вимірювання температури. У деяких напівпровідниках термоЕРС досягає тисяч мікровольт на градус, що обумовлює застосування таких матеріалів у термогенераторах для безпосереднього перетворювання теплової енергії в електричну. Застосовують термоелектрику також для створення мініатюрні і

дуже точних термодатчиків (необхідних у комп'ютерах).

Слід розрізняти різні механізми виникнення термоЕРС.

1. Різна залежність середньої енергії електронів від температури в різних речовинах. Якщо вздовж провідника існує градієнт температур, то електрони на гарячому кінці набувають більш високі енергії і швидкості, ніж на холодному; в напівпровідниках на додаток до цього і концентрація електронів провідності зростає з температурою. В результаті виникає потік електронів від гарячого кінця до холодного, так що на холодному кінці накопичується негативний заряд, а на гарячому кінці залишається нескомпенсований позитивний заряд. Процес накопичення заряду продовжується до тих пір, поки виникла різниця потенціалів не викличе потік електронів у зворотному напрямку, рівний первинному, завдяки чому встановиться рівновага. ТермоЕРС, виникнення якої описується даними механізмом, називається об'ємною ЕРС.

2. Різна залежність від температури контактної різниці потенціалів. Контактна різниця потенціалів викликана відмінністю енергій Фермі у контактуючих різних провідників. При створенні контакту хімічні потенціали електронів стають однаковими, і виникає контактна різниця потенціалів, що дорівнює

$$U = (F_2 - F_1)/e,$$

де F – енергія Фермі, e – заряд електрона. У підсумку на контакті існує електричне поле, локалізоване в тонкому приконтактному шарі. Якщо скласти замкнуте коло з двох металів, то U виникає на обох контактах. Електричне поле буде направлено однаковим чином в обох контактах – від більшого значення F до меншого. Це означає, що якщо зробити обхід по замкнутому контуру, то в одному контакті обхід відбуватиметься по полю, а в іншому – проти поля. Циркуляція вектора Е тим самим буде дорівнює нулю. Якщо температура одного з контактів зміниться на dT, то, оскільки енергія Фермі залежить від температури, потенціал U також зміниться. Але якщо змінилася внутрішня контактна різниця потенціалів, то змінилося електричне поле в одному з контактів, і тому циркуляція вектора Е буде відмінна від нуля, тобто з'являється ЕРС в замкнутому ланцюзі. Дана ЕРС називається контактною ЕРС. Якщо обидва контакти термоелемента знаходяться при одній і тій же температурі, то і контактна, і об'ємна термоЕРС зникають.

3. Фононне захоплення. Якщо в твердому тілі існує градієнт температури, то число фононів, що рухаються від гарячого кінця до холодного, буде більше, ніж у зворотному напрямку. В результаті зіткнень з електронами фонони можуть захоплювати за собою електрони, і на холодному кінці зразка

накопичуватиметься негативний заряд (на гарячому – позитивний) до тих пір, поки виникла різниця потенціалів не врівноважить ефект захоплення. Ця різниця потенціалів і являє собою третю складову термоЕРС.

Ефект захоплення електронів фононами проявляється як у металах, так і в напівпровідниках. Однак у випадку напівпровідника зазвичай враховується те, що носії заряду взаємодіють тільки з довгохвильовими фононами. Тому ефект захоплення носіїв фононами тим більше, чим сильніше взаємодія фононів з носіями заряду і чим більше час релаксації довгохвильових фононів. Отже, за низьких температур захоплення повинно виявлятися сильніше, ніж за високих, так як в цьому випадку розподіл фононів повільніше повертається до рівноважного. Експериментально виявлено, що при низьких температурах ця додаткова термоЕРС може бути в десятки і сотні разів більше звичайної термоЕРС, зумовленої лише дією градієнта температур та рухом носіїв заряду. У разі високих температур зростає роль фонон-фононного розсіяння, і ефект захоплення електронів зникає.

Слід зазначити також, що в магнетиках спостерігається ще одна додаткова складова термоЕРС, зумовлена захопленням електронів магнонами.

Ефект Пельтьє у деякому сенсі протилежний ефекту Зеєбека і полягає в тому, що при постійній температурі і проходженні струму через провідник (напівпровідник) на контактах може виділятися або поглинатися (залежно від напрямку струму) деяка кількість теплоти $Q_{\text{П}}$, яка пропорційна кількості електрики Idt, що пройшла через контакт:

$$Q_{\text{П}} = \Pi I dt,$$

де П – кінетичний коефіцієнт ефекту Пельтьє.

Якщо зовнішній електричний струм співпадає по напрямку з термоелектричним струмом, який виникає під час нагрівання даного контакту, то цей контакт охолоджується. Аналогія з ефектом Зеєбека тут у тому, що циркуляція електричного струму по контуру, що складається з двох речовин, за відсутністю початкового градієнта температур ($\nabla T = 0$) охолоджує один контакт і нагріває інший. Слід зауважити, що в ефекті Зеєбека зовнішнє поле відсутнє, але наявний градієнт температур ($\nabla T \neq 0$). Фізичний сенс ефекту Пельтьє можна пояснити на основі енергетичної діаграми контакту метал-напівпровідник. Для визначеності розглядається контакт метал – напівпровідник n-типу в умовах, коли робота виходу електронів з металу більша, ніж з напівпровідника: $\Phi_{\text{м}} > \Phi_{\text{н}}$. Причина виникнення термоелектричного ефекту полягає в тому, що середня кінетична енергія

електронів, що беруть участь у створенні електричного струму в металі і напівпровіднику, різна. Як уже вказувалось, у металі електропереніс здійснюється тільки такими електронами, енергія яких розташована поблизу поверхні Фермі. У напівпровіднику *n*-типу струм переноситися електронами, що знаходяться у зоні провідності. Енергія електронів у зоні провідності напівпровідника більша, ніж енергія електронів у металі на рівні Фермі, на величину $E_c - F$. Під дією зовнішнього електричного поля, спрямованого так, що здійснюється перехід електронів з напівпровідника у метал, більш високоенергетичні електрони напівпровідника, перейшовши у метал, будуть опускатися до рівня Фермі і віддавати під час зіткнень з атомами решітки металу свою надлишкову енергію. Теплота, що виділяється при цьому, і є теплота Пельтьє. Так як електрони приходять у теплову рівновагу в результаті невеликого числа зіткнень у безпосередній близькості до контакту, то практично вся теплота Пельтьє виділяється на самому контакті. У разі протилежного напрямку зовнішнього електричного струму електрони з металу можуть перейти у напівпровідник тільки здолавши енергетичний бар'єр $E_c - F$. Для цього вони повинні отримати енергію від решітки, внаслідок чого провідник в області контакту охолоджується.

У разі контакту двох металів ефект Пельтьє настільки малий, що він непомітний на фоні омічного нагріву і явищ теплопровідності. Тому для практичного застосування цього ефекту використовується контакт двох напівпровідників.

Таким чином, електричний струм фактично переносить теплоту з одного боку елемента Пельтьє на протилежну і створює різницю температур. Якщо охолоджувати нагріту сторону елемента Пельтьє, наприклад за допомогою радіатора або вентилятора, то температура холодної сторони стає ще нижче. У одноступінчатих елементах у залежності від типу елемента і значення струму, різниця температур може досягати приблизно 70 К.

Ефект Томсона полягає в перенесенні теплоти струмом, що протікає через однорідний матеріал, в якому створено градієнт температури. В обсязі провідника поглинається або виділяється (в залежності від напрямку струму) деяка кількість теплоти, що пропорційна силі струму, часу і градієнту температури:

$$Q_T = \tau_T dt/\nabla T,$$

де τ_T називається кінетичним коефіцієнтом ефекту Томсона.

Фізичну причину ефекту Томсона можна пояснити розгляданням

перенесення теплоти вільними носіями у зовнішньому електричному полі. Дійсно, якщо вздовж провідника, по якому тече електричний струм, є градієнт температур, і напрям струму відповідає руху електронів від гарячого кінця до холодного, то електрони, переходячи від гарячої ділянки до холодної, віддають надлишкову енергію оточуючим атомам. У цьому місці виділяється теплота і провідник нагрівається. У разі зворотного напрямку струму електрони, переходячи з більш холодної ділянки у гарячу, набувають енергію за рахунок околишніх атомів. Очевидно, цей випадок відповідає поглинанню теплоти.

У неоднорідному напівпровіднику ефект Томсона може виникнути і в умовах відсутності зовнішнього електричного струму. Якщо провідник нагрітий нерівномірно, то концентрація носіїв в ньому буде більше там, де вище температура. Тому градієнт температури призведе до градієнту концентрації і, отже, виникає дифузійний струм носіїв заряду. Поділ заряду створює внутрішнє електричне поле.

У разі відсутності струму ($I = 0$) можна отримати такий вираз для напруженості електричного поля E у разі термоелектричних ефектів:

$$E = \Delta F/e + \alpha \nabla T.$$

Це співвідношення описує всі три термоелектричних ефекти. Слід зазначити, що з точки зору механізму виділення або поглинання теплоти ефекти Пельтьє і Томсона аналогічні. Ефект Томсона являє собою виділення енергії в термоелектричному поле $E_\alpha = \alpha \nabla T$, а ефект Пельтьє – виділення енергії в полі $E = 1/e\Delta F$. Між кінетичними коефіцієнтами термоелектричних ефектів існує взаємозв'язок, який можна отримати з термодинаміки:

$$\alpha = \Pi/T;$$

$$\tau_T = -Td\alpha/dT.$$

Таким чином, усі термоелектричні явища тісно зв’язані один з одним і можуть бути описані за допомогою одного лише параметра α, що визначається експериментально.

8.5. Оптичні явища в напівпровідниках

Оптичні явища включають у себе досить широкий круг процесів, що протікають у кристалах під час їх взаємодії з електромагнітним випромінюванням в оптичному діапазоні довжин хвиль. Передбачається, що на кристал падає зовнішнє світлове електромагнітне випромінювання, яке характеризується довжиною хвилі λ та інтенсивністю $I_{\text{пад}}(\lambda)$. Дослідженням інтенсивності відбитого світла $I_{\text{від}}(\lambda)$ та світла, що пройшло через зразок $I_{\text{пр}}(\lambda)$ можна вивчати процеси, яке виникають у кристалі під дією падаючого на нього світла.

Для дослідження оптичних залежностей введено декілька оптичних характеристик.

Коефіцієнт відбиття R(λ), що визначається співвідношенням

$$R(\lambda) = I_{\text{від}}(\lambda)/I_{\text{пад}}(\lambda)$$

характеризує частку відбитого від кристала світла і є величиною безрозмірною, що часто виражається у відсотках. Коефіцієнт відбиття описується класичною залежністю:

$$R(\lambda) \approx [(n-1)^2 + k^2] / [(n+1)^2 + k^2]^2,$$

де n і k – дійсна та уявна частини комплексного коефіцієнта заломлення: $n^* = n - ik$. Обидва параметри n і k безрозмірні і залежать від безрозмірної комплексної діелектричної проникності $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$. *Коефіцієнт заломлення* $n = (\varepsilon\mu)^{1/2} \approx (\varepsilon)^{1/2}$, тому що в оптичному діапазоні $\mu \approx 1$, а *показник поглинання* $k = \varepsilon''/2n$.

У металах енергія фотонів витрачається на збудження вільних електронів, енергетичний спектр яких є квазінеперервним. Поглинання світла у металах відбувається на самої поверхні метала (у межах декількох атомних прошарків) і супроводжується перевипромінюванням фотонів. Саме цим і пояснюється сильна (понад 95%) відбивна здатність металів.

Напівпровідники мають коефіцієнт заломлення $n = 3\ldots4$, і тому відбиття їх кристалічної решітки на *інфрачервоних хвилях* призводить до значення $R(\lambda) = 25\ldots36\%$. Однак на *оптичних частотах*, коли енергія падаючих на напівпровідник світлових квантів *перевищує* заборонену зону напівпровідника, в них спостерігається *фундаментальне поглинання*: $k >> n$. Тому на поверхні напівпровідника виникає *велика концентрація вільних носіїв заряду*, завдяки чому коефіцієнт відбиття $R(\lambda) \approx 90\%$, тобто напівпровідники зазвичай мають

«металевий блиск» і практично непрозорі. Головна умова фундаментального поглинання світу – щоб енергія фотонів $h\nu$ повинна бути достатньою для *фотоіонізації валентних зв'язків*: $h\nu \geq E_g$, де E_g – ширина забороненої зони напівпровідника.

Коефіцієнт поглинання α визначається показником поглинання k і довжиною світлової хвилі λ: $\alpha = 4\pi k/\lambda$ і характеризується інтенсивністю світла, поглиненого у зразку з одиничною товщиною (закон Бугера-Ламберта):

$$I_x = I_{\text{пад}}(1 - R)\, e^{-\alpha x}, \qquad \alpha = x^{-1} \ln\{[I_{\text{пад}}(1 - R)] / I_x\}.$$

Величина $(1 - R)$ – це та частка світла, яка пройшла через освітлювану поверхню зразка з урахуванням коефіцієнта відбиття R. Під час проходження будь-якого шару речовини інтенсивність світлового потоку зменшується на певну частку, залежну тільки від товщини шару. Процес втрати фотонів світлового пучка в середовищі не залежить від інтенсивності світла і від товщини поглинаючого шару. Коефіцієнт поглинання α має розмірність оберненої довжини і вимірюється в $см^{-1}$.

Під час освітлювання кристалів енергія падаючих фотонів передається напівпровіднику і в ньому можуть відбуватися різні фізичні чи хімічні процеси, рис. 8.19.

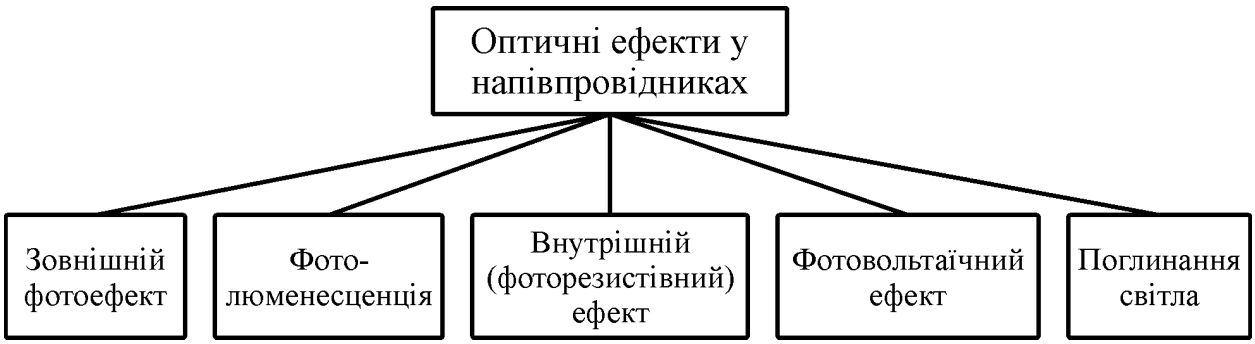


Рис. 8.19. Класифікація оптичних явищ у напівпровідниках (з перерахованих ефектів перші два ефекти детально не розглядаються)

Зовнішній фотоефект, на відміну від деяких металів, у напівпровідниках в оптичному діапазоні незначний. Для виникнення в напівпровіднику зовнішнього фотоефекту необхідно, щоб енергія поглиненого кванта була достатньою для викиду електрона з заповненою зони і видалення його з напівпровідника. Це потребує значної енергії, і тому зовнішній фотоефект з напівпровідників під впливом випромінювання стає помітним лише на частотах, значно більших, ніж частота світла, за якої спостерігається

внутрішній фотоефект. Зазвичай частка такого високочастотного випромінювання в загальному падаючому сонячному випромінюванні відносно невелика, тому зовнішні фотоструми у звичайних напівпровідників малі.

Фотолюменесценція – це вторинне випромінювання, що виникає за рахунок збудження речовини світлом і пояснюється квантових переходами атомів або іонів зі збудженого стану в основний чи менш збуджений. Під час поглинання світла у напівпровідниках утворюються пари вільних електронів та дірок. Ці вільні носії перебувають у збудженому стані лише певний час τ (час життя), а далі електрон і дірка зазвичай рекомбінують. Енергія, яка віддається під час рекомбінації, може виділитися у вигляді фотона – це і є явище *фотолюмінесценції*.

Основна умова виникнення вторинного випромінювання: система не повинна бути у рівновазі. Для відхилення від рівноваги потрібна одна із форм збудження. Люмінесценція, що відбувається лише *під час збудження*, називається *флуоресценцією,* а та, що продовжується деякий час *після закінчення* збудження – *фосфоресценцією*.

Розрізняють специфічні механізми фотолюменесценції. С*понтанна люмінесценція* спостерігається тоді, коли спочатку виникає безвипромінювальний перехід із збудженого рівня на енергетичний рівень, з якого далі відбувається випромінювання. Саме такий тип люмінесценції характерний для домішкових станів у твердих тілах. *Вимушена люмінесценція* визначається процесами, що відбуваються після поглинання енергії, тобто переходом на проміжний (метастабільний) рівень, з якого в результаті додаткового поглинання системою коливної енергії, або поглинання додаткового світла (скажімо, інфрачервоного) відбувається перехід на рівень випромінювання. *Рекомбінаційна* люмінесценція відбувається результаті з'єднання частинок, які розділилися під час поглинання збуджуючої енергії. Рекомбінаційна люмінесценція характерна для напівпровідників і виникає у разі зона-зонних переходів, люменесценції екситонів, дефектних або домішкових центрів.

Люмінесценція відноситься до нерівноважних оптичних явищ, які характерні для напівпровідникових кристалів і знайшли застосування в напівпровідниковому приладобудуванні.

Внутрішній фотоефект зумовлений тим, що у разі освітлення поверхні напівпровідника у ньому зростає кількість вільних електронно-діркових пар. Це пояснюється тим, що енергія деяких фотонів виявляється достатньою для відриву електронів від атомів і перекидання їх з заповненої зони в зону

провідності. Найважливішим процесом під час поглинання світла твердим тілом є переведення електронів із валентної зони у зону провідності. Таке поглинання світла називається *власним поглинанням.* Вимірювання спектра поглинання — важливий експериментальний метод дослідження зонної структури твердих тіл, насамперед напівпровідників. Власне поглинання виявляється у різкому зростанні поглинання світла, коли енергія фотонів відповідає енергії щілини між валентною зоною і зоною провідності, тобто енергії забороненої зони напівпровідника. Однак імпульс фотонів h/λ (де $\lambda \sim 10^{-4}$ см – довжина оптичної хвилі) є досить малим порівняно з імпульсом електронів кристала h/a ($a \sim 10^{-8}$ см – стала решітки), і тому під час поглинання фотонів імпульс електронів практично не змінюється.

Збільшення концентрації електронів і дірок приводить до зростання електропровідності напівпровідникового матеріалу. Під дією зовнішніх факторів електропровідність в чистому монокристалічному напівпровіднику є *власною провідністю*, тому що вона обумовлена збудженим станом атомів самого напівпровідника. Оптичне поглинання твердих тіл зазвичай описується частотною залежністю коефіцієнта поглинання α.

Фоторезистівність *і стаціонарна фотопровідність* напівпровідника є слідством внутрішнього фотоефекту і зумовлена світловою генерацією носів заряду за рахунок власного або домішкового поглинання. У разі опромінювання напівпровідника і поглинання світла один фотон може створювати одну електронно-діркову пару. Оскільки фотонів – величезна кількість, то під час опромінювання електропровідність напівпровідника значно підвищується. Ефект фотопровідності використовується для створення широкого класу електронних приладів.

Власне поглинання супроводжується генерацією електронно-діркових пар, яка значно підвищує електропровідність напівпровідника.

Повну питому провідність можна подати у вигляді двох складових:

$$\sigma_{фп} = \sigma_0 + \Delta\sigma_{ген} = e(n_0 u_n + p_0 u_p) + e\Delta n\,(u_n + u_p)$$

де $\sigma_{фп}$ – стаціонарна фотопровідність, σ_0 – темнова рівноважна провідність, $\Delta\sigma_{ген}$ провідність, що зумовлена світловою генерацією носіїв заряду Δn за рахунок власного поглинання світла. Для практичного застосування фоторезистивного ефекту необхідно зробити фотопровідність домінуючою у повній провідності, тобто $\Delta\sigma_{ген} >> \sigma_0$. Досягти цього можна у слабколегованих або власних напівпровідниках.

Генерація носіїв заряду світлом залежить від квантового виходу внутрішнього фотоефекту η – це кількість вільних носіїв заряду, яку створює один фотон під час поглинання. Квантовий вихід залежить від частоти світла, що ілюструє рис. 8.20. У германії (рис. 8.20, *а*) фотогенерація починається із значення E_g = 0,68 еВ і у діапазоні частот 1…2,7 еВ квантовий вихід має незмінне значення η = 1, тобто один фотон генерує одну електронно-діркову пару. Надлишкова енергія носіїв заряду відносно E_g розсіюється на фононах. У міру подальшого зростання енергії фотонів генерується все більше носіїв заряду. Надлишок енергії є достатнім для *міжзонної ударної іонізації* валентних зв'язків і утворення додаткових електронно-діркових пар, і тому квантовий вихід збільшується: η > 1.

На прикладі кремнію (рис. 8.20, *б*) показано вплив температури на квантовий вихід. Із підвищенням температури енергетична межа початку ударної міжзонної іонізації зміщується у бік менших значень енергії фотонів, що можна пояснити *температурним зменшенням ширини забороненої зони*.

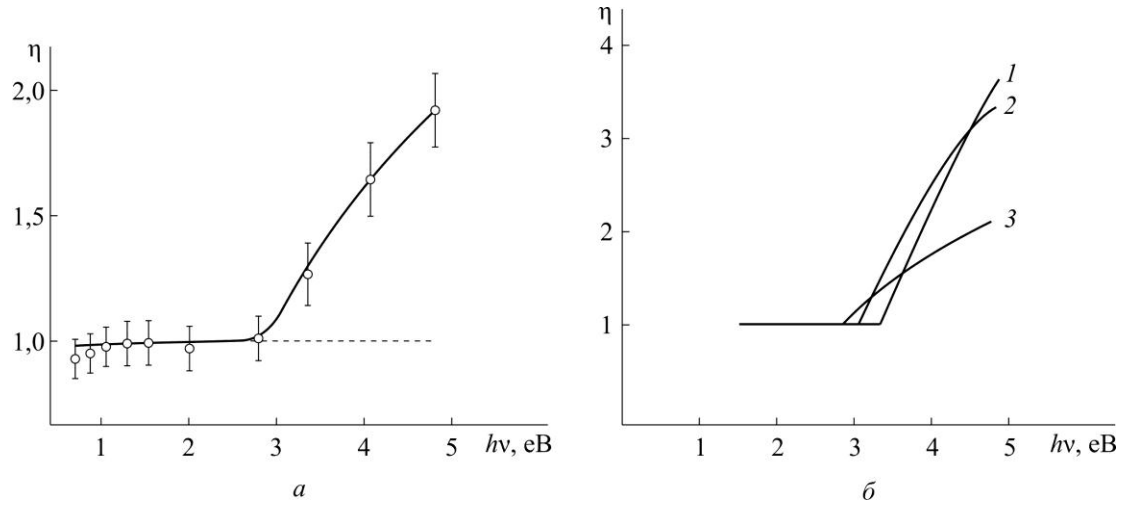


Рис. 8.20. Спектральні характеристики квантового виходу внутрішнього фотоефекту за температур: у германії Ge – 300 К; у кремнії Si: *1* – 100 К: *2* – 300 К; *3* – 400 К

Таким чином, у разі внутрішнього фотоефекту стає можливою ударна іонізація валентних зв'язків з утворенням вторинних електронно-діркових пар з підвищенням квантового виходу. Енергія фотонів, за якої η > 1, відповідає зазвичай видимому та ультрафіолетовому діапазонам світлових хвиль.

Фотовольтаічний ефект (Дембера) – це *біполярна дифузія носіїв заряду*, що породжує ЕРС. Природа цього ефекту така: світло поглинається у поверхневому прошарку напівпровідника, середня товщина якого дорівнює пробігу фотонів; в об'єм напівпровідника світло не проникає. Поверхневий прошарок стає

джерелом нерівноважних електронно-діркових пар. Ця генерація хаотичних носіїв є нерівномірною, що спадає за експоненціальним законом углиб зразка (згідно із законом Бугера-Ламберта). Виникає спільна біполярна (електрони і дірки) дифузія вглиб напівпровідника завдяки градієнту надлишкової концентрації носіїв заряду.

Оскільки дифузійні потоки електронів і дірок направлені в один бік, то ці струми могли б повністю компенсувати один одного – у разі однакових значень коефіцієнтів дифузії електронів і дірок. Однак внаслідок того, що коефіцієнт дифузії у електронів більший, ніж у дірок, порушуються умови електронейтральності – електрони, що мають більшу мобільність (і більший коефіцієнт дифузії), випереджають дірки і їх заряди просторово розділяються. Виникає об'ємний заряд, що призводить до появи електричного поля, спрямованого уздовж поширення потоків розділених зарядів.

Наслідком такої динамічної поляризації між освітленою та протилежною, неосвітленою гранями напівпровідника товщиною d є різниця потенціалів U_D і статичне електричне поле E_D, яке називають *полем Дембера*:

$$E_D = U_D / d.$$

Різниця потенціалів U_D для германію і кремнію становить від десятків мікровольтів до одиниць мілівольтів.

Таким чином, у спрощеному визначенні ефект Дембера – це порушення електричної нейтральності напівпровідника з неоднаковими мобільностями електронів і дірок під час власного поглинання світа.

Механізми поглинання світла. Поглинання світла – це зменшення інтенсивності оптичного випромінювання під час його проходження крізь середовище за рахунок взаємодії з ним, у результаті чого світлова енергія переходить в інші види енергії. Коефіцієнт поглинання не залежить від інтенсивності світла, але, як правило, він різний для різних довжин хвиль. Виходячи з експоненціального виду закону ослаблення інтенсивності світла зразка на глибині x можна інтерпретувати параметр α як показник поглинання фотонів на одиниці товщини зразка, а величину α^{-1} – як середню *довжину вільного пробігу* фотона у зразку. У разі великих значень показника заломлення ($n >> 1$) відбувається майже повне відбиття: $R \approx 1$. Якщо ж дуже великим є поглинання, то теж $R \approx 1$ і також спостерігається майже повне відбиття. Саме тому спостерігається як дзеркальний блиск металів, так і тусклий виблиск

багатьох напівпровідників, тому що коефіцієнт поглинання цих матеріалів у видимій області спектра дуже високий ($\alpha \geq 10^4$ см$^{-1}$).

Особливості спектральних залежностей оптичних коефіцієнтів у різних ділянках спектру пояснюються різними механізмами взаємодії світлової хвилі з середовищем кристала і, головним чином, різними механізмами поглинання енергії світлової хвилі кристалом. Тому теорія оптичних явищ розвинена стосовно аналізу спектрів поглинання світла.

У різних спектральних інтервалах можна виділити переважаючі механізми поглинання. Так як поглинання світла пов'язане з переходом енергії фотонів в інші види енергії в кристалах, то класифікація механізмів поглинання зумовлена особливостями енергетичних станів частинок напівпровідника, рис. 8.21.

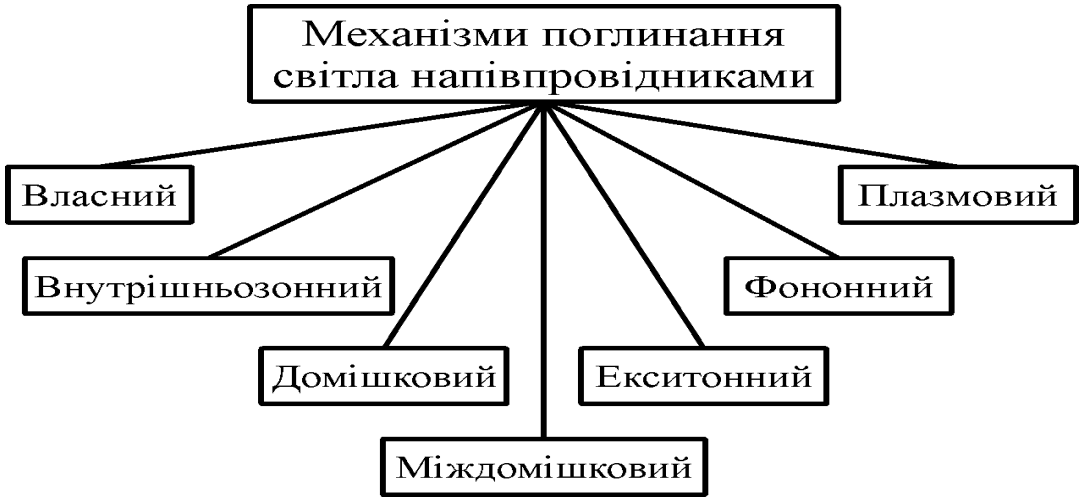


Рис. 8.21. Класифікація механізмів поглинання світла напівпровідниками

У наведеній таблиці перераховані тільки основні механізми поглинання світла. *Власне* (або фундаментальне) поглинання пов'язане з електронними переходами між дозволеними зонами енергії. За цих умов відбувається взаємодія фотонів з електронами у валентній зоні, тобто з власними електронами атомів, що складають кристалічну решітку. Фотони певної енергії здатні віддати свою енергію цим електронам, відірвати їх від атомів і перевести електрони на більш високі енергетичні рівні. В цьому випадку фотони поглинаються в кристалі. Під час власного поглинання переходи можуть бути прямі, коли хвильовий вектор електрона залишається незмінним, і електрон і залишена їм дірка мають однакові квазіімпульси. Можливі також непрямі переходи з участю фононів, яким передається надлишковий імпульс. Під час дослідження частотної залежності α краю власного поглинання можна визначити ширину забороненої зони напівпровідника. *Поглинання вільними*

носіями заряду обумовлено електронними (або дірковими) переходами *всередині* відповідних дозволених зон або між підзонами дозволених зон. Таким чином, це поглинання має місце тоді, коли фотони реагують з вільними носіями заряду в дозволених зонах. Енергія фотонів витрачається на перехід носіїв заряду на більш високі енергетичні рівні. Під дією електричного поля світлової хвилі носії заряду здійснюють коливальні рухи синхронно з полем і під час зіткнення з вузлами решітки віддають накопичену енергію. *Домішкове поглинання* пов'язано з електронними (або дірковими) переходами між дозволеними зонами і домішковими рівнями у забороненій зоні. *Междомішкове* поглинання пояснюється електронними (або дірковими) переходами між домішковими станами у забороненій зоні. У разі домішкового поглинання світла фотони взаємодіють з домішковими атомами, іонізуючи або збуджуючи їх. Взаємодія фотонів з домішковими атомами носить резонансний характер. У напівпровідниках під час поглинання фотонів можуть утворюватись *екситони* (зв’язані електронно-діркові пари), які хаотично переміщуються по кристалу. *Екситонне* поглинання, пов'язане з порушенням екситонів, дає істотний внесок безпосередньо *поблизу краю власного поглинання*, так як оцінки енергії екситонного стану є дрібними станами. В напівпровідникових кристалах також має місце поглинання світла кристалічною решіткою – *фононне* поглинання. Воно проявляється у далекій ІЧ-області спектра і накладається на інші види поглинання. Фононне поглинання зумовлене поглинанням енергії світлової хвилі коливаннями атомів кристалічної решітки і народженням у решітці нових фононів. На рис. 8.21 згадується також *плазмове* поглинання – це поглинання енергії світлової хвилі електронно-дірковою плазмою, що призводить до переходу плазми в більш високий квантовий стан.

Майже всі механізми оптичного поглинання, які зумовлені різними електронними (або дірковими) переходами, супроводжуються поглинанням або випусканням *фононів*. Необхідність участі фононів в процесах поглинання світла, пов'язаних з електронними (або дірковими) переходами, обумовлена виконанням закону збереження імпульсу. Справа у тому, що велика зміна імпульсу електронів (або дірок) під час деяких переходів не може бути викликана зазвичай малими імпульсами фотонів, які поглинаються в цих переходах, і вимагає участі фононів, що можуть мати досить великий імпульс. Тому в механізмах поглинання, перерахованих на рис. 8.21 відбувається *комбіноване поглинання*, в якому беруть участь, як електрони і дірки, так і

фонони. Саме електронні переходи, відповідні механізмам поглинання *1*...*5*, зображені на рис. 8.22.

Далі більш детально розглядаються основні механізми поглинання світла. Для оцінки ролі тих чи інших механізмів поглинання в різних ділянках областях спектра потрібно порівнювати енергії електронних переходів, що відбуваються у напівпровіднику.

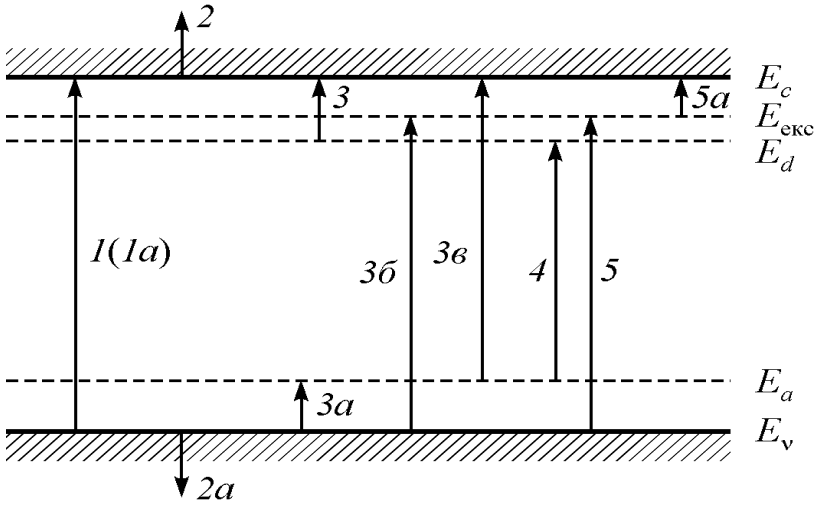


Рис. 8.22. Схема електронних переходів під час оптичного поглинання:
1, 1а – власне поглинання; *2, 2а* – поглинання вільними носіями заряду;
3, 3а – домішкове поглинання (домішка – ближня зона);
3б, 3в – домішкове поглинання (домішка – далека зона); *4* – междомішкове поглинання;
5 – екситонне поглинання (оптичне збудження екситонів); *5а* – екситонне поглинання (оптичний розпад екситонів)

Власне, або фундаментальне поглинання є основним механізмом поглинання в інфрачервоній і видимій частинах спектра для напівпровідників. Головна умова фундаментального поглинання – енергія фотонів достатня для фотоіонізації валентних зв'язків:

$$h\nu \geq E_g$$

де h – стала Планка, ν – частота падаючих фотонів і E_g – заборонена зона напівпровідника. Знак рівності у цій умові визначає *край власного поглинання* $\lambda_k = hc/E_g$, де c – швидкість світла. Власне поглинання у короткохвильовій частині спектра супроводжується біполярною генерацією нерівноважних електронно-діркових пар. Для електронних переходів у разі власного поглинання закони зберігання енергії та імпульсу визначаються енергетичною зонною структурою напівпровідника.

На рис. 8.23 електронні та діркові переходи зображені у k-просторі. Власне поглинання світла показано переходами *1* і *1а*. Переходи *1* йдуть без істотної зміни хвильової вектора електронів і тому таке поглинання отримало

назву *прямого власного поглинання*. Переходи *1а* йдуть з істотною зміною хвильового вектора електронів. Ця зміна у германії і кремнії складає величину порядку розмірів зони Бріллюена, тобто ($k \approx 10^8$ см$^{-1}$). Таке поглинання отримало назву *непрямого власного поглинання*. В непрямому власному поглинанні, як уже зазначалося, обов'язково беруть участь фонони.

З розгляду переходів ясно, що власне поглинання неможливе у разі енергій квантів $h\nu < \Delta E$. Тому спектр власного поглинання повинен мати спад, званий *краєм власного поглинання*, в діапазоні частот фотонів $\nu < \Delta E/h$.

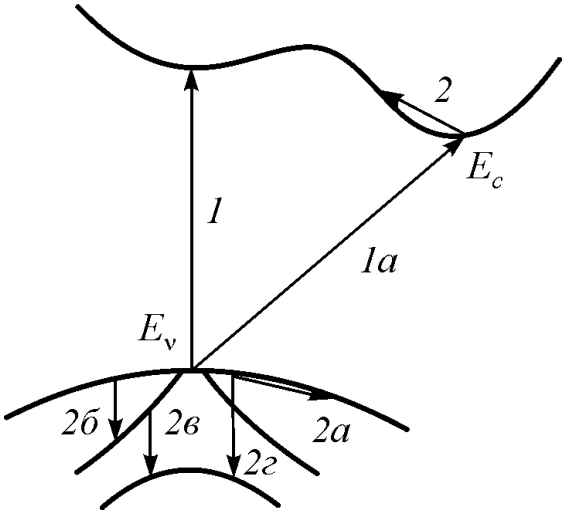


Рис. 8.23. Електронні переходи у *k*-просторі під час оптичного поглинання:
1 – пряме власне поглинання; *1а* – непряме власне поглинання; *2* і *2а* – внутрішнєзонне (селективне) поглинання вільними електронами і дірками;
2б, 2в, 2г – селективне поглинання вільними дірками

Пряме власне поглинання характеризується на рис. 8.24, *а,* де показана зонна структура прямозонного напівпровідника в околиці точки $k = 0$, а на рис. 8.24, *б* – форма краю поглинання для цього ж напівпровідника (показано профіль краю поглинання для дозволенних переходів, що відповідає параболі ступеня 1/2) .

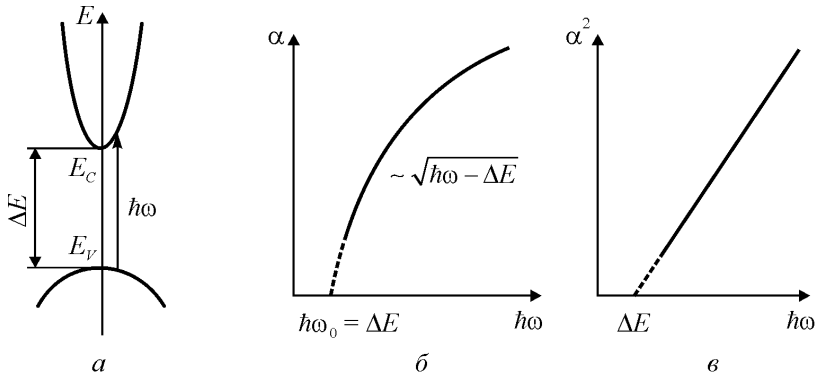


Рис. 8.24. Електронні переходи (*а*) і спектр поглинання (*б, в*) у прямозонному напівпровіднику

Параболічна залежність $\alpha(\hbar\omega)$, що спостерігається для прямих переходів, є наслідок параболічності зон. Тому й відхилення залежності $\alpha(\hbar\omega)$ від параболічного закону свідчить про непараболічність закону дисперсії для валентної зони (або зони провідності). У разі $m_n^* < m_p^*$ функція $\alpha(\hbar\omega)$ несе більше інформації про форму зони провідності, а у припущенні $m_n^* << m_p^*$, що часто реалізується у вузькозонних напівпровідниках, можна вважати, що відхилення $\alpha(\hbar\omega)$ від параболічного закону однозначно свідчить про непараболічність саме зони провідності.

Спостерігаючи спектр поглинання прямозонного напівпровідника, можна визначити значення ширини його забороненої зони, екстраполюючи криву поглинання у ділянці краю поглинання до значення $\alpha = 0$. Для збільшення точності треба екстраполювати залежність $\alpha(\hbar\omega)$ у таких координатах, де вона зпрямлюється. Очевидно, що з цією метою спектр поглинання потрібно побудувати в осях $\alpha^2 - \hbar\omega$. На рис. 8.24, *в* наведена така залежність для *прямих дозволених переходів*. Показано, що ширина забороненої зони визначається лінійною екстраполяцією до нульового значення α.

Непрямі власні переходи мають іншу форму краю власного поглинання інша (саме цей випадок реалізується для кремнію або германію). Відповідна зонна діаграма має вигляд, наведений на рис. 8.25 у просторі імпульсів. Так як екстремум валентної зони E_V знаходиться у центрі зони Бріллюена, а екстремум зони провідності E_c – на межі зони Бріллюена (або поблизу цієї межі), то зміна квазіімпульсу електрона при переході з E_v у E_c має бути дуже великою – близькою до розмірів зони Бріллюена.

Імпульс фотона, що поглинається $p_{фот} = \hbar k_{фот}$, невеликий – він зумовлений його енергією $\hbar\omega$. Оцінюючи $\hbar\omega \approx \Delta E \approx 1$ еВ, можна отримати для $k_{фот}$ значення близько 10^4 см$^{-1}$, що значно менше розмірів зони Бріллюена. Таким чином, непрямі переходи електронів не можуть йти тільки з поглинанням фотонів, так як не виконуватиметься закон збереження імпульсу. Закон збереження імпульсу виконується в даному випадку тільки за участю в поглинанні фононів з досить великою величиною імпульсу. Тоді для непрямих переходів закон збереження імпульсу (нехтуючи малою величиною імпульсу фотона) приймає такий вигляд:

$$\hbar k` - \hbar k \approx \pm \hbar k_{фон},$$

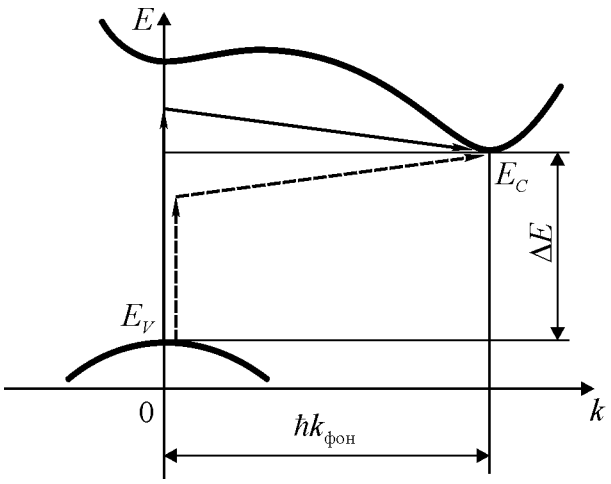


Рис. 8.25. Процес поглинання світла непрямими переходами через проміжний віртуальний стан; пунктиром показаний перехід з поглинанням фонона, а суцільними стрілками – перехід з генерацією фонона

Знак плюс відповідає поглинанню фонона одночасно з фотоном, а знак мінус – народженню (генерації) фонона під час поглинання фотона.

Закон *збереження енергії* для непрямих переходів приймає вигляд:

$$E_{h`} - E_h = \hbar\omega - \hbar\omega_k$$

де $\hbar\omega_k$ – енергія фононів, що приймають участь у поглинанні. Спостерігається два різних значення енергії для особливої точки $E_0 = \hbar\omega_0$ – у залежності від того, йде процес з поглинанням або з випусканням фонона. Так як у непрямих переходах повинно брати участь більше число частинок (електрон, фотон і фонон), ніж під час прямих переходів (електрон і фотон), то ймовірність непрямих переходів, а значить, і коефіцієнт поглинання повинні бути менші, ніж для прямих переходів. Це можна пояснити, розбиваючи процес поглинання у разі непрямих переходів умовно на дві стадії, показані на рис. 8.25.

У першій стадії електрон переходить із валентної зони, поглинаючи фотон шляхом прямого переходу у *віртуальний стан* у зоні провідності (що не пов'язане з порушенням закону зберігання енергії). На другій стадії електрон переходить з віртуального стану зони провідності в кінцевий стан – в екстремум E_c, випускаючи або поглинаючи фонон. Імовірність переходу буде визначатися перемножуванням густини станів.

Ймовірність процесу з поглинанням фонону повинна бути пропорційна числу фононів, що задається функцією Бозе-Ейнштейна, а ймовірність процесу з випусканням фонона повинна бути пропорційна функції, що визначає ймовірність випускання фонона. Тому коефіцієнт поглинання для непрямих дозволених переходів повинен визначатися складною залежністю.

Для інтерпретації залежності $\alpha(\hbar\omega)$ у разі *непрямих* дозволених переходів, її потрібно побудувати в координатах $\alpha^{1/2}(\hbar\omega)$, як це показано на рис. 8.26. Спектр поглинання може бути представлений у вигляді суми двох лінійних залежностей, екстраполяції яких до значень $\alpha = 0$ дає два значення енергії $\hbar\omega_1 = \Delta E - \hbar\omega_k$ і $\hbar\omega_2 = \Delta E + \hbar\omega_k$. Точка, що лежить посередині між $\hbar\omega_1$ і $\hbar\omega_2$, відповідає ширині забороненої зони ΔE. На рис. 8.26 ці залежності показані для двох різних температур з урахуванням температурної зміни ширини забороненої зони ΔE. Слід враховувати, що внесок переходів, що йдуть з поглинанням фонона, з пониженням температури падає. У разі температур, нижчих за дебаївську, переходи з поглинанням фононів практично не будуть відбуватися, тому що число фононів стає дуже малим. Тоді поглинання визначається, в основному, переходами з випусканням фононів, як це показано на рис. 8.26 за температурі T_1. Навпаки, з підвищенням температури зростає внесок переходів з поглинанням фононів.

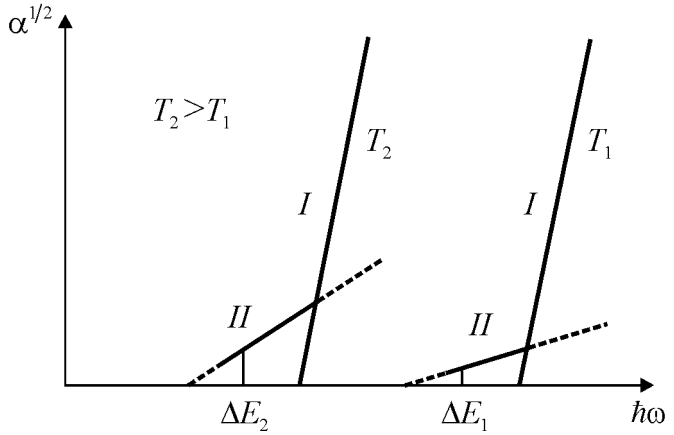


Рис. 8.26. Визначення ширини забороненої зони та енергії фононів, що приймають участь у поглинанні, по краю власного поглинання для непрямих переходів

Температурний зсув краю смуги поглинання спостерігається і для прямих переходів. Слід також врахувати, що з ростом енергії фотонів у непрямозонних напівпровідниках, крім непрямих переходів, можливі й прямі переходи, причому коефіцієнт поглинання у разі прямих переходів повинен різко підвищитись, оскільки збільшується вірогідність поглинання за участю тільки двох частинок – електрона і фотона.

Слід вказати ще на одну важливу можливість зсуву краю поглинання, крім температурного зсуву. Припустимо, що розглядається поглинання у сильно легованому донорами прямозонному напівпровіднику, зонна діаграма якого наведена на рис. 8.27, *а*. Тоді у разі *виродження електронів* рівень Фермі заходить у зону провідності і стани, що лежать нижче рівня Фермі F, будуть практично всі заповнені.

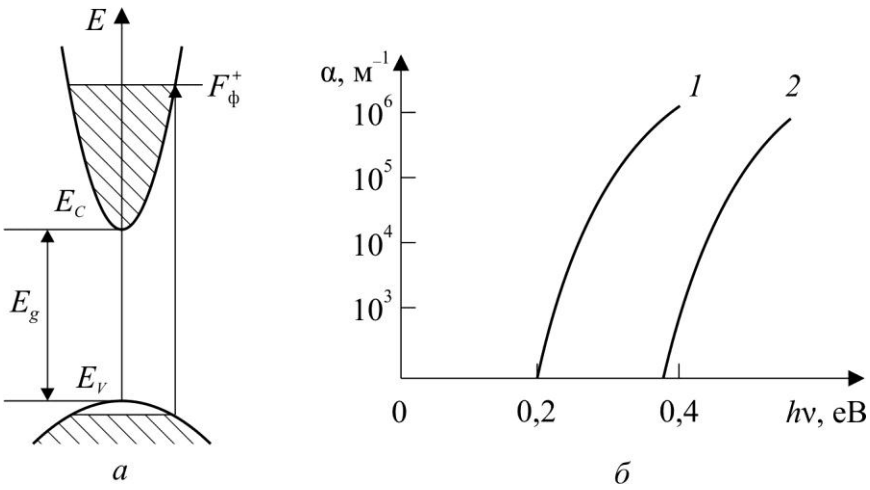


Рис. 8.27. Зсув краю поглинання у спектрі InSb: *а* – зонна діаграма; *б* – край поглинання нелегованого (*1*) і сильно легованого (*2*) зразків

Переходи електронів з валентної зони під час поглинання фотонів $\hbar\omega = \Delta E + (F - E_c)$ будуть неможливі, тому що відповідні стани в зоні провідності вже зайняті електронами. Тому край смуги поглинання виявиться зсунутим у бік більш високих енергій фотонів. На рис. 8.27, *б* показаний такий зсув для сильно легованого антимоніду індію.

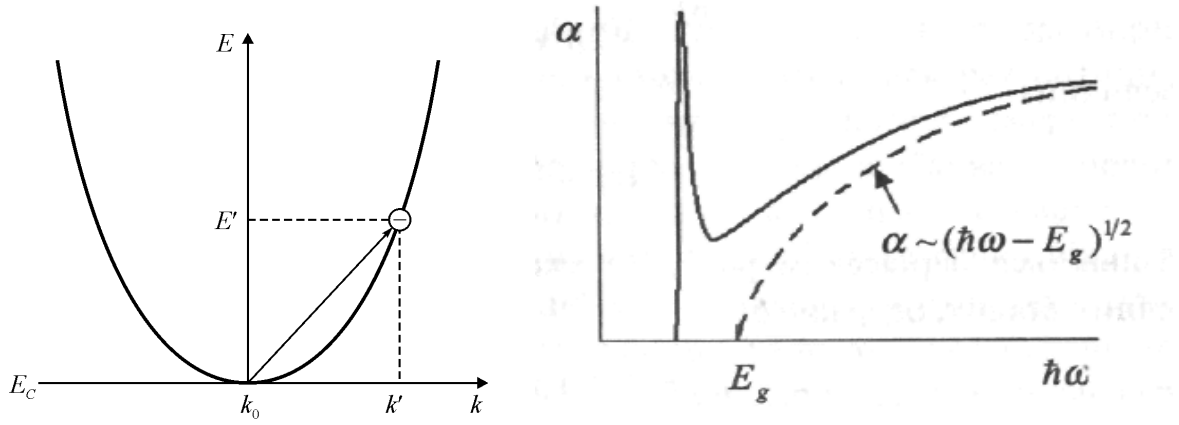
Внутрішньозонне поглинання світу вільними носіями заряду в напівпровідниках можливе за наявності вільних носіїв заряду. Переходи відбуваються у межах відповідної зони – електронів у зоні провідності (рис. 8.28) або дірок у валентній зоні, що виникають у разі поглинання фотонів і фононів. Переходи *2, 2а. 2б, 2в, 2г,* що були показані схематично на рис. 8.22, відбуваються під час поглинання світлової енергії вільними носіями заряду в дозволених зонах. Переходи *2* та *2а* йдуть зі зміною хвильового вектора, що обов'язково вимагає участі фононів. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання для внутрішньозонних переходів електронів і дірок має вигляд монотонної кривої і таке поглинання отримало назву *неселективного* (невибіркового) поглинання вільними носіями.

Якщо ж вільні носії при поглинанні світлової енергії переходять у межах *однієї* дозволеної зони і змінюють при цьому свій закон дисперсії (як це показано для переходів *2б, 2в, 2г* дірок між підзонами валентної зони), то спектр поглинання має структурні особливості у вигляді максимумів і мінімумів, що чергуються, і таке поглинання отримало назву *селективного* (вибіркового) поглинання вільними носіями (для наведеного на рис. 8.22 випадку – дірками). Селективне поглинання вільним носіями може йти й без

участі фононів і бути *прямим*. Дослідження показують, що внесок поглинання вільними носіями заряду сильно зростає в інфрачервоній ділянці спектру.

Закони збереження енергії і хвильового вектора для електронів виконуються лише в разі одночасної участі у процесах поглинання розсіяння на фононах та іонізованих домішках. Річ у тім, що імпульс фотона у кристалі нехтовно малий і не відповідає енергії, яка передається електрону. Водночас під час розсіяння імпульс носія заряду змінюється у широких межах.

Показник поглинання вільними електронами α_n прямо пропорційний їх концентрації n, довжині хвилі η та обернено пропорційний середньому часу релаксації τ і ефективній масі m_n*. Такі закономірності мають просте фізичне пояснення: чим більша концентрація n, тим більша ймовірність електрон-фотонної взаємодії; чим більша довжина хвилі λ, тим менша енергія фотонів і відповідно зміна модуля хвильового вектора електрона, що полегшує виконання закону збереження імпульсу.



а *б*

Рис. 8.28. Поглинання світла: *а* – вільними електронами, *б* – екситонами (суцільна крива – екситонне поглинння; пунктирна крива – власне поглинання)

Домішкове поглинання теж було показане на рис. 8.22 (переходи *3*, *3а, 3б, 3в*), у тому числі і міждомішкове поглинання (перехід *4*), що відбуваються за участю локальних домішкових станів. Атоми домішки можуть переходити з нейтрального стану в іонізований, як у переходах *3* та *3а*, а також навпаки – з іонізованого стану в нейтральне, як у переходах *3б* і *3в*. У разі міждомішкових переходів змінюється зарядовий також і стан домішкових рівнів. Спектральні ділянки, у яких вклад у поглинання дають переходи *3 – 3а* і *3б – 3в*, відстоять досить далеко одна від одної для дрібних домішкових станів. Переходи *3 – 3а* в цьому випадку будуть давати вклад у поглинання в далекій інфрачервоній частині спектра, а переходи *3б – 3в* і перехід *4* – поблизу краю власного поглинання. Якщо в домішковому поглинанні приймають участь глибокі

домішкові стани, то такі переходи будуть давати вклад в поглинання за краєм поглинання у більш довгохвильової ділянці спектра.

Екситонне поглинання може бути значущим у деяких напівпровідниках. Екситонні переходи *5, 5а* на рис. 8.22 зображені умовно, так як опис станів екситона – це проблема взаємодії двох частинок: електрона і дірки, і тому показані на рисунку рівень $E_{екс}$ лише умовно зображує стан тільки однієї частинки з пари електрона – дірка.

Інтенсивне поглинання світла, яке пов'язане з утворенням екситонів, рис. 8.28, *б*, спостерігається за нижчих енергій (тобто нижчих частот світла) ніж міжзонне поглинання, оскільки *енергія зв'язку* екситону мала у порівнянні з E_g. Тому на шкалі енергій екситонне поглинання розташовується близько до власного поглинання світла напівпровідником, але відрізняється від нього більш низькою частотою початку поглинання. Міжзонне поглинання у напівпровіднику, як видно з рисунка 8,28, *б*, описується плавною залежністю коефіцієнта поглинання від енергії кванта світла, у той час як екситонне поглинання починається різким пікоподібним зростанням за енергій, менших за порогове значення енергії міжзонного поглинання. Треба зауважити також, що власне поглинання світла супроводжується появою і різким зростанням фотопровідності, у той час як під час екситонного поглинання світла фотопровідність відсутня.

Екситон характеризується не лише своєю водневоподібною структурою, а й хвильовим вектором, імпульсом, моментом кількості руху і т. д. Отже, екситон – це збуджений стан решітки в цілому. Внаслідок періодичності решітки це збудження може переходити з одного атома до іншого. Розмір екситонів у напівпровідниках значно перевищують сталу кристалічної решітки. Наприклад, для кристала германію радіус екситону у 800 разів більший за борівський радіус атому водню. Такі екситони великого радіуса називають *екситонами Ваньє-Мотта.*

Якщо взаємодія між електроном і діркою досить велика, то радіус взаємодіючої пари може бути порядку сталої решітки. Екситон в цьому разі являє собою збуджений стан окремого атома, який легко рухається по кристалу. Такий екситон — *екситон малого радіуса, або екситон Френкеля.*

Екситони Ваньє - Мотта спостерігаються переважно у напівпровідникових кристалах, а екситони Френкеля – в іонних та органічних кристалах. Екситони проявляються в оптичних спектрах, як порівняно вузькі лінії на краю власного поглинання. При цьому врахування електронно-діркової взаємодії може приводити як до зв'язаного стану (екситонів), так і до незв'язаного етану. Це й

спричинює зміну залежності $\alpha(h\nu)$ на краю власного поглинання напівпровідників.

У напівпровідниках під час поглинання фотонів можуть утворюватись екситони (зв’язані електронно-діркові пари), які хаотично переміщуються по кристалу. У разі зіткнення з домішковими центрами екситон може або розпастися і утворити електрон і дірку, або рекомбінувати і перевести атом у збуджений стан. У першому випадку екситону необхідна теплова енергія, у другому – або відбувається випромінювання кванта енергії, або енергія екситону переходить до решітки напівпровідника у вигляді теплоти.

Фононне поглинання, пов'язане з переходом світловий енергії в енергію коливань решітки, виникає в спектральному інтервалі, відповідному енергії фононів, тобто у далекій інфрачервоній області, і лише частково перекривається з областю поглинання вільними носіями заряду.

Плазмове поглинання виникає при достатньо великих концентраціях вільних носіїв заряду і має таку важливу особливість як так званий плазмовий резонанс. Так як коефіцієнт поглинання в деякій околиці плазмового резонансу вельми великий, то зазвичай досліджують не спектр поглинання, а спектр відбиття. На частоті плазмового резонансу спостерігається *мінімум плазмового відбиття*, частотне положення якого пов'язано з концентрацією та ефективної масою носіїв заряду. Плазмовий мінімум відображення різних напівпровідників і металів знаходиться в досить широких межах ближньої або середньої частині інфрачервоної ділянки спектра.

На рис. 8.22 не можна було відобразити фононне і плазмове поглинання, так як рівні енергії, наведені на цих рисунках, відносяться до одноелектронного наближення і зобразити на цих діаграмах енергію коливань решітки або системи електронів і дірок (плазми) у принципі неможливо.

8.6. Напівпровідники у магнітних полях

У цьому розділі розглядається вплив магнітного поля на рух електричних зарядів (електронів і дірок) у провідниках і напівпровідниках, які є діамагнетиками або парамагнетиками, тобто магнетиками з невпорядкованою структурою. Ефект намагнічування у такому разі незначний ($\mu \approx 1$), але у прикладеному ззовні магнітному полі $\boldsymbol{B}$ у провідниках і, особливо, у напівпровідниках виникає багато цікавих і важливих для електроніки ефектів завдяки дії сили Лоренца на рухомі електричні заряди.

Вільний носій заряду (електрон або дірка) під впливом постійного магнітного поля і у разі необмеженого часу вільного пробігу (за відсутності розсіяння) формує замкнену траєкторію у площині xy, перпендикулярній напрямку магнітної індукції B_z. Параметри цієї траєкторії: частота обертання $\omega_c = eB_z / m^*$, радіус орбіти $r = \upsilon / \omega_c$ (υ – середня лінійна швидкість), період обертання $T = 2\pi / \omega_c$. Таким чином, можна вважати, що дія магнітного поля зводиться до повороту проекцій вектора швидкості $\bar{\upsilon}$ у площині xy без зміни середнього значення модуля швидкості.

У стані термодинамічної рівноваги усі напрямки лінійної швидкості носіїв електричного заряду рівновірогідні, і тому магнітні моменти замкнених орбіт компенсуються. Крім того, під час утворення ковалентних зв'язків спіни електронів паруються, і тому сумарний спіновий момент практично дорівнює нулю. Лише у разі великого значення індукції дія зовнішнього магнітного поля може порушити цю спінову компенсацію. Таке явище спостерігається як *парамагнетизм електронного газу* в металах і напівпровідниках. Однак зміна енергії електронів у зовнішньому магнітному полі у таких умовах незначна.

Ситуація змінюється, коли зовнішнє магнітне поле діє на провідник (напівпровідник), що знаходиться у термодинамічно нерівноважних умовах, коли з багатьох причин (градієнт електричного поля, градієнт температури, освітлення) відбувається *направлений рух* електричних зарядів. Неабияке значення має і те, що мобільність електронів зазвичай вища, ніж мобільність дірок.

Важливим є також механізм переносу заряду (дрейф, дифузія) і швидкість υ руху потоку електронів. Треба зауважити, що ця швидкість неоднакова у потоці носіїв зарядів – є як відносно повільні («холодні») носії, так і значно більш швидкі («гарячі») носії заряду. Для невироджених напівпровідників діє максвеллівський розподіл носіїв заряду за швидкостями у потоці:

$$f(\upsilon) = (\frac{\beta}{\pi})^{3/2} \upsilon^2 \exp(-\alpha\upsilon^2), \text{ де } \beta = m^* / 2k_B T,$$

де m^* – ефективна маса носія заряду, k_B – стала Больцмана.

Графічно функцію розподілу швидкості $f(\upsilon)$ показано на рис. 8.29. Розрізняють три характеристичні швидкості цього розподілу: найвірогідніше значення υ_{max}, середня швидкість $<\upsilon>$ та середня квадратична швидкість $\sqrt{<\upsilon^2>}$. Магнітна сила встановлюється по середньоквадратичній швидкості, а електрична сила – по середній швидкості.

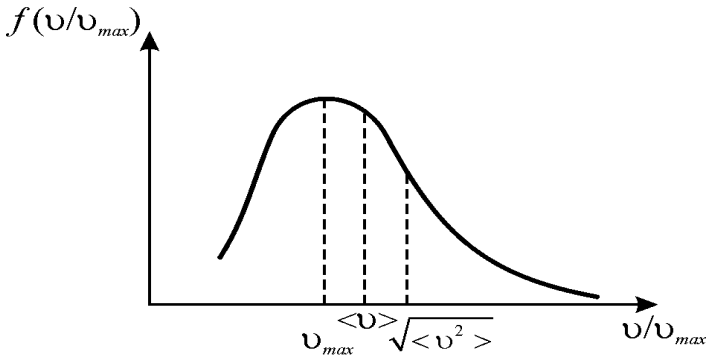


Рис. 8.29. Максвеллівській розподіл носіїв заряду по швидкостям у невироджених напівпровідниках

Як видно з рис. 8.29, максвеллівський розподіл носіїв заряду по характеристичним швидкостям є несиметричним відносно значення υ_{max}, а відносна кількість носіїв заряду при збільшенні швидкості зменшується повільніше, ніж зростає $<\upsilon>$ і $\sqrt{<\upsilon^2>}$.

Гальваномагнітні ефекти. Під час спільної дії електричного і магнітного полів у провідниках та напівпровідниках виникає ряд кінетичних явищ, за яких виникає різниця електричних потенціалів або температур, або ж змінюється електропровідність і теплопровідність. Такі явища звичайно називають *гальваномагнітними ефектами*, рис 8.30.

Виникнення поперечної різниці потенціалів у провіднику зі струмом, вміщеному у магнітне поле, називають ефектом Холла, а зміну поздовжнього опору в магнітному полі – *магнітоопір* або магніторезистивний ефект – іноді називають ефектом Гаусса. Виникнення в магнітному полі поперечної різниці температур називають *поперечним гальванотермомагнітним* ефектом Еттінгсгаузена, а виникнення поздовжньої різниці температур – *поздовжнім гальванотермомагнітним* ефектом Нернста. Стиснення електропровідного

плазмового каналу під дією самоіндукованого електричним струмом магнітного поля називається *пінч-ефектом*.



Рис. 8.30. Основні гальваномагнітні ефекти

Такі зміни електричних та теплових властивостей провідника можуть відбуватися як у *поздовжньому напрямку*, вздовж якого прикладене електричне поле, так і в *поперечному напрямку*.

По відношенню до магнітного поля гальваномагнітні ефекти діляться на парні і непарні. Ефект називається *непарним*, якщо у разі зміни напрямку магнітного поля він змінює свій знак на протилежний. До непарних ефектів відносяться ефект Холла і поперечний гальванотермомагнітний ефект. Якщо ж у разі зміни напрямку магнітного поля знак ефекту не змінюється, то такий ефект називається *парним,* до них відноситься ефект магнітоопору і поздовжній гальванотермомагнітний ефект.

Всі гальваномагнітні явища можна розглядати як у *адіабатичних*, так і в *ізотермічних* умовах. Ефект є адіабатичним, якщо досліджуваний зразок не обмінюється енергією з навколишнім середовищем і в ньому виникає градієнт температур ∇T. В ізотермічних умовах, навпаки, має місце обмін енергією з навколишнім середовищем і, отже, ефект ізотермічний: $\nabla T = 0$. Ефекти Холла і магнітоопору зазвичай розглядаються в ізотермічних умовах.

Якісну картину гальваномагнітних ефектів можна описати, розглядаючи рух зарядженої частинки у схрещених магнітному $\boldsymbol{B}$ і електричному $\boldsymbol{E}$ полях. Як відомо з електродинаміки, сила, що діє на електричний заряд у такому електромагнітному полі, є силою Лоренца:

$$\boldsymbol{F}_{\text{Лор}} = e\,(\mathbf{E} + [\boldsymbol{\upsilon}_d \boldsymbol{B}])$$

В схрещених полях ($\mathbf{E} \perp \boldsymbol{B}$) носій заряду рухається по циклоїді, що виникає як результат складання двох видів руху частинки:

– обертання по колу радіуса $r_0 = m^*E/eB^2$ під дією електричного і магнітного поля;

– переміщення під дією електричного поля зі швидкістю дрейфу $\boldsymbol{\upsilon}_d = u\mathbf{E}$, де u – дрейфова рухливість носія заряду.

Таким чином, накладення магнітного поля на провідник, у якому протікає електричний струм, змінює траєкторію носіїв заряду, «закручуючи» їх по круговій орбіті тим більше, чим сильніше магнітне поле. Критерієм величини магнітного поля є співвідношення між радіусом кривизни r_0 і довжиною вільного пробігу носія заряду λ.

Якщо радіус r_0 кривизни траєкторії руху електрона значно перевищує середню довжину вільного пробігу λ, тобто $r_0 >> \lambda$, то у таких полях час вільного пробігу (час релаксації) менший, ніж період обертання. У такому випадку за час релаксації формується лише частина повного оберту електрона у магнітному полі, тобто його кругова орбіта виявляється розімкненою. Тому рух електрона мало спотворюється, і такі поля називаються *слабкими*.

Навпаки, якщо $r_0 << \lambda$, то магнітне поле є *сильним*, оскільки воно закручує носії заряду настільки сильно, що вони істотно змінюють свою траєкторію. За цією умовою час релаксації більший, ніж період обертання електрона і, отже, носій заряду встигає зробити декілька повних обертів у магнітному полі і механізм розсіювання носіїв заряду буде іншим, ніж у слабких полях.

Поняття слабкого або сильного поля залежить не тільки від «зовнішнього» фактора – від величини індукції магнітного поля B, але і від рухливості носіїв у кристалі, тобто від властивостей провідника (напівпровідника). При цьому може виявитися, що одне і теж поле B для одного значення рухливості буде слабким, а для іншого – сильним. Наприклад, для германію за високих температур (близько 400 К) рухливість електронів становить $u_n \approx 0{,}3$ м^2/В·с і магнітне поле напруженістю 10 кЕ буде задовольняти критерію слабкого поля. Однак те ж саме магнітне поле для германію за низьких температур (близько 10 К), коли рухливість електронів дуже велика ($u_e \approx 100$ м^2/В·с), вважається сильним. В металах у нормальних умовах рухливість електронів $u_e \leq 0{,}01$ м^2/В·с. Тому гальваномагнітні ефекти у металах розглядаються, як правило, за критерієм слабкого магнітного поля.

У разі розглядання спільної дії магнітного та електричних полів необхідно також враховувати розподіл носіїв заряду за швидкостями та енергіями. Зазвичай фігурує *середня швидкість* електронів. Але іноді в магнітному полі доводиться розрізняти поведінку більш швидких (у порівнянні із середньою швидкістю) електронів – «гарячих» – і більш повільних «холодних» електронів.

Ефект Холла. Цей ефект полягає у виникненні так званої холлівської різниці потенціалів при вміщенні провідника чи напівпровідника зі струмом у схрещені електричне **E** і магнітне ***B*** поля. В умовах спільної дії перпендикулярних один одному електричного і магнітного полів рухливі носії заряду відхиляються силою Лоренца у третьому – перпендикулярному до обох полів напрямку, див. розділ 4.2, рис. 4.3. У розглянутому раніше розділі 4.2 ефекті швидкість електрона υ_d, яку він набуває під дією електричного поля E_x, спрямована уздовж зразка, а вектор магнітної індукції B перпендикулярний до υ_d. Тоді електрон буде відхилятися під дією сили Лоренца $\boldsymbol{F}_{\text{Лор}} = e[\upsilon_d B]$ від первісного напрямку руху до однієї з граней. Це відповідає уявленню про закручування траєкторії електрона під дією магнітного поля.

Під час відхилення носіїв заряду до граней зразка виникає поперечне електричне поле E_y всередині зразка. Оскільки у цьому напрямку провідник розімкнутий, то й перерозподіл зарядів призводить до появи гальмуючої сили – напруженості поля у напрямки осі y (осі координат позначені на рис. 4.3). Процес буде йти до тих пір, поки це електричне поле E_y не стане досить великим, щоб компенсувати силу, яка викликала відхилення носіїв заряду до бічних граней.

У рівнянні (4.9) слід покласти $E_{\text{Лор}} = 0$, звідки для поперечного електричного полю випливає вираз для поля Холла:

$$E_y = \upsilon_x B_z = R_H j_x B_z.$$

Поле Холла прямо пропорційне густині струму і магнітній індукції. Коефіцієнт пропорційності R_H називається *коефіцієнтом або сталою Холла* (у слабких магнітних полях він не залежить від магнітної індукції). У разі сильних магнітних полів стала Холла не залежить від механізму розсіяння: $R_H = (ne)^{-1}$. Після перетворень можна отримати: $E_y = (1/n_e ec) j_x$. Оскільки заряд електрона e і швидкість світла c відомі, а параметри j і B вимірюються безпосередньо, то ця формула дозволяє визначити n_e – число електронів в одиниці об'єму провідника.

У напівпровіднику n-типу основні носії заряду – електрони. Відхиляючись у напрямку сили Лоренца, вони створюють на тій поверхні зразка, до якої ця сила спрямована, від'ємний об'ємний заряд. У провіднику p-типу дірки з тієї ж причини створять на поверхні зразка додатний об'ємний заряд. Експериментально виміряні знак і величина холлівської різниці потенціалу між поверхнями зразків, перпендикулярними силі Лоренца, дозволяють визначити не тільки знак носіїв заряду, але й їх концентрацію. Тому

ефект Холла широко використовується в техніці напівпровідників як один з основних методів дослідження.

У вироджених напівпровідниках, як і у металах, в електропровідності беруть участь електрони, що знаходяться на найвищих рівнях енергії. Тому в цьому випадку можна не враховувати розподілу електронів по енергіях. У разі змішаної електропровідності, коли в процесі перенесення беруть участь і електрони, і дірки, аналіз ефекту Холла ускладнюється. Як видно з формули (4.9), сила Лоренца для електронів і дірок спрямована в один бік. Отже, електрони і дірки відхиляються в одну сторону. Враховуючи, що рухливість і концентрації електронів і дірок різні, у даному випадку не можна говорити про взаємну компенсацію об'ємних зарядів електронів і дірок. Тоді на одній поперечній грані буде накопичуватись від'ємний заряд, а на іншій – некомпенсований додатний заряд. Таким чином, і в цьому випадку виникає поперечне холлівське поле, яке гальмує рух носіїв одного знака (наприклад, електронів) і прискорює рух інших (дірок). Холлівське поле буде зростати до тих пір, поки воно не зрівняє потоки електронів і дірок.

Оскільки ефект Холла широко використовується для вимірювання магнітних полів, слід зауважити, що найбільші значення поля Холла E_y можна отримати у невироджених домішкових напівпровідниках за умови, що концентрація основних носіїв заряду перевищує не менше ніж на порядок концентрацію неосновних носіїв заряду. Якщо порівняти ефект Холла у напівпровідниках і металах, то необхідно врахувати, що концентрація електронів у металах на декілька порядків більша, ніж у напівпровідниках. За інших рівних умов у стільки ж разів холлівське поле у металах буде менше, ніж у напівпровідниках. Тому у датчиках магнітних полів на ефекті Холла використовуються саме напівпровідники.

Серед різновидів цього ефекту виділяють також аномальний ефект Холла, квантовий ефект Холла і спіновий ефект.

Випадок появи у зразку електричного поля, перпендикулярного напрямку струму, який пропускається через зразок, що спостерігається при відсутності прикладеного постійного магнітного поля (тобто явище, повністю аналогічне ефекту Холла, але без зовнішнього магнітного поля), називається *аномальним ефектом Холла*. Необхідною умовою для спостереження аномального ефекту Холла є порушення інваріантності по відношенню до обернення часу в системі (*T*-симетрія). Наприклад, аномальний ефект Холла може спостерігатись у зразках з намагніченістю.

У сильних магнітних полях у плоскому провіднику (тобто у 2*D* електронному газі) починають проявлятись квантові ефекти, що призводять до виникнення *квантового ефекту Холла* – квантування холлівського опору. У ще сильніших магнітних полях проявляється також дробовий квантовий ефект Холла, який пов'язаний з кардинальною перебудовою внутрішньої структури двовимірної електронної рідини.

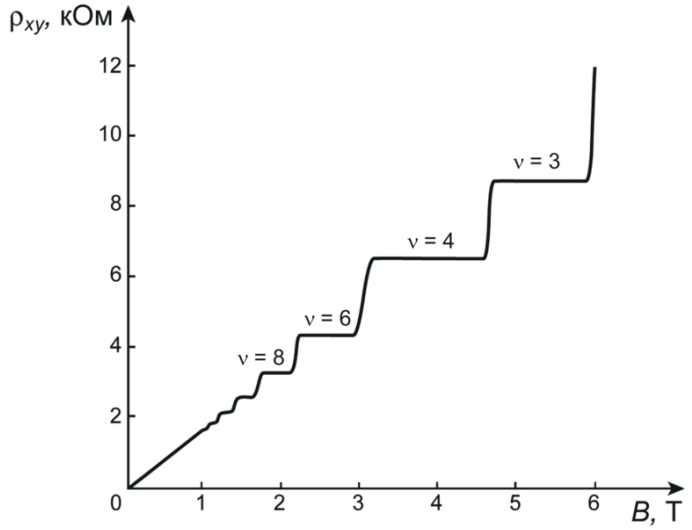


Рис. 8.31. Залежність холлівського опору від магнітного поля

Відомий також *спіновий ефект Холла* – ефект відхилення електронів з антипаралельними спінами до протилежних сторін немагнітного провідника в умовах відсутності зовнішнього магнітного поля. Розрізняють зовнішній і внутрішній спінові ефекти Холла. Перший з них пов'язаний із спін-залежним розсіюванням, а другий – із спін-орбітальною взаємодією.

Магнітоопір *(або магніторезистивний ефект Гаусса)* – це зміна електричного опору провідника у магнітному полі. У загальному випадку завжди спостерігається ефект деякої зміни струму через досліджуваний зразок – за такій же незмінній електричній напрузі, але зі зміною магнітного поля. Усі електропровідні речовини тією чи іншою мірою демонструють магнітоопір. Однак у напівпровідниках відносна зміна опору може бути в сотні разів більшою, ніж у металах.

Кількісною характеристикою зміни опору в магнітному полі є коефіцієнт

$$K_{\rho m} = \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)},$$

де $\rho(B)$ – опір при включеному магнітному полі і $\rho(0)$ – опір за відсутності магнітного поля. Магнітоопір матеріалу залежить і від орієнтації зразка щодо магнітного поля. Це зумовлено тим, що магнітне поле не змінює проекцію

швидкості часток на напрямок магнітного поля, але завдяки силі Лоренца закручує траєкторії в площині, перпендикулярній магнітному полю. Це пояснює, чому поперечне магнітне поле діє сильніше поздовжнього.

Магнітоопір вже розглядався раніше *у металах*, розділ 4.2. Без магнітного поля носії заряду рухаються прямолінійно між двома зіткненнями. В зовнішньому магнітному полі B (перпендикулярному струму) траєкторія електронів буде ділянкою циклоїди довжиною l (довжина вільного пробігу). Тому за час вільного пробігу (час між двома зіткненнями) уздовж поля Е частка пройде шлях *менший,* ніж l, а саме $l_x \approx l\cos\varphi$. Це відповідає зменшенню дрейфової швидкості, або рухливості, а тому і провідності електронного газу, тобто *опір повинен зростати*. Відносну різницю між опором при наявності магнітного поля й опором при відсутності магнітного поля прийнято називати магнітоопором.

У *напівпровідниках* фізичною причиною ефекту магнітоопору є також розподіл носіїв заряду за швидкостями, але впливає також і *анізотропія часу релаксації* та *ефективної маси* носіїв заряду, якщо ізоенергетичні поверхні несферичні. Дійсно, якби всі носії заряду рухалися з одною середньою дрейфовою швидкістю, то вони мали б однакову довжину вільного пробігу і ізотропну ефективну масу. Тому, в результаті компенсації магнітної сили Лоренца холлівським полем, носії заряду рухалися б прямолінійно без зміни довжини вільного пробігу. Оскільки за незмінної довжині пробігу швидкість носія заряду не змінюється, то не змінюється і електропровідність зразка.

Однак електрони і дірки мають певний *розподіл по енергіях і швидкостях*, і тому у разі включення магнітного поля траєкторія їх руху вже не буде прямолінійною, тому що зазначена компенсація буде виконуватися тільки для носіїв, які рухаються із середньою швидкістю. На ті носії заряду, які мають швидкість меншу, ніж середня, сильніше діє електричне холлівське поле E_y. У той же час на носії зі швидкостями, більшими, ніж середня швидкість, сильніше діє магнітна складова сили Лоренца, що відхиляє носії в протилежну сторону. І в тому, і іншому випадку відхилення швидкості руху носіїв заряду від середньої величини ефективної довжини вільного пробігу в магнітному полі з*меншиться*.

Дійсно, якщо носій заряду за відсутності магнітного поля ($B = 0$) мав деяку певну траєкторію, то при включенні магнітного поля і виникненні електричного поля Холла ця траєкторія змінюється. Отже, за час вільного пробігу носій вздовж прикладеного ззовні поля E_x (рис. 4.3 у розділі 4) пройде менший шлях. Якщо врахувати, що рухливість пропорційна довжині вільного пробігу у бік поля E_x, а електропровідність визначається рухливістю, то

зменшення шляху вздовж поля знижує електропровідність, тобто у магнітному полі опір зростає.

Розподіл носіїв за швидкостями зменшує у магнітному полі внесок в електропровідність як швидких, так і повільних носіїв заряду. Для домішкових напівпровідників *з одним типом носіїв* та врахуванням статистичного розподілу за швидкостями теорія дає такий вираз для кінетичного коефіцієнта магнітоопору:

$$K_{\rho m} = Cu^2 B^2,$$

де u – рухливість, B – магнітна індукція і C – коефіцієнт, що залежить від механізму розсіювання. Як випливає з цієї формули, ефект магнітоопору – парний (B^2), а вимірювання опору в магнітному полі дозволяє знайти рухливість носіїв, якщо відомий механізм розсіювання.

На основі магніторезистивного ефекту створюють датчики магнітного поля. Для вибору матеріалів таких датчиків вирішальне значення має *мобільність* носіїв заряду, як то випливає з наведеної формули, тому що магнітоопір пропорційний до u^2. Чутливість *датчика–магніторезистора* цілком залежить від мобільності носіїв заряду. Зазвичай $u_n > u_p$, і тому для магніторезисторів використовують переважно електронні напівпровідники. Однак параболічна залежність магнітоопору від індукції ускладнює градуювання магнітометрів, які використовують ефект Гаусса.

Натепер у наноструктурних напівпровідниках-магнетиках знайдені гігантський та колосальний ефекти магнітоопору.

Поперечний гальванотермомагнітний ефект (Еттінгсгаузена) полягає у виникненні градієнта температури в зразку в напрямку, перпендикулярному магнітному полю B й вектору густини струму $\boldsymbol{j}$, що протікає у напрямку прикладеного електричного поля E_x:

$$\nabla_\perp T = A_\perp [\boldsymbol{jB}],$$

де $A_\perp$ – кінетичний коефіцієнт поперечного гальванотермомагнітного ефекту. Знак поперечного градієнта температур $\nabla_\perp T$ змінюється з напрямком магнітного поля.

Фізичний сенс ефекту Еттінгсгаузена обумовлений тією ж причиною, що і магнітоопір: різною дією холлівського поля і магнітної сили Лоренца на швидкі і повільні носії заряду. Як вже ми розглядали, для носіїв, швидкість яких більша, ніж середня, магнітна складова сили Лоренца буде перевищувати дію поперечного електричного холлівського поля E_y, і вони будуть відхилятися

до однієї з граней зразка. Для носіїв заряду, швидкість яких менша за середню, холлівське поле буде діяти сильніше, ніж сила Лоренца, і вони відхиляться до протилежної грані.

Очевидно, що більш швидкі носії, накопичуючись біля однієї із граней, будуть віддавати свою енергію кристалічній решітці, і ця грань буде нагріватися. Протилежна грань, на якій скупчуються повільні носії, буде охолоджуватися, оскільки, повертаючись до термодинамічної рівноваги, носії заряду будуть забирати енергію у кристалічної решітки. Таким чином, вздовж напрямку, поперечного як до магнітного, так і до електричного полів, поряд з поперечним полем Холла E_y виникає і поперечний градієнт температур $\nabla_{\perp} T$.

Поздовжній гальванотермомагнітний ефект **(**Нернста) також пов'язаний з різною дією холлівського поля і магнітної сили Лоренца на носії заряду, що рухаються з різною швидкістю.

Більш повільні носії будуть сильніше закручуватися магнітним полем, ніж швидкі. Внаслідок різного відхилення «гарячих» і «холодних» носіїв буде змінюватися їх внесок в енергію, що переноситься уздовж електричного поля в поздовжньому напрямку x. Більш швидкі носії заряду будуть накопичуватися біля тієї грані вздовж напрямку x, до якої вони рухаються, і нагрівати її. Більш повільні носії заряду через їх уповільнення магнітним полем будуть збиратися біля протилежної грані вздовж напрямку x, викликаючи її охолодження.

Таким чином, за відсутності теплового потоку вздовж напрямку електричного поля E_x виникає поздовжній градієнт температур:

$$\nabla_{\parallel} T = A_{\parallel} j_x B,$$

де $A_{\parallel}$ – кінетичний коефіцієнт поздовжнього гальванотермомагнітного ефекту. Знак поздовжнього градієнта температур $\nabla_{\parallel} T$ не залежить від напрямку магнітного поля.

Ефект стиснення (пінч-ефект, від англ. *pinch* – звуження, стиснення) – це самостиснення електричного розряду, тобто, стягання електричного струмового каналу в шнур. Ефект цей спостерігається в провідному середовищі і обумовлений дією власного (породжуваного самим струмом) магнітного поля. У процесі стиснення *плазми* носіїв заряду настає короткочасний (декілька мікросекунд) період квазістаціонарного утримання звуження струмового каналу, коли тиск плазми врівноважується магнітним тиском, після чого розвиваються коливання і настає обрив струму.

Пінч-ефект в основному досліджений у газовому розряді, але він має певне значення і в плазмі твердих тіл, особливо у сильно виродженій електронно-діркової плазмі напівпровідників, де його використовують для дослідження властивостей носіїв заряду в напівпровідниках.

Залежно від напрямку струму в плазмовому стовпі розрізняють ***z-пінч***, коли стиснення відбувається при взаємодії поздовжнього струму в плазмі зі створеним ним *азимутальним магнітним полем*, і **θ-*пінч*** (тета-пінч), коли магнітне поле створюється *зовнішнім струмом* і взаємодіє з наведеним струмом у плазмі. Стиснення плазми спостерігається не тільки в циліндричних струмових потоках, але і в конфігураціях, що мають вигляд тонкого плоского плазмового шару зі струмом.

Механізм ефекту стиснення можна розглянути на прикладі *z*-пінча. Силові лінії магнітного поля, створюваного струмом, мають вигляд концентричних кіл, площини яких перпендикулярні осі струму, рис. 8.32. Виникаюча електродинамічна сила, що діє на одиницю об’єму середовища зі струмом, спрямована по радіусу до осі токового каналу і викликає його стиснення. Стискуючу дію струму можна пояснити також як наслідок закону Ампера про магнітне тяжіння окремих паралельних струмових ниток, в яких проходить електричний струм однакового спрямування. За деяким значенням струму магнітний тиск на рухоме плазмове середовище стає настільки великим, що струмовий канал почне зменшувати свій перетин – виникає пінч-ефект.

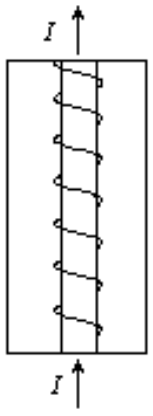


Рис.8.32. Стиснення електронно-діркової плазми у вузький шнур

У стаціонарних умовах має існувати рівновага між газокінетичним тиском, що прагне розширити плазмовий шнур, і електродинамічними силами, які стискають його. Умова рівноваги в загальному випадку має вигляд:

$$-\frac{dp}{dr}=\frac{1}{c}\,jH$$

де j – густина струму; H – напруженість магнітного поля на відстані r від осі плазмового шнура; p – тиск; c – швидкість світла.

Відоме співвідношення, що зв'язує силу струму з середнім тиском в плазмовому шнурі:

$$I^2_{\text{A}} = 200pR^2,$$

де I_{A} – сила струму; p – середній тиск по перетину плазмового шнура; R – радіус плазмового шнура.

Пінч-ефект з’являється у струмовому каналі, наприклад у циліндрі, заповненому провідним середовищем. Електричне поле прикладене до протилежних кінців циліндра і діє по його осі. Силові лінії магнітного поля мають вигляд концентричних кіл, площини яких перпендикулярні до осі циліндра. Сила спрямована до осі циліндра і прагне стиснути провідне середовище.

Пінч-ефект має місце як у твердотільній плазмі (за умови однакової концентрації носіїв заряду протилежних знаків), так і в низькотемпературній плазмі. У напівпровідниках пінч носить магнітотепловий характер. Справа в тому, що в результаті магнітного стиснення і появи тонкого плазмового шнура (в якому зосереджений практично весь струм) в каналі цього шнура виділяється майже вся потужність. Якщо тривалість імпульсу струму досить велика, то температура кристалічної решітки у каналі пінча зростає, і концентрація рівноважної плазми збільшується. У разі сильного розігрівання решітки рівноважна плазма, яка утворюється в результаті термічної іонізації, грає істотну роль у загальному балансі числа носіїв струму. Ця стадія пінч-ефекту називається назвемо *магнітотепловою*. За умови дуже великих потужностей магнітотепловий пінч переходить у *тепловій*, що має характер електричного пробою, що супроводжується плавленням кристалічної решітки в області розташування плазмового шнура.

Як вже зазначалося, пінч-ефект може виникати тільки у біполярній плазмі, коли у напівпровіднику присутні рухливі носії струму *з різним знаком заряду* (електрони зони провідності і дірки валентної зони). У монополярній плазмі сили об’ємного заряду перешкоджають навіть слабкому просторовому перерозподілу носіїв струму. Основними чинниками, що перешкоджають сильному стиску електронно-діркової плазми, є амбіполярна дифузія і об’ємна рекомбінація носіїв струму. Тому пінч-ефект може виникати лише у напівпровідниках з високою рухливістю носіїв струму і великим часом об’ємної рекомбінації; для дослідження пінч-ефекту найбільш часто використовуються InSb, Ge і BiSb.

Термомагнітні ефекти. Магнітне поле змінює не тільки електропровідність. Оскільки *теплопровідність* також пов'язана з потоком носіїв заряду, то за наявності градієнту температури у магнітному полі повинні відбуватися термомагнітні явища, зумовлені *викривленням траєкторій носіїв у магнітному полі*.

У розділі 8.4 вже розглядалися термоелектричні ефекти (Томсона, Зеєбека та Пельтьє). Тому тут розглядається тільки специфіка теплових і електричних взаємодій у ***магнітному полі***. Фізична основа *термомагнітних ефектів* – це взаємодія носіїв заряду провідника (або напівпровідника) з магнітним полем в умовах, коли зовнішнє електричне поле до провідника не підключено. До термомагнітних явищ, як показано на рис. 8.33, відносяться ефекти виникнення поперечного електричного поля (поперечний ефект Нернста-Еттінгсгаузена), виникнення поздовжнього електричного поля (поздовжній ефект Нернста-Еттінгсгаузена), виникнення поперечного градієнта температур (ефект Рігі-Ледюка) і виникнення поздовжнього градієнта температур (ефект Маджі-Рігі-Ледюка).

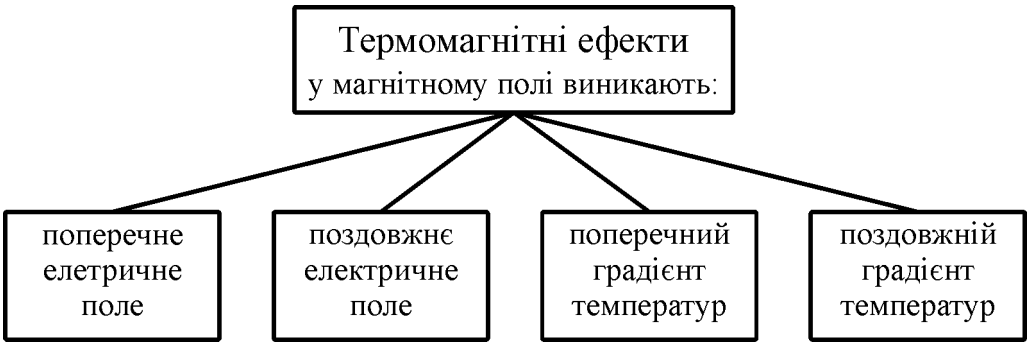


Рис. 8.33. Основні термомагнітні явища у напівпровідниках

Поперечне електричне поле, що з'являється у напівпровіднику в напрямку, перпендикулярному як до вектора індукції магнітного поля *B,* так і до градієнта температур ∇T (ефект Нернста-Еттінгсгаузена) пропорційне і градіенту температур, і магнітному полю:

$$E_{\perp} = A_{\perp т} \cdot \nabla T \cdot B$$

де $A_{\perp т}$ – кінетичний коефіцієнт поперечного ефекту, який залежить від властивостей матеріалу. У металах і вироджених напівпровідниках цей ефект дуже малий, оскільки значення $E_{\perp}$ сильно залежить від виродження. Тому вимірювання поперечного електричного поля у магнітному полі за наявністю температурного градієнту використовують, в основному, для дослідження невироджених напівпровідників.

Фізичний сенс виникнення електричного поля, поперечного до температурного градієнта і до магнітного поля, полягає в наступному. Теплова швидкість носіїв заряду, що рухаються від гарячого кінця, більша, ніж швидкість носіїв заряду, які дифундують у протилежному напрямку, і тому вони мають різні часи релаксації. Оскільки магнітна складова сили Лоренца по різному діє на швидкі і повільні носії заряду, то вони й відхиляються магнітним полем на різні кути. Отже, потоки носіїв на бічні грані досліджуваного зразку не будуть однаковими, тому виникає поперечне електричне поле, рис. 8.34.

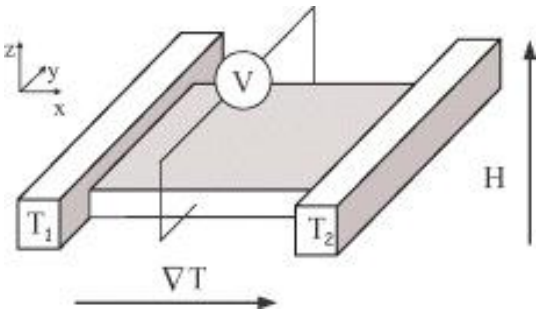


Рис. 8.34. Ілюстрація ефекту Нернста-Еттінгсгаузена

Поперечний ефект Нернста-Еттінгсгаузена виникає з тієї ж причини, що і ефект Холла, тобто у результаті відхилення потоку заряджених частинок силою Лоренца. Різниця, однак, полягає в тому, що у разі ефекту Холла спрямований потік частинок виникає в результаті їх дрейфу в електричному полі, а в цьому випадку – внаслідок термодифузії.

Істотною відмінністю є також той факт, що, на відміну від постійної Холла, знак $E_{\perp}$ не залежить від знаку носіїв заряду. Дійсно, у разі дрейфу в електричному полі зміна знаку заряду призводить до зміни напрямку дрейфу, що і дає зміну знака поля Холла. У даному ж випадку потік дифузії завжди спрямований від нагрітого кінця зразка до холодного, незалежно від знаку заряду частинок. Тому напрямок сили Лоренца для позитивних і негативних частинок взаємно протилежні, проте напрямок потоків електричного заряду в обох випадках один і той же.

У металах і напівпровідниках ефект Нернста зумовлений залежністю часу релаксації носіїв заряду під час взаємодії з кристалічною решітки від їх енергії (або швидкості) і тому чуттєвий до механізму розсіювання.

Завдяки вимірюванню поперечного ефекту можна знайти рухливість носіїв заряду, або, якщо відома рухливість, то можна встановити механізм розсіювання носіїв заряду. Для швидких електронів час релаксації більший, ніж для повільних, тому одна грань зразка заряджається негативно (тобто

поперечний ефект має позитивний знак, $E_{\perp} > 0$). Цей випадок свідчить про розсіяння носіїв заряду *на акустичних фононах*. Якщо умови руху електронів в зразку такі, що час релаксації носіїв заряду зменшується із зростанням їх швидкості, то протилежна грань зразка заряджається негативно і ефект має негативний знак ($E_{\perp} < 0$). Такий випадок характерний для механізму розсіювання носіїв заряду *на іонізованих атомах домішки*. Слід зауважити, що знак ефекту не залежить від знаку носіїв, а тільки від *механізму їх розсіювання*.

Останнім часом ефект Нернста активно застосовується для вивчення куперівських пар надпровідників. У надпровідникових аморфних плівках $Nb_{0.15}Si_{0.85}$ через надзвичайно малу довжину вільного пробігу вклад вільних електронів в ефект Нернста знехтовно малий. В той час як вклад куперівських пар досить суттєвий, і експеримент дозволяє безпосередньо вимірювати цей вклад. Таким чином, наприклад, було доведено існування куперівських пар (і, відповідно, локальної надпровідності) за температури, значно вищої від точки переходу у надпровідний стан.

Поздовжнє електричне поле виникає вздовж поздовжнього градієнта температур ∇T у поперечному магнітному полі. Однак, як зазначалося вище, і за відсутністю магнітного поля ($B = 0$) вздовж поздовжнього градієнту температур ∇T вже існує термо-ЕРС – *термоелектричне поле* $E(B=0) = \alpha(B=0) \cdot \nabla T$. Тому виникнення *додаткового поля* вздовж ∇T рівносильне зміні термо-ЕРС у поздовжньому напрямку при накладенні магнітного поля:

$$E_{\parallel} = E_{\parallel}(B) - E_{\parallel}(0) = A_{\parallel} \cdot \alpha(0) \cdot \nabla T \cdot B^2,$$

де $A_{\parallel T}$ – кінетичний коефіцієнт поздовжнього ефекту і $\alpha(0)$ термоелектричний коефіцієнт. У слабких магнітних полях $E_{\parallel}$ квадратично залежить від індукції магнітного поля.

Фізична природа поздовжнього ефекту зумовлена тим, що магнітне поле, відхиляючи електрони, *зменшує їх середню швидкість*, а отже, зменшує перенос енергії у цьому напрямку. Термо-ЕРС за відсутністю магнітного поля $(B=0)$ визначається різницею компонент швидкостей швидких υ_1 і повільних υ_2 електронів: $\upsilon_1(0) - \upsilon_2(0)$ уздовж градієнта температури. У магнітному полі ці компоненти змінюються, причому їх зміна залежить від ефекту Холла і, отже, від часу релаксації τ.

Наприклад, якщо τ_2 для повільних електронів більше, ніж для швидких електронів (τ_1), то й відносна зміна швидкості $\frac{\upsilon_1(B)}{\upsilon_1(0)} > \frac{\upsilon_2(B)}{\upsilon_2(0)}$. Тоді $\alpha(B)$, що визначається різницею $\upsilon_1(B) - \upsilon_2(B)$, буде більше за $\alpha(0)$. Термо-ЕРС у магнітному полі збільшується.

Якщо ж час релаксації збільшується з ростом енергії, то $\frac{\upsilon_1(B)}{\upsilon_1(0)} < \frac{\upsilon_2(B)}{\upsilon_2(0)}$ і, отже, $\alpha(B) < \alpha(0)$, тобто термо-ЕРС у магнітному полі зменшується.

Таким чином, в електронних напівпровідниках термо-ЕРС зростає, якщо час релаксації зменшується зі збільшенням енергії електрона (розсіяння на *акустичних фононах*), і зменшується, якщо час релаксації зростає із збільшенням енергії електрона (розсіяння на *іонізованих атомах* домішки). Характер зміни величини термо-ЕРС в залежності від механізму розсіювання для діркових напівпровідників такий же, як і для електронних.

Поперечний градієнт температури $\nabla_\perp T$ виникає в магнітному полі в провіднику, в якому існує тепловий потік (ефект Рігі-Ледюка). Величина вторинного градієнта температур пропорційна як магнітному полю, так і поздовжньому ($\nabla_\parallel T$ – «основному») температурному градієнту:

$$\nabla_\perp T = A_{\parallel п} \cdot B \cdot \nabla_\parallel T$$

де $A_{\parallel п}$ – кінетичний коефіцієнт поперечного ефекту.

У деякому сенсі цей ефект є *тепловим аналогом ефекту Холла*, причому роль зовнішнього електричного поля E грає тепловий потік у цьому ж напрямку $\nabla_\parallel T$, а замість поперечного електричного холлівського поля виникає поперечний градієнт температур $\nabla_\perp T$. Цей ефект, як і інші термомагнітні явища, обумовлений тим, що траєкторії носіїв заряду в магнітному полі викривляються під дією сили Лоренца. Носії заряду під час дифузії переносять з собою теплоту. У відсутності магнітного поля потік теплоти спрямований від гарячого кінця зразка до холодного. Під час включення магнітного поля потік дифузії відхиляється силою Лоренца на деякий кут, тому й виникає поперечний градієнт температури.

Механізм виникнення теплового поперечного ефекту, як і в поперечного електричного ефекту, пов’язаний також з тим, що швидкі («гарячі») носії заряду під дією магнітного поля відхиляються в один бік, а повільні («холодні»)

носії – в протилежний бік. Отже, одна грань зразка нагрівається, а протилежна їй грань – охолоджується.

Тепловий поперечний ефект для діркових напівпровідників позитивний, а для електронних – негативний.

Поздовжній градієнт температури $\nabla_{\|}T$ виникає в магнітному полі у напрямку вже існуючого градієнта температур. Цей ефект (Маджі-Рігі-Ледюка) полягає у зміні електронної теплопровідності $\Delta\xi$ внаслідок того, що ефективна довжина вільного пробігу носіїв заряду вздовж теплового потоку зменшується через закручування траєкторій руху носіїв та зміни їх швидкостей в напрямку градієнта температур.

Зі зміною внеску в тепловий потік «гарячих» і «холодних» носіїв заряду змінюється і різниця температур вздовж напрямку теплового потоку. Таким чином, з'являється додатковий (до вже існуючого) градієнт температур.

Поздовжній ефект прийнято описувати як зміну теплопровідності ξ, зумовленої перенесенням теплоти електронами:

$$\Delta\xi/\xi = [\xi\,(0) - \xi(B)]/\,\xi(0)$$

Теоретичні розрахунки показують, що зміна теплопровідності квадратично залежить від магнітного поля і пропорційна існуючому без магнітного поля градієнту температур:

$$\Delta\xi = A_{\text{M}} \cdot B^2 \cdot \nabla T,$$

де A_{M} – кінетичний коефіцієнт додаткового поздовжнього градієнту температури. У напівпровідниках значення поздовжнього ефекту набагато більше, ніж у металах. Вимірювання зміни теплопровідності дозволяє *виділити електронну частину теплопровідності від фононної.*

З опису гальваномагнітних явищ випливає, що ці ефекти дуже чутливі до взаємодії носіїв заряду з дефектами решітки, і тому їх використовують для дослідження механізму розсіяння носіїв заряду в напівпровідниках. Кінетичні коефіцієнти термомагнітних ефектів можна виразити через комбінацію відповідних магнітоелектричних коефіцієнтів, які, однак, тепер будуть залежати від значення індукції магнітного поля B.

Дослідження термомагнітних явищ у напівпровідниках використовують для визначення типу провідності, рухливості носіїв заряду, або для встановлення механізму розсіювання носіїв. Для магнітних провідників, натепер, такі дослідження проводять з метою уточнення точок Нееля та Кюрі. Всі пояснення зміни теплопровідності під впливом магнітного поля

здійснюються на основі розгляду потоку електронів та відхилення цього потоку силою Лоренца.

Магнітооптичні ефекти. Під час дослідження магнітооптичних ефектів зазвичай використовуються досить сильні магнітні поля. Ці ефекти розглядаються за умови, коли перпендикулярно до поверхні твердого тіла падає паралельний монохроматичний світловий потік, який частково відбивається, частково поглинається, частково проходить через речовину обмежених розмірів без поглинання.

Світло, що поглинається у напівпровіднику, призводить до різних фотогальванічних процесів, (внутрішній фотоефект, ефект Дембера і інші ефекти, розглянуті раніше у розділі 8.4). Магнітне поле, прикладене під час опромінювання напівпровідника, призводить до багатьох інших ефектів, рис. 8.35.

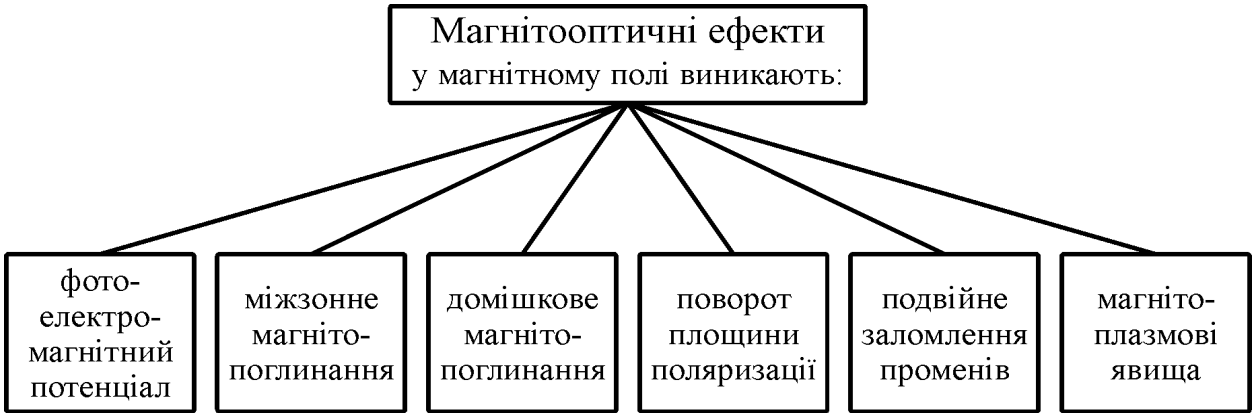


Рис. 8.35. Основні магнітооптичні ефекти у напівпровідниках

Фотоелектромагнітний ефект (Кікоіна-Носкова) обумовлений біполярної дифузією з освітленої поверхні напівпровідника. Під час освітлення напівпровідника, вміщеного у магнітне полі, що спрямоване перпендикулярно поширенню світла в кристалі, виникає ЕРС, як і при ефекті Дембера.

Дифузійні потоки генерованих світлом надлишкових електронів і дірок, що рухаються від поверхні вглиб напівпровідника внаслідок градієнта надлишкової концентрації, повертаються магнітним полем до *протилежних граней* зразка, що паралельні напрямкам поширення світла і магнітного поля.

Фотоелектромагнітний ефект виглядає аналогічним ефекту Холла, однак в ефекті Холла магнітне поле повертає *дрейфові потоки* носіїв заряду, що задаються зовнішнім електричним полем. Відмінність фотоелектромагнітного ефекту полягає в тому, що в ефекті Холла електрони і дірки (які *дрейфують у різні сторони*) повертаються магнітним полем до *однієї грані* зразка, а в разі

фотоелектромагнітного ефекту *дифузійні потоки* електронів і дірок направлені в один бік, так що магнітне полі розгортає їх до *різних граней* зразка. Виникає ситуація, коли електронно–діркові пари розділяються не лише за рахунок різних дифузійних швидкостей, а й протилежно направленими магнітними силами.

Якщо магнітне поле H напрямлено вздовж осі z (рис. 8.36), а світловий пучок і дифузійний потік – вздовж осі y, то магнітне поле відхиляє електрони і дірки у різні боки, викликаючи у напрямку x просторове розділення зарядів. Якщо кінці зразка замкнуті, то в ланцюгу виникає струм j_x, якщо ж кінці зразка розімкнуті, то фото-ЕРС.

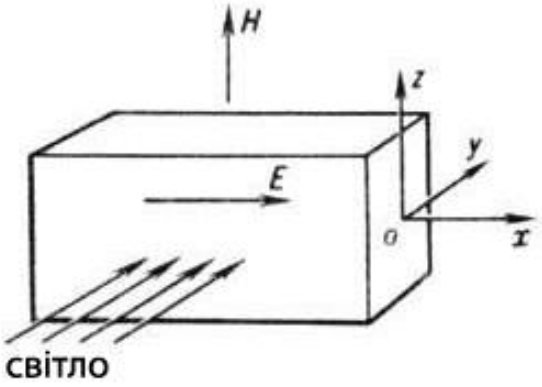


Рис. 8.36. Ілюстрація фотоелектромагнітного ефекту

На відміну від ефекту Дембера, фотоелектромагнітний ефект не зумовлений обов’язковою різницею мобільностей електронів і дірок, тому що він для електронів і дірок є ефектом сумарним, а не різницевим. Фотоелектромагнітний ефект може спостерігатися як у разі власного, так і у разі домішкового поглинання світла. Фотомагнітна напруга прямо пропорційна магнітній індукції та світловому потоку і обернено пропорційна концентрації рівноважних носіїв заряду. Фотоелектромагнітний ефект спостерігається за будь-якого співвідношення мобільностей електронів і дірок, чим суттєво відрізняється від ефекту Дембера. За рівності інших умов, фотомагнітна напруга більша у слабо легованих і власних напівпровідниках.

Досліджуючи спектральні характеристики фотоелектромагнітного ефекту, можна отримати інформацію про *параметри зонної структури* і *домішкових станів* у напівпровіднику. Фотоелектромагнітний ефект визначається, по-перше, часом життя носіїв заряду, і по-друге швидкістю поверхневої рекомбінації. Тому цей ефект може бути використаний для

визначення цих параметрів напівпровідника, навіть у випадку малих часів життя носіїв заряду.

Більшість з перерахованих на рис. 8.35 фотомагнітних ефектів зумовлені квантуванням рівнів енергії електронів і дірок у сильному магнітному полі. У випадку квантування енергетичний спектр електронів у напівпровіднику вже не можна вважати квазінеперервним. Це явище має відношення до циклотронного резонансу в напівпровідниках. У кристалі можна створити умови, аналогічні умовам у циклотроні. Якщо помістити кристал у постійне магнітне поле і опромінювати його високочастотним електромагнітним випромінюванням, частота якого дорівнює циклотронній частоті, то буде спостерігатися резонанс у поглинанні енергії електромагнітного випромінювання.

За частотою такого резонансного поглинання можна встановити циклотронну частоту $\omega_ц = eB/m^*$, за якою можна обчислити ефективну масу носіїв заряду m^*. Слід зауважити, що маса, обчислена за значенням *циклотронної частоти*, збігається з *ефективною масою* носіїв заряду тільки у разі сферичних поверхонь постійної енергії. Якщо ж поверхня постійної енергії – еліпсоїд і компоненти тензора ефективної маси по головних осях еліпсоїда дорівнюють m^*_{xx}, m^*_{yy} і m^*_{zz}, то обчислена за циклотронною частотою ефективна маса $m^*_ц$ називається *циклотронною ефективною масою*, яка залежить від кута між напрямком магнітного поля і осями еліпсоїда постійної енергії.

За значеннями $m^*_ц$, визначеним для різних орієнтацій магнітної індукції до кристалографічних осей, можна обчислити компоненти тензора ефективної маси носіїв і знайти форму та орієнтацію поверхні постійної енергії. Отже, можна отримати дуже важливу інформацію про форму закону дисперсії в дозволених зонах енергії. З розв'язку рівняння Шредінгера випливає, що рух електронів у площині, перпендикулярній магнітному полю, є квантованим. Відповідні рівні енергії називаються ***рівнями Ландау***. Відстань між рівнями Ландау з квантовимі числами n і $n + 1$ буде відповідати енергії:

$$\Delta\varepsilon = \hbar\omega_ц = \hbar eB/m^*.$$

Таким чином, у *сильних* магнітних полях електрони у зоні провідності і дірки у валентній зоні вже не будуть мати квазінеперервний спектр. Цей спектр у дозволених зонах у магнітному полі перетворюється на *дискретні рівні Ландау*, відстань між якими визначається величиною магнітної індукції B та значенням ефективної маси носіїв заряду m^*.

Саме квантування енергії в магнітному полі призводить до цілої низки резонансних і магнітоосціляційних явищ, основні з яких перераховані на рис. 8.35. Ефекти квантування спектру можна помітити експериментально, якщо виконуються умови

$$\hbar\omega_{ц} > k_B T,$$

тобто за досить низьких температур і досить сильних магнітних полів.

Підставляючи значення констант, з цієї формули з урахуванням $\omega_{ц} = eB/m^*$ можна отримати значення магнітної індукції:

$$B(\text{Гс}) = (m^*/m)10^4 T(\text{К})$$

За температури рідкого гелію ефекти квантування у магнітному полі можуть бути виявлені у полях з індукцією $B > 40$ кГс, якщо $m^* \approx m$. За умови $m^* = 0{,}1m$ квантування можливо вже у магнітному полі $B > 4$ кГс. Звідси ясно, що дослідження магнітоосциляційних і резонансних ефектів можливе лише в умовах низьких температур і з застосуванням сильних магнітних полів.

Для підрахунку концентрацій носіїв заряду в квантованої магнітним полем дозволеній зоні потрібне знання функції густини станів у магнітному полі, тобто числа станів, що припадають на одиничний інтервал зміни енергії. Закон дисперсії в магнітному полі зображений на рис. 8.37.

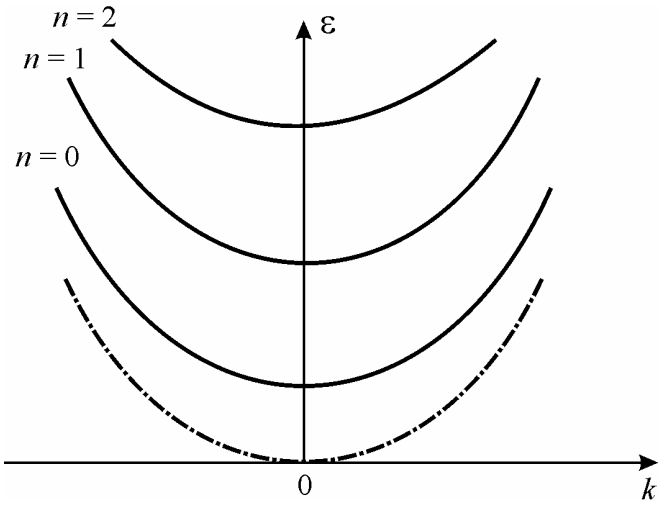


Рис. 8.37. Закон дисперсії для електрона в сильному магнітному полі, штрих-пунктирною кривою показано закон дисперсії за відсутності магнітного поля

Цей закон дисперсії являє собою систему парабол. Гілка закону дисперсії з квантовим числом $n = 0$ піднята над початком координат (відповідним дну зони провідності за відсутності магнітного поля) на енергію $\hbar\omega_{ц}/2$. На рис. 8.38 показані окремі випадки для $n = 1$ і $n = 2$.

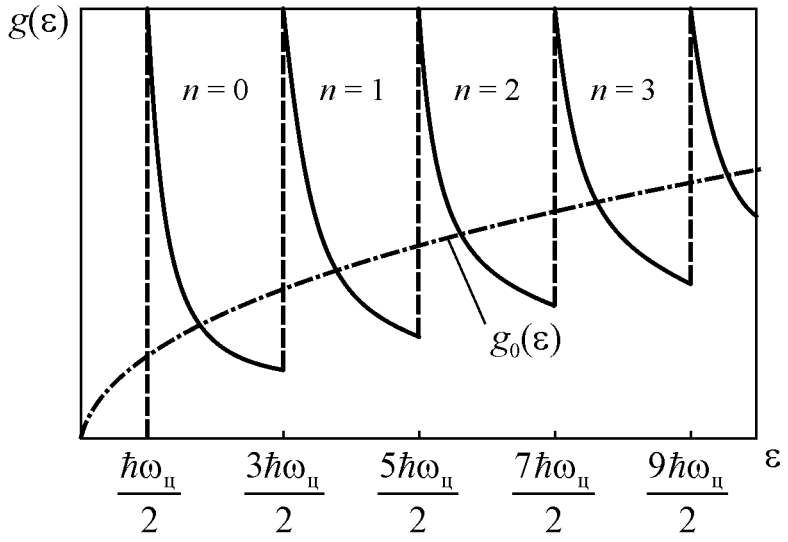


Рис. 8.38. Функція густини станів у сильному магнітному полі; штрих-пунктирною кривою показано функцію густини станів за відсутності магнітного поля

Функція густини станів (рис. 8.38) має вигляд суми гіпербол – відповідно кожній з парабол закону дисперсії. Поблизу значення енергії, що відповідає рівню Ландау за значенням $k = 0$, густина станів перетворюється на нескінченність, тобто функція носить δ-подібний характер. Можна показати, що число станів у будь-якому скінченому інтервалі енергії скінчене.

Важлива особливість зонної структури напівпровідника у магнітному полі – зміщення екстремумів зон. Дно зони провідності піднімається на $\hbar\omega_ц/2 = e\hbar B/(2m^*_n)$, а дно валентної зони опускається на $\hbar\omega_ц/2 = e\hbar B/(2m^*_p)$.

Квантування станів у магнітному полі призводить до цілого ряду *магнітооптичних ефектів* завдяки можливостям реалізації *міжзонних*, *домішкових* і *внутрішньозонних* оптичних переходів. Далі перелічені найважливіші з магнітооптичних ефектів з їх короткою характеристикою.

Міжзонне магнітопоглинання відбувається через осциляції власного поглинання світла в магнітному полі. Цей ефект зумовлений переходами між рівнями Ландау валентної зони і зони провідності.

У разі зміни частоти світла коефіцієнт поглинання при прямих переходах осцилює, якщо енергія фотона більша, ніж енергія забороненої зони. Максимуми у спектрі поглинання відповідають переходам між рівнями Ландау різних зон з правилом відбору $\Delta n = 0$. Такі осциляції спостерігалися у германії, антимоніді індію та інших напівпровідниках. Якщо побудувати залежність положення піків осциляції від величини магнітної індукції, то, екстраполюючи до значення $B = 0$, можна знайти ширину забороненої зони. Це один з

найточніших методів її визначення. З нахилу прямих $\hbar\omega(B)$ можна визначити приведену ефективну масу носіїв заряду:

$$(m^*_r)^{-1} = (m^*_n)^{-1} + (m^*_p)^{-1}$$

і знаючи одну з мас m^*_n або m^*_n , знайти іншу.

Якщо переходи непрямі, то у спектрі міжзонного магнітопоглинання спостерігається ряд сходинок (які зі зростанням температури розмиваються). Непряме поглинання йде за участю фононів, і правило відбору $\Delta n = 0$ вже не буде обов'язковим.

Домішкове магнітопоглинання відбувається під час оптичних переходів електронів і дірок з основного стану в збуджений стан (ефект Зеємана на домішкових рівнях), а також під час переходів між домішковими станами та рівнями Ландау в дозволених зонах.

Спектр магнітопоглинання має осциляції – такі, як під час міжзонних переходів, рис. 8.39. По відстані між піками осциляцій у спектрі домішкового магнітопоглинання можна визначити ефективну масу в носіїв заряду у дозволеній зоні, з якою пов'язані ці переходи, тоді як міжзонне магнітопоглинання дає тільки приведену ефективну масу.

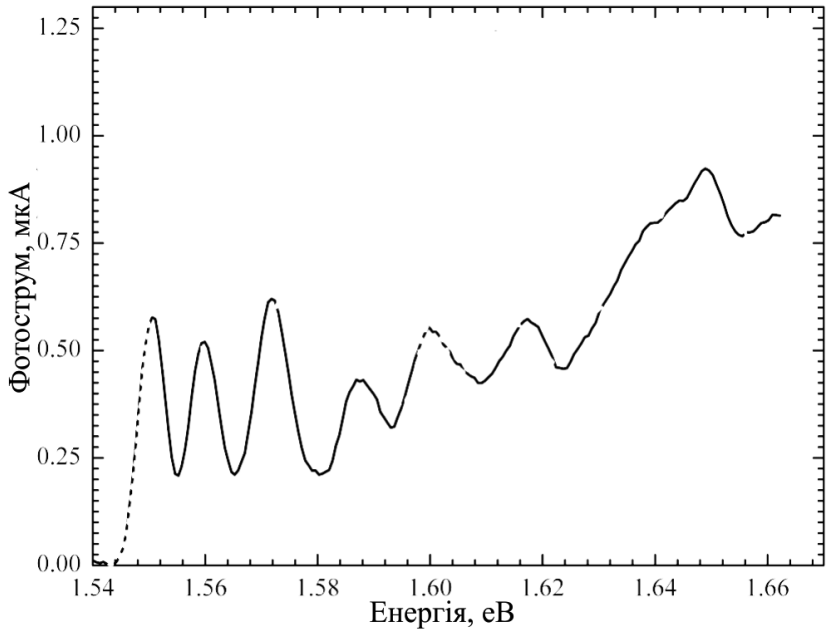


Рис.8.39. Спектр магнітопоглинання для структури GaAs/AlGaAs в перпендикулярних до електричного (10^3…10^4 В/см) та магнітного (8 Тл) полях за температури рідкого гелію

Поворот площини поляризації світла (ефект Фарадея) на вільних носіях заряду та міжзонний ефект Фарадея визначаються різницею оптичних шляхів двох кругових електромагнітних хвиль протилежної поляризації.

Цей ефект спостерігається у разі проходження плоскополяризованої світлової хвилі через кристал, вміщений у постійне магнітне поле, що паралельне напрямку поширення хвилі. У результаті площина поляризації світла після проходження крізь кристал повертається на деякий кут φ, що залежить від віддалення від циклотронної частоти та товщини кристала. Поблизу циклотронної частоти кут φ змінює знак на протилежний. Коли частоти великі ($\omega >> \omega_ц$), то кут φ обернено пропорційний квадрату частоти і прямо пропорційний магнітному полю: $\varphi = B/(\omega^2 m^{*2})$. Експериментально отримана залежність $\varphi(B)$ або $\varphi(\omega)$ дозволяє знайти ефективну масу носіїв заряду.

Нещодавно був зареєстрований ефект Фарадея у одношаровому та багатошаровому графені. Передбачалося, що кут обертання складе близько 0,01 радіана, але на ділі він виявився рівним 0,1 радіана (приблизно 6˚). За величиною кута в перерахунку на один шар атомів графен випередив усіх своїх напівпровідникових «суперників».

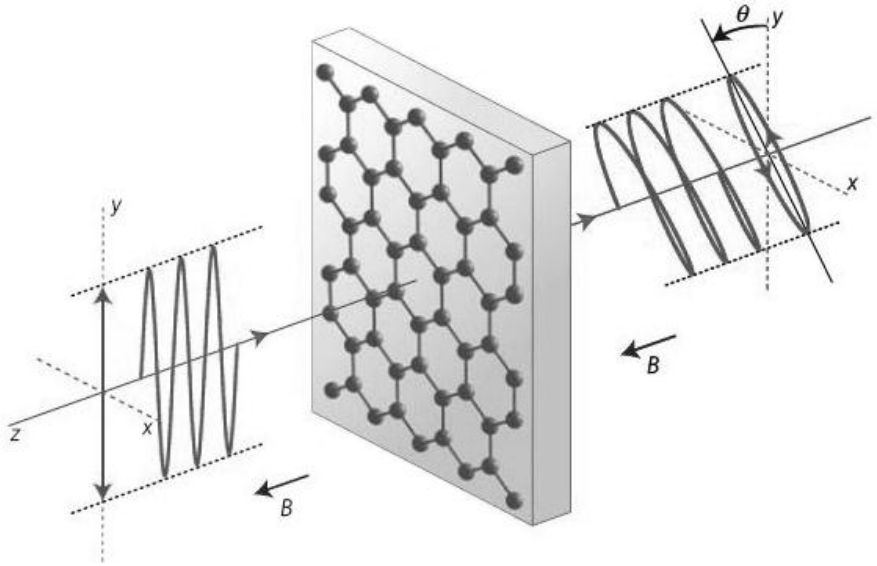


Рис. 8.40. Ефект Фарадея у графені

Ефект Фарадея і споріднений йому магнітооптичний ефект Керра знаходять застосування в оптичному зв'язку, пристроях зберігання інформації, обчислювальних системах. Виявлені властивості графену дають можливість створювати унікальні пристрої. На практиці, втім, потрібні досить великі кути обертання площини поляризації (45˚), для реалізації яких потрібно близько 10 шарів графену. Крім того, цей матеріал поглинає інфрачервоне

випромінювання, що призводить до помітного ослаблення сигналу в готових пристроях – наприклад, в оптичних діодах.

Подвійне променезаломлення, що виникає у магнітному полі (ефект Фойгта), можна вважати ефектом, спорідненим ефекту Фарадея на вільних носіях. Цей ефект виникає в умовах, коли магнітне поле перпендикулярне до напрямку поширення світла.

Після проходження через напівпровідник, вміщений у магнітне поле, лінійно поляризоване світло виявляється еліптично поляризованим. За цих умов між складовими електричного вектора $E_{||}$ і $E_{\perp}$ з'являється зсув фаз θ, який можна обчислити. Зіставляючи кут φ (поворот площини поляризації в ефекті Фарадея) і кут θ (в ефекті Фойгта), можна знайти співвідношення $\varphi/\theta = \omega_ц/m^*$. Таким чином, з дослідження ефектів Фарадея і Фойгта можна безпосередньо визначити ефективну масу носіїв заряду.

Ефекти Фарадея і Фойгта можуть спостерігатися не тільки у разі внутрішньозонних переходів, але й під час міжзонних переходів. Інтерпретація експериментальних результатів у цьому випадку трохи складніша, ніж для внутрішньозонних переходів вільних носіїв заряду. Як і в міжзонному магнітопоглинанні, для міжзонного ефекту Фарадея спостерігаються осциляції у залежності від енергії фотонів при постійному магнітному полі. Спектр магнітопоглинання для непрямих переходів – ступінчастий, а у разі ефекту Фарадея осциляції виглядають як черга максимумів, що дає перевагу в точності вимірювань.

Магнітоплазмові явища – спостерігаються в кристалі, вміщеному у постійне магнітне поле, коли виникає взаємодія світла з кристалом на частоті, близькій до плазмової частоти. Проявлення цього класу явищ різні – залежно від методики спостереження.

Основні експериментальні методики полягають у спостереженні *відбиття світла* поблизу плазмової частоти від кристала, поміщеного у магнітне поле, й у спостереженні *обертання площини поляризації* світла.

Досліджуючи спектри плазмового відбиття без магнітного поля можна отримати за певним значенням плазмової частоти $\omega_{пл}$, знаючи діелектричну проникність і відношення концентрації до ефективної маси n/m^*. Помилка у визначенні ефективної маси m^* у цьому випадку в значній мірі залежить не від точності вимірювання плазмового резонансу, а від точності холлівських вимірювань для визначення величини концентрації носіїв n і від точності значення діелектричної проникності. Якщо вимірювати плазмове відбиття у

постійному магнітному полі, то можна визначити ефективну масу безпосередньо за зсувом плазмового мінімуму, не знаючи значення концентрації носіїв заряду.

Метод магнітоплазмового резонансу може бути використаний як безконтактний експрес-метод для визначення концентрації і рухливості електронів у тонкоплівкових зразках і мезоструктурах на високоомних підкладках.

Магнітоплазмові ефекти в напівпровідниках зазвичай досліджують експериментально в інфрачервоній області спектра, де $\omega\tau >> 1$. Частота плазмового резонансу $\omega^2_p = ne^2(m^*\varepsilon_0\varepsilon_r)^{-1}$ визначається концентрацією електронів n і не залежить від розмірів зразка. Виміряні частотні залежності магнітоплазменного відбиття світла у присутності магнітного поля, що перпендикулярне площині зразка, дозволяють також визначити значення ефективної маси електрона m^* та час релаксації по імпульсу τ .

В експериментах на надвисоких частотах (НВЧ) можна спостерігати розмірні резонанси (*геліконы*), які виникають в умовах, коли товщина зразка дорівнює *цілому числу півхвиль*. Вимірювання довжини хвилі в зразку при резонансі дозволяє визначити концентрацію носіїв. Товщина зразка при цьому значно більша, ніж глибина скін-шару при нульовому магнітному полі.

Схрещені електричне і магнітне поля: оптичні явища. У цих умовах можна спостерігати осциляції поглинання світла для міжзонних переходів. У випадку прямих дозволених переходів максимуми осциляції звичайного оптичного поглинання у магнітному полі при накладенні перпендикулярного електричного поля зміщуються у бік менших енергій.

Спостерігаючи осциляції магнітопоглинання в схрещених полях, можна знайти суму $(m^*_n + m^*_p)$, а спостерігаючи осциляції тільки в магнітному полі, можна знайти приведену ефективну масу m^*_r. Таким чином, спільне дослідження цих ефектів дозволяє безпосередньо визначити m^*_n і m^*_p. Зауважимо, що такі експерименти слід проводити в умовах не надто сильних магнітних полів.

Осциляції різних електрофізичних властивостей за своєю фізичною природою примикають до класу магнітооптичних явищ у сильних магнітних полях, тому ці ефекти викликані квантуванням станів носіїв заряду в зонах завдяки сильному магнітному полю:

- осциляції *магнітної сприйнятливості* (осциляції де Гааза - Ван-Альфена;

- осциляції *проходження світла* у вироджених кристалах (осциляції Шубнікова - де Гааза);
- осциляції *поглинання ультразвуку* в кристалах, поміщених у магнітне поле;
- осциляції *термо-ЕРС* у магнітному полі.

Осциляції *магнітної сприйнятливості* та *термо-ЕРС* зумовлені зміною термодинамічного потенціалу в магнітному полі. Осциляції світлопропускання під час зміни магнітного поля спостерігаються у вироджених напівпровідниках і зумовлені різкою зміною густини станів електронів у дозволених зонах при проходженні квантового рівня Ландау через рівень Фермі. Спостереження осциляцій дозволяють отримувати інформацію про динамічні властивості носіїв заряду в околі рівня Фермі, тобто відновлювати форму поверхні Фермі металів і вироджених напівпровідників.

8.7. Узагальнення – напівпровідники

1. Напівпровідники – матеріали, які за своєю питомої провідності займають проміжне місце між провідниками і діелектриками і відрізняються від провідників сильною залежністю питомої провідності від концентрації домішок, температури і впливу різних видів випромінювання. Основною властивістю цих матеріалів є *збільшення* електричної провідності з ростом температури. Поблизу абсолютного нуля температури напівпровідники мають властивості діелектриків.

2. Напівпровідниками вважаються кристали, ширина забороненої зони яких складає порядку декількох електрон-вольт. Наприклад, алмаз можна віднести до широкозонного напівпровідника, а арсенід індію – до вузькозонного. До числа напівпровідників відносяться багато хімічних *елементів* (германій, кремній, селен, телур, миш'як та інші), величезна кількість сплавів і хімічних *сполук* (арсенід галію та ін.). Майже всі неорганічні речовини навколишнього нас світу – напівпровідники. Найпоширенішим у природі напівпровідником є кремній, що становить майже 30% земної кори.

3. Напівпровідники характеризуються як властивостями провідників, так і властивостями діелектриків. В напівпровідникових кристалах атоми встановлюють коваленті зв'язки (тобто, один електрон в кристалі кремнію, як і алмазу, пов'язаний двома атомами), електронам необхідний певний рівень внутрішньої енергії для вивільнення з атома, чим і характеризується відмінність між напівпровідниками і діелектриками. Ця енергія з'являється в них при підвищенні температури (наприклад, при кімнатній температурі рівень енергії теплового руху атомів дорівнює 0,026 еВ), і окремі атоми отримують енергію для відриву електрона від атома.

4. Аналіз рівняння Шредінгера для електрона в кристалі (теорема Блоха) показує, що хвильова функція в цьому випадку залежить від деякого вектора k, модуль якого має розмірність оберненої довжини, і тому вводиться в розгляд квазіімпульс. Це поняття виявляється дуже корисним для розглядання багатьох завдань електронної теорії твердих тіл.

5. У кристалічних напівпровідниках атомна просторова структура має далекий порядок, тобто положення окремих атомів або групи атомів періодично повторюється у межах об’єму кристала. Відповідно і потенціальне поле періодично відтворює своє значення на відстані, кратній періоду структури. Компактний запис цього положення має такий вигляд: $U(r) = U(r + na)$, де a –

період структури, n – ціле число. Для найпростішого випадку – ланцюжка однакових атомів – період a співпадає з відстанню між атомами.

6. Хвильові функції вільних електронів «відчувають на собі» періодичність потенціального поля – вони стають плоскими хвилями, амплітуда яких модульована з періодом потенціалу (так звані хвилі Блоха). Мінімальна можлива довжина електронної хвилі становить $2a$, максимальна – $2L$, де L – лінійна довжина ланцюжка атомів. Таким чином, довжина електронних хвиль лежить у межах: $2a \le \lambda \le 2L$.

7. Довжина електронних хвиль у кристалі *дискретна*, тобто може змінюватися лише кратно $2a$. Дискретність хвиль означає, що і хвильовий вектор $k = 2\pi/\lambda$ і імпульс $p = \hbar k = = h/\lambda$ також дискретні. Основний діапазон значень хвильового вектора: $-\pi/a \le k \le +\pi/a$. Знаки «–» та «+» враховують те, що можуть існувати дві однакові хвилі, які рухаються зустрічно. Якщо розширювати основний діапазон шляхом додавання зліва і справа відрізки π/a, то нові значення k не виникають, оскільки всі вони вже враховані в основному діапазоні. У зв'язку з цим основний діапазон значень хвильового вектора $-\pi/a \le k \le +\pi/a$ отримав назву *зведена зона* хвильових векторів.

8. У тривимірному просторі зведена зона займає певний об'єм, але, на відміну реального фізичного простору, простір хвильових векторів і імпульсів має розмірність оберненої довжини. Такий простір називається *обернена* решітка. Геометрична конфігурація зведеної зони і всієї оберненої решітки однозначно визначається структурою прямої решітки, в якій визначено просторове положення атомів даного напівпровідника. Число значень хвильового вектора у межах зведеної зони визначається числом атомів N і їх валентністю, тобто кожний валентний стан кожного атома вносить одне дозволене значення хвильового вектора. Для напівпровідників IV групи (Ge, Si) це число становить $4N$ і дорівнює $\approx 10^{22}$ см$^{-3}$.

9. Енергія електронів у дозволених зонах – однозначна функція їх хвильових векторів і імпульсів. Якщо врахувати дискретність хвильових векторів, імпульсів і величезну кількість дозволених станів, то можна стверджувати, що енергія електронів – однозначна, квазинеперервна функція хвильових векторів і імпульсів. Електронний енергетичний спектр кристалів, тобто розподіл електронів за енергіями в дозволених зонах, зазвичай описують у просторі імпульсів – в оберненій решітці. Закон дисперсії $E(\boldsymbol{p})$ для вільних

електронів у дозволених енергетичних зонах кристалу відрізняється від залежності $E(\boldsymbol{p})$ для електронів, що рухаються у вакуумі.

10. Інертні властивості електрона характеризуються величиною його маси, але визначення сили прискорення електрону у періодичному кристалі – досить складне завдання, тому різницю прискорень, як наслідок впливу внутрішніх сил, наближено компенсують заміною дійсної маси m на *ефективну масу* m^* (ефективна маса – це інертна маса електрона, який рухається у потенціальному полі кристалу).

11. З підвищенням температури напівпровідника число вільних електронів і дірок збільшується, і тому в напівпровіднику, який не містить домішок, питомий опір зменшується. Умовно прийнято вважати напівпровідниками елементи з енергією зв'язку електронів меншою ніж 2…3 еВ. Електронно-дірковий механізм провідності виявляється у власних (тобто без домішок) напівпровідників. Він називається власної електричної провідністю напівпровідників.

12. Дірка з'являється як вільне місце в електронній оболонці атома у час розриву зв'язку між електроном і ядром, що обумовлює перехід електрона з іншого атома на атом з вільним місцем. На атом, звідки перейшов електрон, переходить інший електрон з іншого атома і т. д. (завдяки ковалентних зв'язків атомів). Таким чином, відбувається переміщення *позитивного заряду* без переміщення самого атома. Цей умовний позитивний заряд називають діркою. Зазвичай рухливість дірок в напівпровіднику нижче рухливості електронів.

13. Деякої домішки в напівпровідниках (*донори*) здатні легко віддавати електрони, а інші домішки (*акцептори*) – захоплювати електрони в атомів напівпровідника. Введення таких домішок, навіть у незначній кількості, здатне у величезному ступені збільшувати число вільних носіїв і, отже, підвищувати провідність напівпровідника. Характер домішки може змінюватися в залежності від того, який атом кристалічної решітки вона заміщує і в яку кристалографічну площину вона вбудовується.

14. Під впливом теплових коливань у напівпровіднику безупинно генеруються вільні носії заряду – електрони провідності і дірки. Також безупинно електрони і дірки рекомбінують. Під дією цих двох процесів – генерації і рекомбінації – у напівпровіднику за даній температурі існує визначена *рівноважна концентрація* вільних носіїв заряду. Значення рівноважної концентрації електронів і дірок у даному напівпровіднику

залежить від температури, а також від типу і концентрації введеної домішки.

15. Різні зовнішні впливи, наприклад, освітлення, за рахунок фотоефекта можуть збільшити рівень концентрації електронів і дірок щодо рівноважного значення. Однак при усуненні зовнішнього впливу (світла, радіоактивного опромінення й ін.) концентрація надлишкових (нерівновагих) носіїв заряду швидко зменшується, прагнучи до рівноважного значення (обумовленому тепловою генерацією і рекомбінацією). Швидкість рекомбінації надлишкових носіїв характеризується *часом життя носіїв заряду* τ. Значенням τ можна керувати технологічно: цей час у тисячі разів зменшується за умови введення у напівпровідник спеціальних домішок, що обумовлюють виникнення *глибоких рівнів* у забороненій зоні. Але ці глибокі рівні збільшують не тільки швидкість рекомбінації, але і швидкість генерації носіїв заряду.

16. Вільні носії заряду знаходяться у стані безладного хаотичного руху, що відбувається з великою швидкістю. При звичайних умовах середня швидкість такого хаотичного руху дорівнює $10^5 \ldots 10^6$ м/с. Під дією електричного поля на цей хаотичний рух накладається *спрямований дрейф* носіїв в електричному полі. Середня швидкість дрейфу в слабких полях пропорційна напруженості електричного поля (закон Ома). У сильному полі дрейфова швидкість носіїв насичується – ця швидкість не може перевершити швидкості теплового руху.

17. Якщо концентрація вільних носіїв розподілена в напівпровіднику неоднорідна, виникає *дифузія* – потік носіїв заряду з області з більшої концентрації в область з меншою концентрацією.

18. Поблизу границі, що розділяє кристал і навколишнє середовище, існують сили, що перешкоджають електронам залишати кристал і вилітати назовні. Енергія, необхідна для того, щоб електрон міг перебороти дію цих сил (*робота виходу*), складає декілька електрон-вольт. У напівпровідниках величина роботи виходу залежить від типу провідності і рівня легування напівпровідника. Крім того, вона залежить від спектра поверхневих станів, тобто від поверхневих рівнів, що завжди є присутніми на поверхні напівпровідника. Негативний заряд поверхневих рівнів збільшує роботу виходу, позитивний – зменшує.

19. Ширина енергетичних (потенціальних) бар'єрів у напівпровіднику визначається рівнем їх легування. Для низьколегованих напівпровідників вона може складати сотні тисяч атомних шарів (десятки мікрометрів), а для сильно легованих – одиниці атомних шарів (тисячні частки мікрометра). При заданій висоті бар'єра його ширина обернено пропорційна, а електричне максимальне

поле в бар'єрі прямо пропорційно концентрації легуючої домішки.

20. Між частинами напівпровідникового кристала, одна з яких легована донорною, а інша – акцепторною домішкою, виникає енергетичний (потенційний) бар'єр: *p-n перехід.* Під час відсутності зовнішньої напруги висота цього бар'єра приблизно дорівнює ширині забороненої зони напівпровідника E_g. Зовнішній електричний зсув, «плюс» якого прикладений до *n*-області переходу, а «мінус» – до *p*-області (*зворотна* напруга), збільшує висоту бар'єра. При цьому через *p-n* перехід тече вкрай малий зворотний струм. Тому діод з *p-n* переходом при оберненому зсуві являє собою дуже великий опір. При *прямому* зсуві («плюс» зовнішньої напруги прикладений до *p*-, а «мінус» – до *n*-області діода) висота бар'єра знижується. Густина прямого струму через діод різко збільшується з ростом зсуву і може досягати дуже високих значень.

21. Поглинання світла – це зменшення інтенсивності оптичного випромінювання під час його проходження крізь середовище за рахунок взаємодії з ним, в результаті чого світлова енергія переходить в інші види енергії. Коефіцієнт поглинання не залежить від інтенсивності світла, але, як правило, різний для різних довжин хвиль. Виходячи з експоненціального виду закону ослаблення інтенсивності світла зразка на глибині x можна інтерпретувати параметр α як показник поглинання фотона на одиниці товщини зразка, а величину α^{-1} – як середню *довжину вільного пробігу* фотона у зразку.

22. *Внутрішній фотоефект* зумовлений тим, що у разі освітлення поверхні напівпровідника зростає кількість вільних електронно-діркових пар. Збільшення концентрації електронів і дірок приводить до зростання провідності напівпровідникового матеріалу. *Фотовольтаічний ефект* (Дембера) – це біполярна дифузія носіїв заряду, що породжує ЕРС внаслідок різної рухливості електронів і дірок у разі власного поглинання світа.

23. Механізми поглинання світла різняться у різних спектральних інтервалах. *Власне* (або фундаментальне) поглинання пов'язане з електронними переходами між дозволеними зонами енергії. *Поглинання вільними носіями заряду* обумовлено електронними (або дірковими) переходами *всередині* відповідних дозволених зон або між підзонами дозволених зон. *Домішкове поглинання* пов'язано з електронними (або дірковими) переходами між дозволеними зонами і домішковими рівнями у забороненій зоні.

Междомішкове поглинання пояснюється електронними (або дірковими) переходами між домішковими станами у забороненій зоні. *Екситонне* поглинання, пов'язане з порушенням екситонів, дає істотний внесок безпосередньо *поблизу краю власного поглинання*, так як оцінки енергії екситонного стану є дрібними станами. В напівпровідникових кристалах також має місце поглинання світла кристалічною решіткою – *фононне* поглинання. *Плазмове* поглинання – це поглинання енергії світлової хвилі електронно-дірковою плазмою, що призводить до переходу плазми в більш високий квантовий стан.

24. Спільна дія електричного і магнітного полів у провідниках та напівпровідниках призводить до *гальваномагнітних ефектів*, за яких виникає різниця електричних потенціалів або температур, або ж змінюється електропровідність і теплопровідність.

25. *Ефект Холла* полягає у виникненні різниці потенціалів при вміщенні провідника чи напівпровідника зі струмом у схрещені електричне і магнітне поля. Цей ефект широко використовується для вимірювання магнітних полів, а також для визначення концентрації носіїв заряду як у напівпровідниках, так і у металів.

26. Провідник або напівпровідник змінюють електричний опір у магнітному полі – це *магнітоопір***,** або магніторезистивний ефект Гаусса. У напівпровідниках фізичною причиною ефекту магнітоопору є розподіл носіїв заряду за швидкостями. На основі магніторезистивного ефекту створюють датчики магнітного поля.

27. У магнітному полі спостерігаються також:

– поява градієнту температури в напрямку, перпендикулярному магнітному полю B й вектору щільності струму j – це *поперечний гальванотермомагнітний ефект,* який пояснюється різною дією холлівського поля і магнітної сили Лоренца на швидкі і повільні носії заряду;

– *поздовжний гальванотермомагнітний ефект***,** зумовлений різною дією холлівського поля і магнітної сили Лоренца на носії заряду, що рухаються з різною швидкістю.

28. *Пінч-ефект* – самостиснення електричного розряду – спостерігається у провідному середовищі і обумовлений дією власного (породжуваного самим струмом) магнітного поля. Цей ефект характерний тільки для таких

електропровідних середовищах, де рухливі носії заряду (електрони і дірки в напівпровідниках) присутні у приблизно однаковій кількості.

29. *Термомагнітні ефекти* зумовлені електронною теплопровідністю, що являє собою потік носіїв заряду, викликаний градієнтом температури. Магнітне поле викривляє траєкторії носіїв заряду, спонукаючи електричні та температурні градієнти.

30. До електричних термомагнітних ефектів можна віднести:

– поперечне електричне поле у магнітному полі виникає за наявністю температурного градієнту; цей ефект використовують для дослідження невироджених напівпровідників;

– поздовжнє електричне поле, що зумовлене тим, що магнітне поле, відхиляючи електрони, *зменшує їхню середню швидкість*, а отже, зменшує перенос енергії у цьому напрямку.

31. До теплових термомагнітних ефектів можна віднести:

– *поперечний градієнт температури* виникає у магнітному полі в провіднику, в якому існує тепловий потік; під час включення магнітного поля потік дифузії відхиляється силою Лоренца на деякий кут; даний ефект є тепловим аналогом ефекту Холла;

– *поздовжний градієнт температури* виникає у магнітному полі в напрямку вже існуючого градієнту температур тому, що ефективна довжина вільного пробігу носіїв заряду вздовж теплового потоку зменшується через закручування траєкторій руху носіїв та зміни їх швидкостей в напрямку градієнта температур.

32. Під час освітлення напівпровідника у сильному магнітному полі виникають:

– *фотоелектромагнітний ефект*, обумовлений біполярної дифузією з освітленої поверхні напівпровідника; дифузійні потоки генерованих світлом надлишкових електронів і дірок повертаються магнітним полем до *протилежних граней* зразка (аналогічно ефекту Холла);

– *міжзонне магнітопоглинання*, що відбувається через осциляції власного поглинання світла в магнітному полі (це переходи між рівнями Ландау валентної зони і зони провідності);

– *домішкове магнітопоглинання,* яке відбувається під час оптичних переходів електронів і дірок з основного стану в збуджений стан, а також під час переходів між домішковими станами та рівнями Ландау в дозволених зонах;

– *поворот площі поляризації світла* (ефект Фарадея) на вільних носіях заряду та міжзонний ефект Фарадея, що визначаються різницею оптичних шляхів двох кругових електромагнітних хвиль протилежної поляризації;

– *подвійне променезаломлення* (ефект Фойгта, споріднений ефекту Фарадея на вільних носіях заряду); з дослідження ефектів Фарадея і Фойгта можна безпосередньо визначити ефективну масу носіїв заряду;

33. У освітленому кристалі, вміщеним у постійне магнітне поле, виникає взаємодія світла з кристалом за частотою, близькою до плазмового частоті – *магнетоплазмові явища*.

34. У магнітному полі виникають також *осциляції* різних електрофізичних властивостей – осциляції *магнітної сприйнятливості,* осциляції *проходження світла,* осциляції *поглинання ультразвуку,* осциляції *термо-ЕРС.*

9. Фазові переходи

Із макроскопічного погляду *фаза* визначається як фізично і хімічно однорідний стан речовини, що має визначену сукупність властивостей. Після переходу в іншу фазу речовина залишається однорідною, але набуває інших властивостей. У хімії найбільш відомі фазові переходи – це агрегатні перетворення типу: *газ* ⇔ *рідина* ⇔ *тверде тіло*.

Для багатьох технічних застосувань твердотільних матеріалів вагоме значення мають фазові переходи (ФП), що відбуваються в деяких твердих і рідинних речовинах *без зміни їх агрегатного стану* – у межах тільки твердої або тільки рідинної фази. Ці перетворення відбуваються внаслідок електронних, дипольних, магнітних й інших взаємодій структурних елементів речовини – іонів, атомів, молекул або їхніх комплексів.

Поблизу ФП структура речовини виявляється надзвичайно піддатливою до зовнішніх впливів (теплових, електричних, магнітних або механічних), причому навіть за незначних змін *T, E, H* або *X* електричні, оптичні й інші властивості речовин помітно змінюються. Саме незвичайно високу чутливість до слабких зовнішніх впливів поблизу ФП використовують для багатьох видів приладів і пристроїв електронної техніки та приладобудування.

У разі змінення зовнішніх умов електричні властивості кристалів (електропровідність, діелектрична та магнітна проникність, оптична активність і т. ін.) зазвичай змінюються плавно. Однак поблизу ФП ці параметри можуть змінюватися різко, стрибком, іноді на кілька порядків. Це свідчить про якісну зміну властивостей кристала, тобто про те, що в ньому відбувся ФП.

Фазові переходи, зумовлені змінюванням параметрів навколишнього середовища в діелектриках, магнетиках, металах і напівпровідниках, супроводжуються істотною перебудовою їх електронної, фононної, дипольної, магнонної або інших підсистем. Таку перебудову у *кристалах* супроводжує змінення їх симетрії в околі ФП. Різноманітні ФП *у полімерах* визначаються особливостями кінетики міжмолекулярних взаємодій: виникають орієнтаційне плавлення, кристалізація, склування і т. ін. У *рідинних кристалах* ФП відповідають появі або зміні лінійного, площинного чи гвинтоподібного упорядкування анізометричних молекул.

Мікроскопічною характеристикою фази зазвичай вважають ***параметр упорядкування*** (параметр порядку) η. У кристалах це міра відхилення цієї фази від стану з вищою симетрією. Залежно від того, які мікроскопічні взаємодії приводять до ФП і які при цьому відбуваються зміни структури, параметр η

набуває різного фізичного змісту. Наприклад, у сегнетоелектриках параметр порядку відповідає ступеню упорядкування системи електричних диполів, у феромагнетиках η може описувати упорядкування в системі магнітних спінових моментів і т. ін. Параметрові порядку можна надати й ширшого змісту; наприклад, у разі ФП зі *зміною агрегатного стану* параметр η характеризує ступінь регулярності у взаємному розташуванні атомів або молекул.

9.1. Фазові переходи першого і другого роду

Незважаючи на велику різноманітність ФП у різних речовинах, можна ввести деякі загальні критерії для їх класифікації. Згідно з Еренфестом, в основу класифікації може бути покладено характер зміни в околі переходу як основних термодинамічних функцій, так і їхніх похідних.

Тип ФП визначається найменшим порядком відмінних від нуля частинних похідних від термодинамічного потенціалу Ф. Останній являє собою визначену функцію об'єму *V,* температури *T,* тиску *p,* ентропії *S* та інших макроскопічних параметрів, якими можна описати стан термодинамічної системи – речовини, яка зазнає ФП.

Класичними прикладами ***фазових переходів першого роду*** (ФП1) – це плавлення (або кристалізація), а також випаровування (або конденсація). Однак для широкого кола питань, які розглядаються у цьому навчальному посібнику, найбільш значущі ***фазові переходи другого роду*** (ФП2). Іноді ці переходи в межах одного (звичайно кристалічного) агрегатного стану можуть мати формальні ознаки переходів першого роду, залишаючись при цьому близькими за своєю природою до ФП2.

Якщо під час переходу речовини з однієї фази в іншу спостерігається різка стрибкоподібна зміна термодинамічного потенціалу Ф і ентропії *S*, тобто відбувається звільнення (або поглинання) «прихованої теплоти», то такі переходи за класифікацією Еренфеста належать до ФП1.

Порівняння температурних залежностей термодинамічного потенціалу двох фаз – фази 1 (φ_1) і фази 2 (φ_2) – показано на рис. 9.1. Із підвищенням температури ФП відбувається за температури T_1 (лінія *4 – 3 – 6 – 7 – 1*), а з охолодженням – за температури T_2 (лінія *1 – 5 – 2 – 3 – 4*). На цьому рисунку враховано також залежність потенціалу від тиску *p.* Лінія *AB* – перетин двох поверхонь – відповідає однаковим потенціалам обох фаз. Ліворуч від цієї лінії енергія менша для фази 2, а, отже, ця фаза стає більш стабільною. Праворуч від лінії *AB*, навпаки, більш стабільна (енергетично вигідніша) уже фаза 1.

За постійного тиску, як видно з рис. 9.1, нижче визначеної температури T_0 енергетично більш вигідна (більш стійка) фаза 2, а вище T_0 – фаза 1. Тому зі змінюванням «зовнішніх» параметрів T і p речовини й відбуваються ФП (оборотні фазові перетворення) типу $1 \Leftrightarrow 2$.

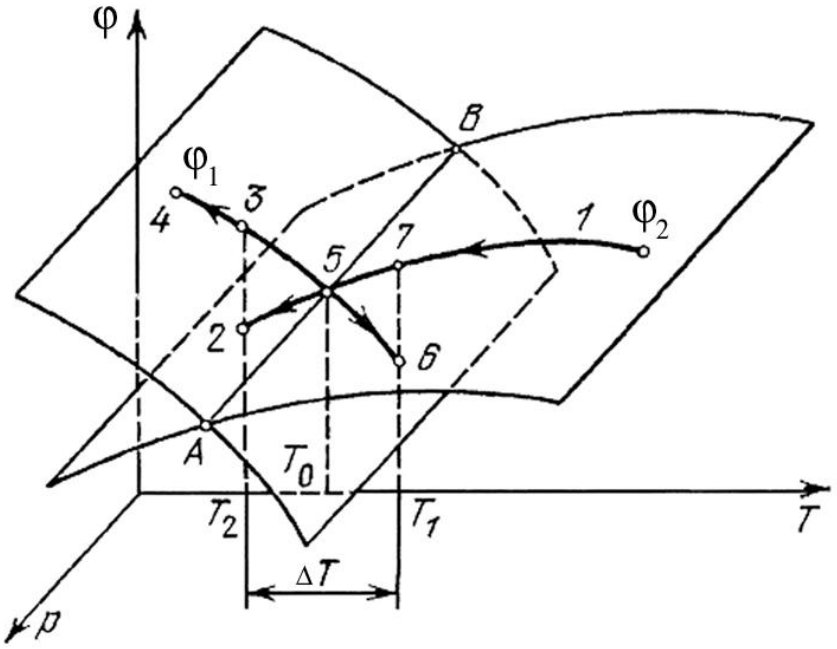


Рис. 9.1. Термодинамічні потенціали кристала, який має ФП1; ΔT – температурний гістерезис

Фазовий перехід *першого роду* (ФП1) зазвичай характеризується *температурним гістерезисом*, а саме: у процесі охолодження фаза 1 перетворюється у фазу 2 не точно за температури $T = T_0$, а за нижчої температури T_2, тобто спостерігається *переохолодження* фази 1, у той час, як під час нагрівання можливим стає *перегрівання* фази 2 і перетворення $2 \Rightarrow 1$ відбувається за температури $T_1 > T_0$. Температурний інтервал гістерезису $\Delta T = T_1 - T_2$ залежить від багатьох умов, зокрема від швидкості змінювання температури, структурної досконалості та чистоти досліджуваної речовини.

Стрибок ентропії ΔS, що характеризує зміну прихованої теплоти, і стрибок об'єму ΔV у разі зміни температури поблизу ФП1 показано на рис. 9.2, *а*. Величина цих стрибків у разі ФП1 залежить від конкретних випадків тих або інших ФП у різних речовинах. Чим менші стрибки ΔS і ΔV, тим ближче за своїм характером ФП1 стає до переходу *другого роду*, ФП2, за якого $\Delta S \to 0$ і $\Delta V \to 0$.

Внаслідок стрибків термодинамічних функцій (у випадку ФП1) *похідні* від цих термодинамічних функцій зазнають *нескінченних розривів*. Першими похідними ентропії й об'єму за змінної температури і постійного тиску є питома теплоємність C_p і термічне розширення α_p:

$$C_p = T\,(\partial S/\partial T)_p;\;\; \alpha_p = V^{-1}\,(\partial V/\partial T)_p. \qquad (9.1)$$

Експериментальні температурні залежності теплоємності $C_p(T)$ і термічного розширення $\alpha_p(T)$ (в умовах сталості тиску p) свідчать про те, що поблизу ФП1 ці параметри мають вузькі, але досить великі екстремуми.

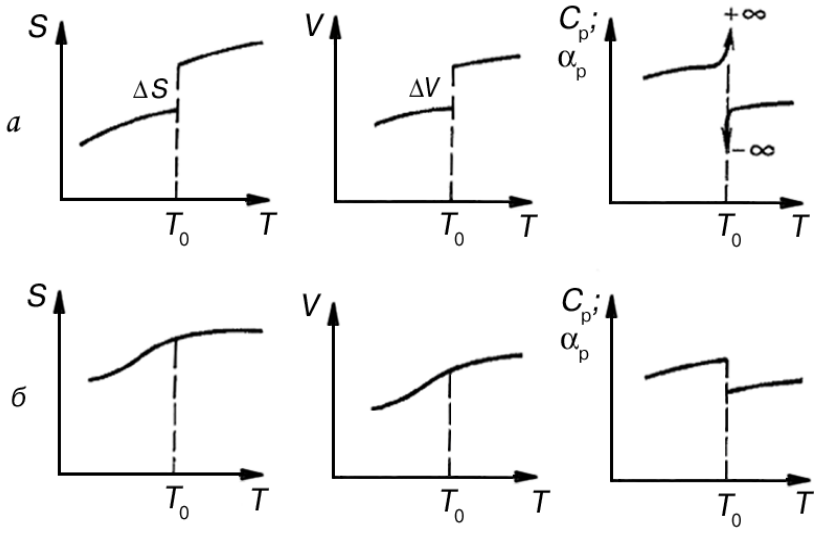


Рис. 9.2. Зміна термодинамічних параметрів речовини в околі ФП1 (*а*) і ФП2 (*б*)

Фазовий перехід ФП2 характеризує такі зміни властивостей кристала, за яких *термодинамічний потенціал, ентропія, об'єм змінюються неперервно, а їх перші похідні, зокрема C_p і α_p, зазнають скінченого стрибка* (рис. 9.2, *б*). У відповідних експериментах в околі ФП2 у критичній точці (точці переходу) дійсно спостерігаються максимуми в температурних залежностях $C_p(T)$ і $\alpha_p(T)$, однак вони не настільки великі, як у випадку ФП1.

Наведений поділ переходів на ФП1 і ФП2 підтверджено багатьма експериментами з дослідження теплових і механічних властивостей різних речовин у межах ФП1 і ФП2. Виявляється, що дуже великий стрибок ентропії, що вирізняє ФП1, реально спостерігається лише під час переходів, спричинених зміною *агрегатного стану* (кристал ⇔ рідина ⇔ газ). Якщо перетворення відбуваються усередині однієї з конденсованих фаз, тобто в межах тільки кристалічного або тільки рідинного стану речовини, ФП, що спостерігаються в експерименті, зазвичай лише наближені, але вони не адекватні наведеній вище класифікації. Домінують тут переходи другого роду, котрі, однак, можуть мати і деякі ознаки переходу першого роду.

Під час ФП2 *стрибком змінюється тільки симетрія* (зазвичай вона стає нижчою від критичної температури T_0), а термодинамічний потенціал змінюється майже неперервно (рис. 9.2, *б*). Переходи ФП2 – поступові, плавні; вони не мають температурного гістерезису й не супроводжуються стрибками

енергії або об’єму кристала (чи рідини). Однак у результаті такого переходу виникає принципово нова фізична властивість – речовина може стати сегнетоелектричною, феромагнітною, надпровідною, надтекучою і т. ін.

Як у кристалах, так і в рідинних кристалах під час дослідження ФП спостерігаються й більш складні закономірності, що відрізняються від описаних тут ідеалізованих граничних випадків ФП1 і ФП2. З цієї причини теорія Еренфеста задовільно пояснює лише деякі якісні особливості зміни властивостей речовини поблизу ФП.

Термодинамічною теорією, що дозволяє кількісно описати зміни властивостей речовини в околі ФП2 (а також в околі ФП1 з малими стрибками ентропії, близьких до ФП2), є теорія Ландау. Ця теорія стосується лише ФП зі зміною симетрії в межах одного (тільки кристалічного або тільки рідинного) стану речовини.

Згідно з ***теорією Ландау*** змінний з температурою *параметр порядку* η залежить від симетрії кристала. При цьому в одній з фаз (зазвичай – у високотемпературній фазі) система не упорядкована і $\eta = 0$. В упорядкованій фазі (звичайно, низькотемпературній) $\eta \neq 0$.

Згідно Ландау, термодинамічний потенціал системи розкладається в ряд по параметру порядку η:

$$\Phi(T,\eta) = \Phi_0(T) + A\eta + B\eta^2 + C\eta^3 + D\eta^4 + E\eta^5 + ..., \qquad (9.2)$$

де $\Phi_0(T)$ – частина вільної енергії, що не залежить від η, а коефіцієнти A, B, ... можуть залежати від температури (тиск для спрощення передбачається незмінним).

За умови термодинамічної рівноваги існування фази має бути мінімум її вільної енергії, за якого $\partial\Phi/\partial\eta = 0$. Звідси як очевидність випливає, що коефіцієнт за першого степеня η має дорівнювати нулеві: $\partial\Phi/\partial\eta = A = 0$ (усі наступні члени розкладання $\partial\Phi/\partial\eta$ дорівнюють нулеві, оскільки в неупорядкованій фазі $\eta = 0$).

Крім того, неупорядкована (високотемпературна) фаза здебільшого *центросиметрична*, унаслідок чого мінімум $\Phi(\eta)$ в околі $\eta = 0$ має бути симетричним, а розкладання $\partial^2\Phi/\partial\eta^2$ – характеризуватися парним рядом (багаточленом). Тому всі коефіцієнти біля непарних степенях η у виразі (9.2) мають бути нульовими. Це дає підставу переписати вираз для термодинамічного потенціалу у вигляді:

$$\Phi(T,\eta) = \Phi_0(T) + \frac{1}{2}\alpha\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 + \frac{1}{6}\gamma\eta^6 + ..., \qquad (9.3)$$

де α, β і γ – коефіцієнти розкладання термодинамічного потенціалу за степенями параметра порядку: $\Phi(\eta)$. Стосовно них використано нові позначення (замість *B*, *D*, ...), а коефіцієнти ½, ¼, … уведено тільки для спрощення виразів, одержуваних від диференціювання термодинамічного потенціалу.

Аналізуючи розкладання (9.3), можна зробити висновок про критичну *залежність коефіцієнта* α *від температури.* Температурна залежність β і γ не є критичною, тому в деяких випадках нею можна знехтувати.

Покажемо, що α має критичну залежність від температури.

Нехай температура фазового перетворення $T = \theta$. Тоді з умови мінімуму термодинамічного потенціалу ($\partial^2\Phi/\partial\eta^2 = 0$) випливає, що *нижче* температури θ, тобто *в упорядкованій фазі*, де $\eta \neq 0$, значення $\alpha < 0$. Так само можна показати, що *у високотемпературній* (неупорядкованої) *фазі*, де параметр порядку $\eta = 0$, величина $\alpha > 0$. Отже, α залежить від температури, причому в самій точці переходу $\alpha = 0$.

Розвинувши в ряд залежність $\alpha(T)$ за малим (в околі переходу) параметром $(T - \theta)$ і обмежившись першим членом цього ряду, маємо

$$\alpha = \alpha_0(T - \theta), \qquad (9.4)$$

де α_0 – не залежний від температури коефіцієнт.

Згідно з теорією Ландау характер ФП (ознаки ФП2 або ФП1) визначається *знаком коефіцієнта при четвертому степені параметра порядку*: η^4.

Якщо $\beta > 0$, маємо ФП2. При цьому враховувати коефіцієнт біля η^6 (і більш вищих степенів параметра порядку) не потрібно, оскільки *сталість системи вже забезпечена* умовою додатної величини параметра β. Таким чином, для термодинамічного опису ФП2 у центросиметричній неупорядкованій фазі розкладання $\Phi(T,\eta)$ за степенями параметра порядку набуває вигляду багаточлена:

$$\Phi(T,\eta) = \Phi_0(T) + (\alpha/2)\eta^2 + (\beta/4)\eta^4, \qquad (9.5)$$

де $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$ і $\beta > 0$.

Якщо $\beta < 0$, маємо ФП1, за цієї умови для сталості системи необхідно враховувати член з η^6, де $\gamma > 0$. Розкладання термодинамічного потенціалу в цьому разі має вигляд

$$\Phi(T,\eta) = \Phi_0(T) + (\alpha/2)\eta^2 + (\beta/4)\eta^4 + (\gamma/6)\eta^6, \qquad (9.6)$$

де $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$, β може змінюватися, але $\gamma > 0$, що забезпечує стабільність фаз.

Конкретний вигляд функцій (9.5) і (9.6) залежить від фізичного змісту параметра порядку.

9.2. Фізичний зміст параметра порядку

Як і інші феноменологічні параметри, параметр порядку η можна розглядати як величину макроскопічну. Важливо відзначити, що такий параметр є флуктуюючую величиною і змінюється як у просторі (від точки до точки), так і у часі. Величину η можна подати як узагальнений розгляд різних фізичних величин, що зазнають аномальних змін унаслідок ФП (намагніченості, поляризованості, деформації і т. ін.).

На зміну ступеня упорядкування істотно впливає тепловий рух у речовині. У разі зниження температури ступінь упорядкування підвищується, але процес установлення упорядкування – *релаксація* – за низької температури сповільнюється (релаксацією називають процес установлення термодинамічної рівноваги в системі). Навпаки, чим вища температура, тим швидше встановлюється той чи той ступінь упорядкування.

Упорядкування найповільніше встановлюється поблизу точки ФП – відбувається так зване *критичне уповільнення* цього процесу. Релаксація упорядкування в цій області досить повільна через зближення вільної енергії обох фаз.

Система, у якій відбувається ФП, може мати різні степені вільності. Аномально виявляє себе критичний степінь вільності, пов'язаний з параметром порядку. Інші (некритичні) степені вільності системи більш швидкі і встигають набути рівноваги за час, протягом якого ступінь критичного упорядкування майже не змінюється. Відображаючи анізотропію властивостей кристала, параметр порядку стає тензором відповідного характерові упорядкування рангу. Наприклад, у феромагнетику параметр η – це вектор спонтанного намагнічення $\boldsymbol{M}$, у сегнетоелектрику – вектор поляризації $\boldsymbol{P}$, у сегнетоеластику – компонента тензор другого рангу механічних деформацій x_{ij} і т. д. Параметр порядку може бути в найпростіших випадках також і скаляром.

Як приклад *скалярної* величини η розглядається упорядкований сплав AB. У найпростішому випадку він складається з двох компонентів: A і B, кількість атомів у яких однакова. Упорядкована фаза можливої хімічної сполуки виявляє структуру типу $ABAB\ldots$ Кожному компонентові приписується своя підрешітка. Уведемо ймовірності виявлення атомів типу A в підрешітка A, що дорівнює P_{AA}, а в підрешітка B, що дорівнює P_{AB}. Як *параметр порядку* слід вибрати величину $\eta = P_{AA} - P_{AB}$.

У складніших випадках, пов’язаних з переходами в кристалах, величини η стають багатокомпонентними (визначив ці величини і їх зв’язок з уявленнями про кристалічні групи Ліфшіц). Далі розглядаються такі зміни структури, які відбуваються під час ФП2, обмежуючись найпростішими моделями (за Б. А. Струковим). Розглянемо плоску модель двохатомного кристала (рис. 9.3, *а*). Точкова група симетрії цієї структури містить у собі такі елементи симетрії: $\bar{1}$ (центр симетрії), 4, 2, $\bar{2}$ (осі симетрії), m_1, m_2, m_3, m_4 (площини симетрії).

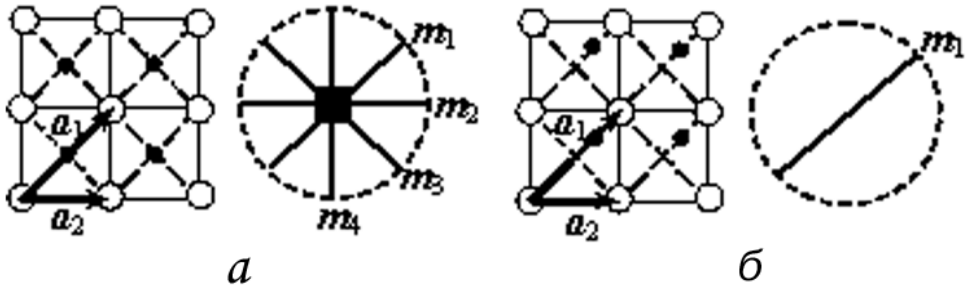


Рис. 9.3. Плоска модель двохатомного кристала й елементи її точкової симетрії (*а*); зниження симетрії в результаті відносного зсуву підґраток і елементи точкової симетрії фази (*б*)

Припустімо, що за деякої температури одна підрешітка зміщується відносно іншої в напрямі $\boldsymbol{a}_1$ (рис. 9.3, *б*). Після такого як завгодно малого зміщення група симетрії цієї моделі, крім трансляцій, буде мати тільки два елементи: $\bar{1}$ і m (діагональну площини симетрії). Вихідна фаза, показана на рис. 9.3, *а*, називається симетричною, а нова фаза з пониженою симетрією (рис. 9.3, *б*) – несиметричною. У результаті зсуву координати вузлів ґратки в кристалографічній системі координат змінюються так:

Координати атомів до зсування:

$n_1\boldsymbol{a}_1$, $n_2\boldsymbol{a}_2$ – для атомів О,

$(n_1 + ½)\,\boldsymbol{a}_1$, $n_2\boldsymbol{a}_2$ – для атомів • (як показано на рис. 9.3).

Координати атомів після зсування:

$n_1\boldsymbol{a}_1$, $n_2\boldsymbol{a}_2$ – для атомів □,

$(n_1 + ½ + \eta)\,\boldsymbol{a}_1$, $n_2\boldsymbol{a}_2$ – для атомів •,

де η – частка величини $\boldsymbol{a}_1$, на яку змістилися атоми «внутрішньої» підґратки. Цей характерний параметр ФП і називають *параметром порядку*, причому видно, що $\eta = 0$ для симетричної, а $\eta \neq 0$ – для несиметричної фази.

Параметр порядку може по-різному змінюватися з підвищенням температури, що ілюструє рис. 9.4. Неперервна зміна параметра порядку з підвищенням температури в упорядкованій фазі – характерна ознака ФП2 (рис.

9.4, *а*). Навпаки, параметр порядку може змінюватись й різким «стрибком» (рис. 9.4, *в*) – цей, також ідеалізований, випадок відповідає уявленням про ФП1.

В експериментальних ситуаціях $\eta(T)$ дуже часто змінюється деяким «проміжним» шляхом, показаним на рис. 9.4, *б.* У цьому разі перехід називають *переходом першого роду, наближеним до переходу другого роду*. Тут параметр порядку η виникає стрибкоподібно і потім плавно змінюється з підвищенням температури в упорядкованій фазі.

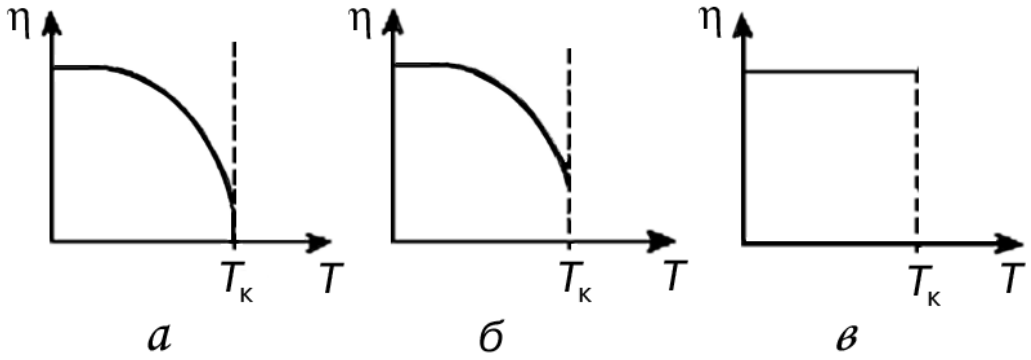


Рис. 9.4. Температурні залежності параметра порядку для ФП2 (*а*); ФП1, близький до ФП2 (*б*) і ФП1 (*в*)

Фазовий перехід другого роду може супроводжуватися *кратною зміною* розмірів елементарної комірки. Тоді в низькосиметричній (більш упорядкованій фазі) збільшується об'єм елементарної комірки (у 2, 4, 8 разів), а також змінюється трансляційна симетрія елементарної комірки.

За мікроскопічними змінами структури ФП поділяють на переходи типу зміщення і типу порядок – безпорядок. Розглянута на рис. 9.3 модель ФП2 характеризується тим, що в точці ФП починається зміщення атомів, яке змінює симетрію кристала. Тому такі переходи називають фазовими переходами *типу зміщення*.

Параметр порядку за фазового переходу типу *порядок – безпорядок* описують інакше. Симетрія кристала може змінюватися в результаті перерозподілу ймовірності перебування атомів у різних станах рівноваги в елементарній комірці. Припустімо, що таких станів два і вони «заселені» відповідно до концентрації атомів N_1 і N_2 – кількості атомів, що перебувають відповідно в енергетичних позиціях *1* і *2*. За досить високих температур вони заселені рівномірно, імовірність перебування атома в кожному з них однакова: $N_1 = N_2$. Оскільки *в середньому* (наприклад, у середньому за часом) внутрішній атом перебуває в центрі комірки, симетрія структури не змінюється.

Фазовий перехід в упорядковану фазу зі зниженням температури виявляється як різниця ймовірностей перебування частинки в різних

положеннях, тобто як різниця кількостей частинок у цих положеннях. У точці ФП стає відмінною від нуля величина

$$\eta = (N_1 - N_2)/(N_1 + N_2).$$

Величину η у цьому разі більш природно, ніж у випадку ФП типу зміщення, можна назвати параметром порядку. Тому структурні ФП, за яких симетрія змінюється в результаті перерозподілу частинок за раніше рівноймовірними положеннями, називають переходами типу порядок – безпорядок.

Різкої межі між ФП типу зміщення і типу порядок – безпорядок визначити не можна. З погляду симетрії між ними взагалі немає відмінностей; розглядаючи структуру завжди мають на увазі середні положення атомів. Тому не важливо, чи усереднення відбувається за дискретною, чи за неперервною сукупністю положень. Щодо деяких інших властивостей, особливо динамічних, системи з ФП типу зміщення і типу порядок – безпорядок можуть помітно розрізнятися, однак бувають і «проміжні» системи.

9.3. Фазові переходи з аномалією діелектричних властивостей

У разі сегнетоелектричного ФП неполярний кристал стає *спонтанно поляризованим* (поляризованим без прикладання зовнішнього електричного поля). Неполярна фаза більш високотемпературна, ніж полярна. Сегнетоелектричні переходи можуть бути подібні до моделі ФП як першого, так і другого роду, причому майже в кожному сегнетоелектричному кристалі ФП має свої особливості. Кількість відомих сегнетоелектриків і споріднених з ними кристалів (антисегнетоелектриків, сегнетоелектриків, віртуальних сегнетоелектриків, невласних сегнетоелектриків) перевищує 600, а з їхніми твердими розчинами – 5000. Тому доцільно зупинитися на розгляді лише найбільш загальних явищ, зумовлених ФП у сегнетоелектриках.

Відповідно до макроскопічної (феноменологічної) класифікації ФП сегнетоелектричні ФП поділяють на два великі класи: типу зміщення і типу порядок – безпорядок. Із *мікроскопічного* погляду в ФП першого типу зміщення вище від точки переходу (точки Кюрі $T_к \approx \theta$) у кристалі існує нестійкість відносно одного з коливань решітка, що називається *м'якою модою*. У міру зниження температури і наближення до $T_к$ частота цієї моди коливань знижується й у граничному випадку прагне до нуля. У результаті в точці ФП відбувається спонтанне зміщення підрешіток кристала, яке відновлює динамічну стійкість, причому в сегнетоелектриках це зміщення зумовлює появу спонтанної поляризованості $P_с$ (в антисегнетоелектриках вона скомпенсована в підрешітках і сумарна поляризація $P_с = 0$).

Особливість сегнетоелектричних переходів типу *порядок – безпорядок* полягає в тому, що структурні елементи кристала (молекули, радикали, іони) можуть перебувати в двох або декількох рівноважних станах, які можна охарактеризувати дипольними моментами. У неполярній (високотемпературній) фазі енергія розупорядкованого теплового руху перевершує енергію диполь-дипольної взаємодії, унаслідок чого орієнтація диполів в кожний момент часу хаотична і їх сумарна поляризація $P_с= 0$. У міру зниження температури внаслідок диполь-дипольних взаємодій в околі ФП відбувається довільне упорядкування полярних структурних елементів; за цієї умови у сегнетоелектрику виникає спонтанна поляризація ($P_с > 0$).

В антисегнетоелектриках такі диполі вишикуються антипаралельно і, незважаючи на довільне упорядкування структури, сумарної спонтанної поляризації не відбувається ($P_с = 0$).

Застосовуючи теорію Ландау, можна із загальних міркувань одержати закон Кюрі – Вейсса для температурної зміни діелектричної проникності ε, описати температурну залежність P_c, пояснити петлю діелектричного гістерезису й інші нелінійні властивості сегнетоелектриків.

У розкладаннях термодинамічного потенціалу (9.5) і (9.6) у разі сегнетоелектричного ФП природно вважати параметром порядку поляризованість P. Справді, вище від точки Кюрі $T_к$ параметр порядку $\eta = 0$ і поляризованість $P = 0$, а нижче від $T_к$, де $\eta > 0$, з'являється спонтанна поляризованість $P_c > 0$ (рис. 9.4).

У випадку ФП2 напруженість електричного поля $\partial\Phi/\partial P$, як випливає з виразу (9.5), можна записати так:

$$E = \alpha P + \beta P^3. \qquad (9.7)$$

Обернену діелектричну сприйнятливість $\partial P/\partial E$ можна знайти за виразом

$$\chi^{-1} = \partial E/\partial P = \partial^2\Phi/\partial P^2 = \alpha + 3\beta P^2 . \qquad (9.8)$$

Враховується, що $\chi \approx \varepsilon$, оскільки $\varepsilon = 1 + \chi$, а діелектрична проникність сегнетоелектриків досить велика: $\varepsilon >> 1$.

Спочатку зупинимося на розгляді ***неполярної фази,*** тобто такого температурного інтервалу, за якого перший коефіцієнт у розкладанні Ландау $\alpha > 0$ і температура вища від критичної: $T > T_к$ (рис. 9.5). Умови сталості фази такі:

$$\partial\Phi/\partial P = 0,\ \partial^2\Phi/\partial P^2 > 0.$$

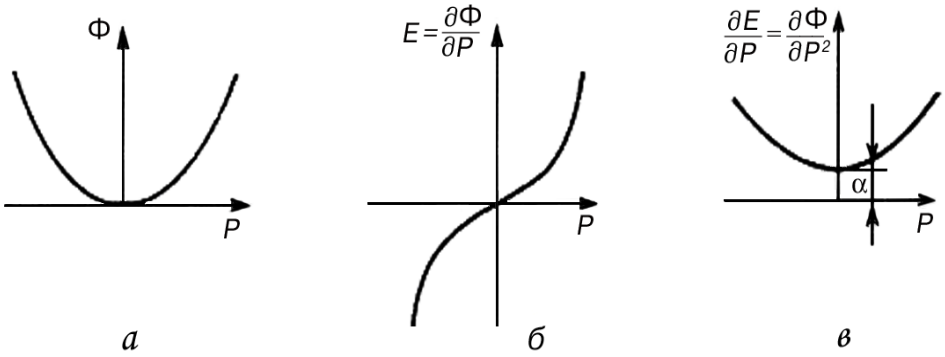


Рис. 9.5. Залежність термодинамічного потенціалу (*а*) і його похідних (*б, в)* від параметра порядку вище від $T_к$

Перша з них зводиться до кубічного рівняння $\alpha P + \beta P^3 = 0$. Це рівняння може мати тільки один дійсний корінь $P_1 = 0$, оскільки поляризованість – це параметр порядку. Корені $P_{2,3} = \pm\sqrt{-\alpha/\beta}$ мають бути уявними (оскільки для ФП2 $\beta > 0$, тому вище від $T_к$ і $\alpha > 0$). Природно, що вище від точки Кюрі спонтанної поляризації немає.

Розглянемо температурну залежність діелектричної проникності вище від точки Кюрі (рис. 9.6, *б*). Характерний для неполярної фази закон Кюрі – Вейсса випливає з формул (9.5) і (9.8):

$$\varepsilon^{-1} = \alpha_0(T - \theta),\ \varepsilon = C/(T - \theta).$$

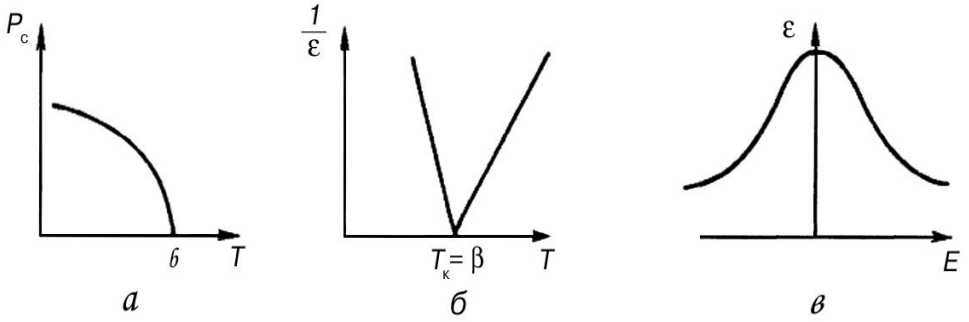


Рис. 9.6. Температурна залежність спонтанної поляризованості (*а*), оберненої діелектричної проникності (*б),* а також діелектрична нелінійність у неполярній фазі (*в)*

Фазовий перехід відбувається за температури Кюрі – Вейса θ, коли параметр α змінює знак. У ***неполярній фазі,*** тобто вище від точки Кюрі, величина ε залежить не тільки від температури, але й від напруженості поля. Із наведених виразів (9.7) і (9.8) випливає, що вище від $T_к$ у сегнетоелектриках має спостерігатися значна діелектрична нелінійність. Залежність $P(E)$ характеризується ділянкою насичення. Це означає, що діелектрична проникність у сильних полях *зменшується*, оскільки $\varepsilon \sim \partial P/\partial E$ (рис. 9.6, *в*). Загальна формула, що враховує як нелінійність, так і температурну залежність ε, має вигляд

$$\varepsilon(T,E) = [C/(T - \theta)][1 + 3\beta\varepsilon_0{}^3E^2C^3/(T - \theta)^3]^{-1/3}. \qquad (9.9)$$

Нелінійність ε у неполярній фазі тим вища, чим більше температура наближена до точки ФП.

У ***полярній фазі,*** тобто нижче від точки Кюрі, з'являється спонтанна поляризованість, тому всі корені кубічного рівняння $\partial\Phi/\partial P = 0$ дійсні. Але оскільки $\alpha < 0$ (див. формулу (9.3)), то корінь $P_1 = 0$ тепер відповідає максимумові $\Phi(P)$. Полярна фаза стійка, тобто значення $\Phi(P)$ мінімальне, якщо $P_{2,3} = \pm\sqrt{-\alpha/\beta}$. Підставляючи в цей вираз $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$, знаходимо температурну залежність спонтанної поляризованості (рис. 9.6, *а*):

$$P_c^{\,2} = \alpha_0(\theta - T)/\beta. \qquad (9.10)$$

Температурну залежність діелектричної проникності можна визначити підставлянням залежності (9.10) у вираз (9.8):

$$1/\varepsilon = 2(\theta - T)/C;\ \varepsilon = C/2(\theta - T). \qquad (9.11)$$

Отже, термодинамічна теорія передбачає, що нижче від точки Кюрі за однакового віддалення від $T_к$ величина ε у два рази менша, ніж, якби $T > T_к$ (рис. 9.6, *б*). Це передбачення теорії також добре підтверджується експериментами.

Зупинимося тепер на нелінійних властивостях сегнетоелектриків у полярній фазі. Відповідні цій фазі характеристики термодинамічного потенціалу і його похідних показано на рис. 9.7. На залежності Ф(*P*) позначено точки екстремумів. У цих точках функція *E*(*P*) перетинає вісь *P*. Залежність *P*(*E*) характеризується нестійкою ділянкою, межі якої показано штриховими лініями. У цьому інтервалі діелектрична проникність ($\varepsilon \sim \partial P/\partial E$) була б негативною. У результаті виникає діелектричний гістерезис. Диференціальна діелектрична проникність, що відповідає миттєвим значенням ε, у разі зміни напруженості поля проходить через два максимуми.

Термодинамічна теорія дозволяє досить детально пояснити також ***властивості сегнетоелектриків із ФП1***, близьким до ФП2. Початковий такий вираз для термодинамічного потенціалу має вигляд

$$\Phi(P) = \Phi_0(T) + (\alpha/2)P^2 + (\beta/4)P^4 + (\gamma/6)P^6, \qquad (9.12)$$

де $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$; $\beta < 0$ і $\gamma > 0$.

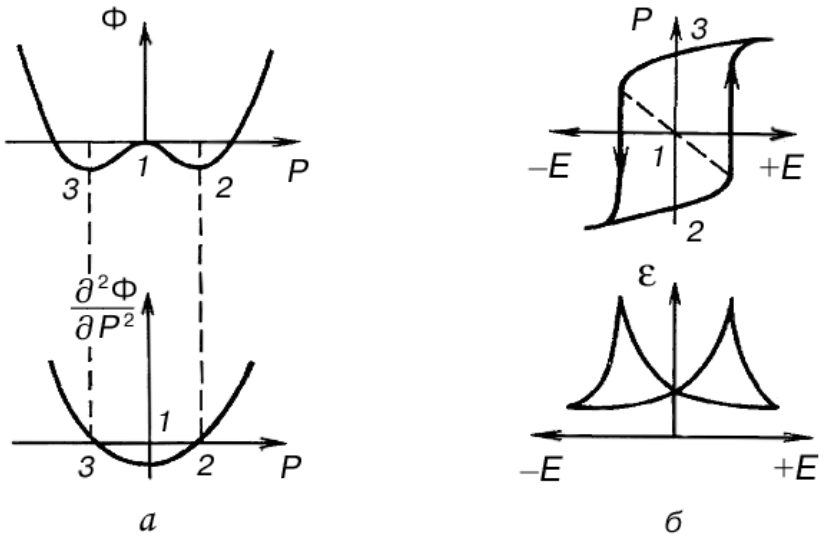


Рис. 9.7. Термодинамічний потенціал (*а*) і його похідні (*б*) для сегнетоелектриків із ФП2: точки *1, 2, 3* – корені рівняння

Для ґрунтовного дослідження цієї залежності необхідно знайти особливі точки як для функції Ф(*P*), так і для її похідних (цей аналіз описано в дев'ятому розділі).

У випадку, коли функціональну залежність *E*(*P*) можна подати як *P*(*E*), для полярної фази одержимо ситуацію, аналогічну рис. 9.7 з областю нестійкості та петлею діелектричного гістерезису. Відповідно змінюється і

діелектрична проникність залежно від напруженості поля. Таким чином, основні характеристики сегнетоелектриків у полярній фазі – петля гістерезису і нелінійність $\varepsilon(E)$ – не залежать від того, якого роду перехід випробовує кристал у точці Кюрі.

Перехід першого роду відбувається не за температури $T = \theta$, коли $\alpha = 0$, а за умови виконання співвідношення $\alpha_к = 3\beta^2/16\gamma$, де $\gamma > 0$. Отже, $T_к$ у випадку ФП1 буде більша від θ. Спонтанна поляризованість за умови $T = T_к$ виникає стрибком (на відміну від ФП2). Величина цього стрибка

$$\Delta P_с = 3\beta/4\gamma.$$

Стрибком за температури $T_к$ змінюється й величина ε, яка в точці ФП1 має цілком визначене (не нескінченне, як у випадку ФП2) максимальне значення, що дорівнює $16\gamma/3\beta^2$. Стрибок діелектричної проникності (рис. 9.8) у разі переходу в полярну фазу можна визначити із наведених виразів; він дорівнює $\Delta\varepsilon = 4\gamma/3\beta^2$.

Найбільш вивчений сегнетоелектрик, у якому перехід має характер ФП1, – титанат барію. У цьому сегнетоелектрику реалізуються всі особливості сегнетоелектричного переходу першого роду. Температурний максимум ε у чистому $BaTiO_3$ спостерігається, якщо $T_к = 400$ К, а температура Кюрі – Вейса на 12 К нижча ($\theta = 388$ К). Постійна Кюрі – Вейса в титанаті барію $C = 1{,}2\cdot10^5$ К, а значення $\varepsilon_{макс} = 10^5$. Максимуму діелектричної проникності і переходу в неполярну фазу можна домогтися не тільки нагріванням титанату барію, але й підвищенням тиску. Це також узгоджується з термодинамічною теорією, але для спрощення тиск раніше передбачали постійним для всіх стадій аналізу.

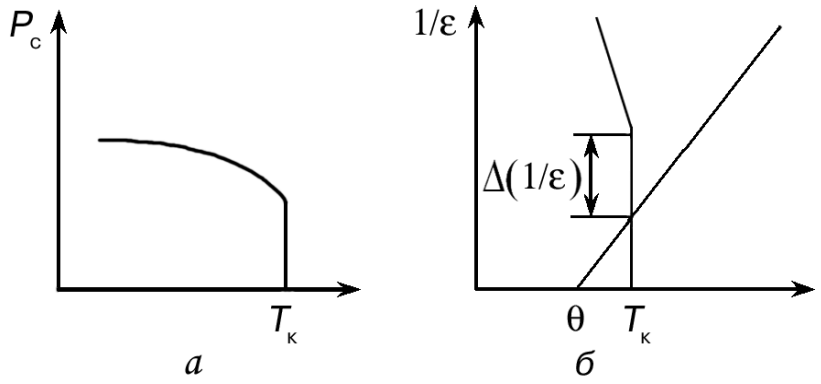


Рис. 9.8. Температурна залежність спонтанної поляризованості (*а*) і оберненої діелектричної проникності (*б)* у сегнетоелектриках із ФП1

Термодинамічний потенціал (формула (9.12)), що описує поводження основних характеристик титанату барію, дозволяє описати і його подальші ФП з однієї сегнетоелектричної фази в іншу.

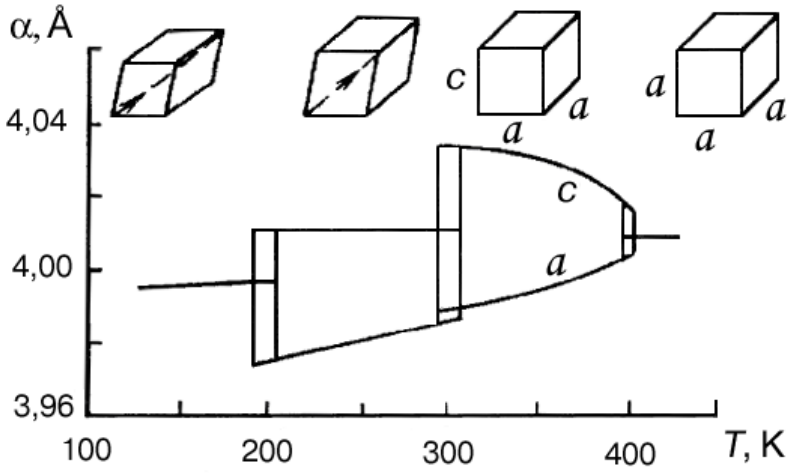


Рис. 9.9. Температурна зміна параметра кристалічної ґратки і симетрії кристала $BaTiO_3$ в послідовності його ФП

На рис. 9.9 показано, як змінюється форма елементарної комірки $BaTiO_3$ за температури близько 400 К – тобто під час переходу з високотемпературної неполярної кубічної фази (з параметрами ґратки $a = a = a$) у тетрагональну полярну фазу (з параметрами ґратки $a = a \neq c$).

Далі за температури близько 300 К відбувається перехід із сегнетоелектричної тетрагональної в сегнетоелектричну орторомбічну фазу і, нарешті, за охолодження до температури 200 К – у найбільш низькотемпературну, сегнетоелектричну ромбоедричну фазу. З експериментальних даних видно, що зі зміною параметрів кристалічної ґратки $BaTiO_3$ в околі цих переходів усюди спостерігається температурний гістерезис, що однозначно вказує на те, що всі ці переходи за своїм характером подібні до ФП1.

Спонтанна поляризованість у $BaTiO_3$ у разі ФП виникає стрибком, як і передбачається теорією ФП1. Стрибком знижується в точці Кюрі і діелектрична проникність. Отже, найважливіші зміни діелектричних властивостей сегнетоелектриків у результаті ФП як першого, так і другого роду успішно пояснюються термодинамічною теорією.

Вибір параметра порядку за феноменологічною теорією Ландау ґрунтується на виокремленні найважливішої властивості кристала. У випадку сегнетоелектриків вибір поляризованості як параметра порядку дозволяє пояснити не тільки температурну залежність P_c, але й великий максимум діелектричної проникності в околі ФП. Проте відомі випадки виникнення під час ФП спонтанної поляризації без помітного максимуму в залежності $\varepsilon(T)$, наприклад, у молібдаті гадолінію $Gd_2(MoO_4)_3$.

Сегнетоелектрики, у яких аномалія в температурному ході ε(*T*) виражена нечітко, називаються невласними. У них поляризованість не є параметром ФП. У випадку $Gd_2(MoO_4)_3$ причиною структурного упорядкування в точці Кюрі є механічні деформації, а спонтанна поляризованість виникає під час ФП як одна з властивостей упорядкованої фази.

Фазові переходи з температурним максимумом ε не обов'язково зумовлюють появу саме полярної фази. Приклади залежностей ε(*T*) декількох кристалів, які називають антисегнетоелектриками, подано у розділі 7 на рис. 7….. Стрибок діелектричної проникності в точці переходу може бути великим (у випадку цирконату свинцю $PbZrO_3$), або й зовсім не бути (наприклад, у магновольфраматі свинцю $PbMg_{1/2}W_{1/2}O_3$). Відповідно ФП із неполярної фази до антиполярної може бути наближеним до ФП1 або до ФП2. Серед антисегнетоелектриків відомі як оксиди зі структурою перовскиту, так і кристали, до складу яких входить водень (наприклад, дигідрофосфат амонію $NH_4H_2PO_4$).

9.4. Фазові переходи з аномалією електропровідності

Провідність діелектриків – складна функція багатьох параметрів: σ(ω, *T, E, p*). Провідність змінюється плавно, залежно від частоти, температури, електричного поля і тиску, і є оборотною. Тільки електричний пробій призводить до різкого і необоротного стрибка σ(*E*). Але трапляються й інші, важливі для електронної техніки й фізики твердого тіла випадки (рис. 9.14), коли зі змінюванням зовнішніх умов та конфігурації або розмірів досліджуваних об'єктів (тонкі плівки, надтонкі дротики) спостерігається стрибкоподібна і досить відчутна зміна провідності.

Одна й та сама за хімічним складом речовина може стійко перебувати в двох різних станах: бути провідником електричного струму або ізолятором. У стані високої провідності електричний заряд може переноситись як електронами (рис. 9.14, *а, б*), так і іонами (рис. 9.14, *в*). Із підвищенням температури провідність зазвичай зростає (рис. 9.14, *а, в*), але може й спадати (рис. 9.14, *б*). Стрибок провідності може спричинятися також змінами напруженості електричного поля (рис. 9.14, *г*), тиску (рис. 9.14, *д*) та геометричних розмірів досліджуваного об'єкта (рис. 9.14, *е*).

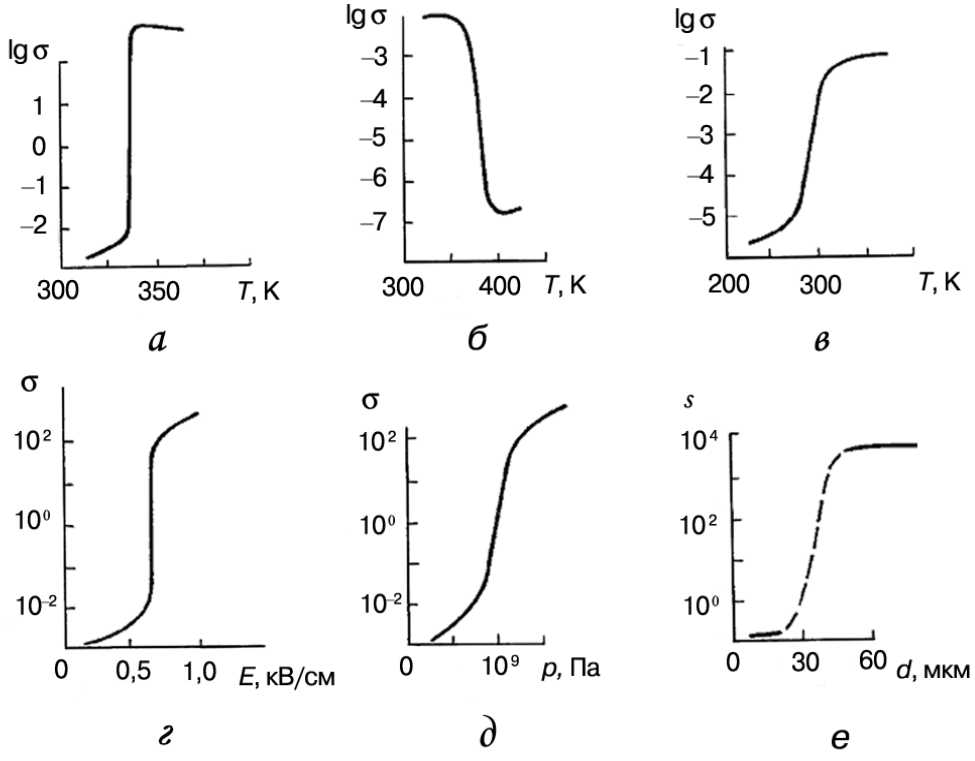


Рис. 9.9. Зміна провідності σ (См/м) залежно від температури (*а, б, в*), електричного поля (*г*), тиску (*д*) і товщини плівки (*е*): *а, г, д* – двооксид ванадію: *б* – легований титанат барію, *в* – йодисте срібло; *е* – плівка напівметалу вісмуту

Різкі стрибки провідності, зокрема скачки температурної залежності σ, не можна пояснити звичайними уявленнями про механізм перенесення заряду в діелектриках і напівпровідниках. Річ у тім, що електропровідність неметалевих речовин (напівпровідників та діелектриків) має активаційну природу: носії заряду генеруються в них термічним, радіаційним, оптичним й іншими способами. Тому можна було б очікувати, що провідність σ у міру збільшення збуджувального чинника має підвищуватися поступово, а не стрибком. Такі ж скачки спостерігаються під час експерименту і спричиняються, очевидно, ФП.

Якщо скачок провідності має електронну природу, то, ймовірно, його зумовлює фундаментальна зміна *електронного спектра* кристала. Характерний для діелектрика електронний спектр із «забороненою зоною» (тобто з *енергетичною щілиною* в розподілі електронних станів) перетворюється в спектр із *неперервним розподілом цих станів*, характерним для металевих речовин. Умовно такі переходи названо *фазовими переходами «діелектрик – метал»*.

Якщо під час переходу стрибком зростає іонна складова струму, то це явище зумовлено зазвичай «плавленням» однієї з підрешіток кристала (здебільшого катіонної), і *фазовий перехід називають суперіонним,* тобто припускають, що твердий діелектрик переходить у стан електроліту (стан, електрично подібний до рідинного розплаву або розчину).

Електронна провідність в околі фазового переходу «діелектрик – метал». Переходи цього типу принципово значущі для фізики твердого тіла, оскільки вони пов’язані з фундаментальною перебудовою електронного спектра кристала. Вивчення природи ФП із металевого в діелектричний стан становить не тільки науковий, але й технічний інтерес, оскільки різке змінювання електричних й оптичних властивостей кристалів в околі таких переходів набули застосування в пристроях електроніки й автоматики.

Можливість ФП *«діелектрик – метал»* теоретично передбачив Мотт, аналізуючи застосовність зонної теорії для опису електронних спектрів твердих тіл. У цій теорії використано одноелектронне наближення. Передбачається, що кожен електрон рухається в силовому полі іонів і всіх електронів (крім розглядуваного), а парні взаємодії не враховуються навіть для найближчих сусідніх електронів (ці взаємодії математично включено в середнє поле). В одноелектронному наближенні розв’язком рівняння Шредінгера в кристалі є функції Блоха, а власні значення енергії утворюють енергетичні смуги. Кількість рівнів у кожній смузі визначається кількістю атомів у решітці,

унаслідок чого утворюються квазінеперервні енергетичні зони, заповнення яких визначається принципом Паулі.

Класифікацію кристалів за їх електронним спектром було подано у розділі 3, рис. 3.26. Кристали, у яких в основному стані немає частково заповнених зон, належать до діелектриків і напівпровідників. Напівметали і метали навпаки, характеризуються наявністю частково заповненої зони. Ці уявлення, розвинені на основі одноелектронної теорії, допускають деякі можливості перетворення металу в діелектрик.

Уявлення, розвинені на основі *одноелектронної теорії*, допускають деякі можливості перетворення діелектрика в метал:

1. Під час стискання кристала, у міру зменшення параметра кристалічної ґратки, для будь-яких речовин має відбуватися перекриття зон валентних електронів (третій розділ , рис. 3.27). Тому за досить високих тисків (яких поки що не отримано в лабораторних умовах) усі діелектрики мають перетворюватися в метали (див. рис. 3.27, *б*).

2. Під час розширення кристалів у міру збільшення відстані між атомами перекриття зон валентних електронів зменшується, оскільки метали з парною кількістю електронів у вузлі кристалічної ґратки мають за своїми властивостями спочатку наблизитися до напівметалів, а потім і до напівпровідників (рис. 3.27, *в*). Такі явища спостерігалися, наприклад, під час нагрівання металів Hg і Ca.

3. Будь-який метал, *випаровуючись*, перетворюється в діелектрик, бо атоми настільки віддаляються один від одного, що перекриття їхніх валентних оболонок стає неможливим.

Інших можливостей ФП металу в діелектрик з одноелектронної теорії не випливає. Тому подані на рис. 9.14 експериментальні характеристики за різкої зміни провідності різних речовин виходять за межі передбачень цієї поширеної теорії. Річ у тім, що наближення хвильових функцій Блоха згідно з одноелектронною зонною теорією ґрунтується на особливостях будови хвильових функцій *s*- і *p*-електронів, орбіталі яких мають велику просторову довжину і значне взаємне перекриття. Приклади інших сполук (з *f*- і *d*-електронами), хвильові функції яких локалізовані поблизу відповідних ядер, ілюструє рис. 9.14, *а, г, д, е.* Перш ніж навести різні теоретичні інтерпретації ФП «діелектрик – метал», доцільно навести повніші дані, ніж подані на рис. 9.14, про зміну сукупності фізичних характеристик кристалів поблизу такого переходу.

Електричні характеристики полуторного оксиду ванадію ілюструє рис. 9.15. За низьких температур цей кристал є діелектриком, залежність $\sigma(T)$ якого має звичайний для діелектриків активаційний характер. За критичної температури $T_к$ = 150 К кристал V_2O_3 переходить у металеву фазу зі стрибком провідності приблизно на десять порядків, причому в околі фазового переходу спостерігається температурний гістерезис. Вище від $T_к$ залежність $\sigma(T)$ має вже металевий характер. Критична температура залежить від напруженості електричного поля (рис. 9.15, *б*), яке стабілізує металеву фазу, а також від тиску (рис. 9.15, *г*), який зменшує відстань між атомами, що полегшує ФП. У сильних електричних полях і за підвищених тисків діелектрична фаза в V_2O_3 не реалізується. Цей оксид за своїм електронним спектром нагадує метал.

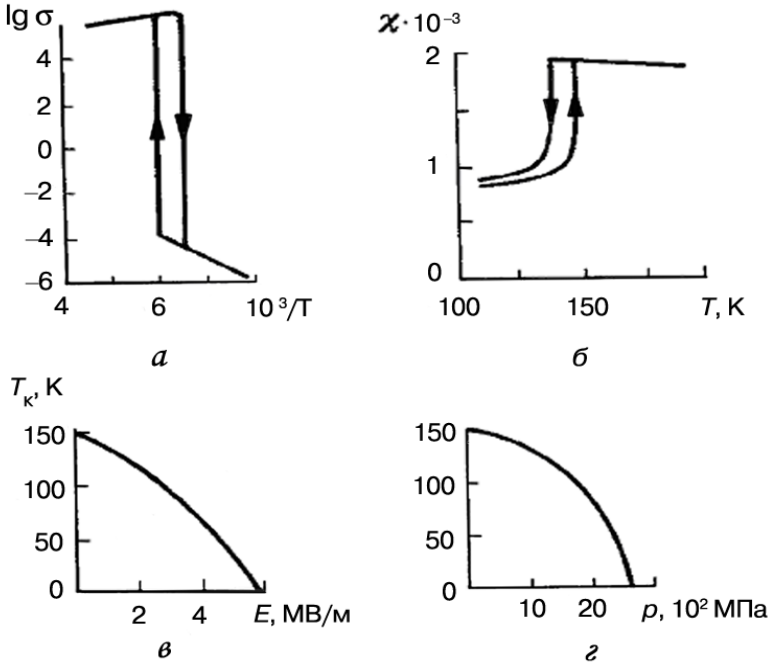


Рис. 9.10. Особливості ФП у V_2O_3: *а* – температурний стрибок провідності σ (См/м); *б* – температурна зміна магнітної сприйнятливості: *в* – фазова діаграма температура – напруженість поля; *г* – фазова діаграма температура – тиск

Важливо відзначити, що ФП, який розглядається у кристалі типу «діелектрик–метал», характеризується не тільки стрибком провідності поблизу $T_к$, але й зміною його магнітних властивостей (рис. 9.15, *б*). Діелектрична фаза є *антиферомагнітною*, а металева фаза – *парамагнітною*. Подібні ФП зі стрибком провідності та зміною магнітної упорядкованості спостерігаються також у багатьох оксидах перехідних металів: у Fe_2O_3 зростання провідності в 10^2 разів виявляється за температури 120 К, у WO_3 за температури 240 К відбувається стрибок провідності в 10^4 разів, у VO_2 за температури 340 К – у 10^6 разів, а в EuO за температури 50 К – у 10^{13} разів.

Загальної теорії ФП «діелектрик – метал» не розроблено: складність полягає не тільки у вирішенні «багатоелектронного» завдання, але й у великій різноманітності кристалічних структур та хімічних сполук, у яких ці переходи відбуваються (крім оксидів перехідних металів, подібні за характером ФП виявлено в багатьох халькогенідах). Тому розглянемо тільки три основні теоретичні моделі, що пояснюють різні аспекти цього складного фізичного явища.

1. ***Перехід Мотта*** відбувається в кристалах з вираженою локалізацією електронних орбіталей. Просторова локалізація й утворення квазіупорядкованих станів характерні для *d*- і *f*-*електронів*, які властиві сполукам перехідних металів і рідкісноземельних елементів. Локалізація полягає в тому, що валентний електрон велику частку часу τ перебуває поблизу свого йона. Тому через співвідношення невизначеності $W_\tau \leq \hbar$ ширина відповідної зони електронного спектра W має бути вузькою порівняно із зонами *s*- і *p*-електронів, для яких величина τ на кілька порядків менша.

У діелектричній фазі вузькі зони енергетичного спектра електронів ускладнюють перенесення заряду: переходові електронів від атома до атома перешкоджає кулонівське відштовхування локалізованих електронів. Енергія цього відштовхування в «діелектрику Мотта» відіграє роль забороненої зони – енергетичної щілини в електронному спектрі. Локалізовані електрони, не беручи участі в електропровідності, істотно підвищують поляризованість кристала і його діелектричну проникність.

Однак квазілокалізовані електронні стани не стійкі. У разі впливу на кристал зовнішніх полів чи невеликої зміни параметра кристалічної ґратки, спричиненої тиском або іншими чинниками, може виявитися, що перехід електронів у нелокалізований стан вигідний енергетично: кінетична енергія руху за зоною вивільнених електронів може зрівнятися з енергією кулонівського відштовхування, що перешкоджає цьому рухові. Нестійкість уможливлює перехід, за якого ширина зони локалізованих станів стрибком зростає й енергетична щілина «закривається».

Локалізація електронів у «діелектрику Мотта» супроводжується магнітним (найчастіше – антиферомагнітним) упорядкуванням. Високотемпературна фаза, за якої локалізація зникає, відповідає парамагнітній фазі. За низької температури (в упорядкованій фазі), імовірно, що саме магнітне упорядкування сприяє утворенню специфічного спектра електронів моттівського діелектрика: виникла нижче від критичної температури $T_к$ *антиферомагнітна надґратка* розщеплює низькотемпературну зону електронних станів на дві підзони –

заповнену і порожню, що розділені енергетичною щілиною, яка перешкоджає електропровідності.

Передбачається, що саме до теоретичної моделі Мотта подібні ФП зі стрибком провідності й магнітним розупорядкуванням, які спостерігаються в оксидах ванадію і рідкісноземельних елементах.

2. Теоретична модель ФП «діелектрик–метал» має головним чином пояснити, чому газ вільних електронів за низьких температур конденсується в непровідний стан. Одна з простих моделей, що допускають таку конденсацію, – це ***модель Вігнера***. У ній локалізовані в періодичну ґратку заряджені позитивно іони заміняються розподіленим по ґратці позитивним зарядом, який компенсує заряд електронного газу. Конденсація відповідає в цій моделі випадку *сильного зв'язку*, тобто випадку, коли потенціальна енергія електрично заряджених взаємодіючих частинок U більша за їх кінетичну енергію E: $e^2/r > \hbar^2/mr^2$, де r – відстань між електродами; e і m – заряд і маса частинок. Із цієї нерівності легко визначити, що $r > \hbar^2/me^2 = a$, де a – борівський радіус воднеподібної орбіти електронів. Отже, умові *конденсації електронного газу в непровідну ґратку* відповідає нерівність $r > a$, яка означає, що середня відстань між електронами «вігнерівського діелектрика» більша за радіус їх орбіти.

Це припущення еквівалентне перевазі кулонівської енергії над кінетичною енергією. Кінетична енергія електронного газу в разі підвищення температури зростає, що й призводить за деякої критичної температури до «плавлення» електронної підрешітки й утворення газу вільних електронів з металевою провідністю. Модель Вігнера зазвичай використовують для пояснення металевої провідності в сильнолегованих напівпровідниках, а також значною мірою описує особливості ФП «діелектрик – метал» в оксидах зі змішаною валентністю (типу VO_3).

3. Критичне зростання концентрації вільних носіїв заряду і температурний гістерезис у разі переходу з діелектричної фази в металеву можна пояснити ***моделлю екситонного діелектрика***. Для кристала, як було показано Моттом, електронний спектр із невеликим перекриттям двох зон подібний до *напівметалу*, що сприяє локалізації електронно-діркових пар у вигляді екситонів (у напівметалах забороненої зони немає, але й зона провідності не перекривається, а тільки стикається з валентною зоною). Утворення екситонів у кристалічній решітці підвищує діелектричну поляризованість (електронна складова якої пропорційна кубу відстані електрона від позитивного заряду). Зі зміною поляризованості в кристалі

відповідно змінюється його фононний спектр, оскільки його діелектрична проникність зростає.

Взаємодія екситонів один з одним і кристалічною решіткою призводить до того, що в *міру підвищення концентрації екситонів у кристалі полегшується процес їх утворення,* оскільки знижується енергія народження зв'язаної електронно-діркової пари. Умови для лавинного наростання екситонів можуть з'явитися навіть за невеликої зміни параметра кристалічної ґратки за рахунок зовнішніх впливів (наприклад, електричного поля і тиску). Так, виникає ***нестійкість*** екситонного діелектрика, екситони якого вище від граничної концентрації розпадаються на вільні електрони й дірки, унаслідок чого кристалічний діелектрик перетворюється в добре провідний напівметал.

Взаємодія екситонів з фононами і підвищення діелектричної проникності в екситонному діелектрику знижує частоту оптичних фононів. Це еквівалентно утворенню зв'язаної екситонно-фононної моди, частота якої поблизу ФП знижується (м'яка мода), тобто виникає характерна для ФП динамічна нестійкість ґратки.

Таким чином, пояснення ФП в діелектрику зі стрибком електронної провідності можуть бути різними. Різні експериментальні випадки таких переходів пояснюються з позицій різних (зокрема, й наведених вище) теоретичних моделей. Головним чинником, що поєднує ці моделі, – нестійкість електронного спектра діелектриків, для яких спостерігається скачок провідності. Важливо відзначити, що інколи під час ФП замість стрибка провідності виникають досить висока поляризованість і підвищена діелектрична проникність.

Фазові переходи зі стрибком іонної провідності. В іонних кристалічних діелектриках можуть відбуватися ФП з різкою зміною *іонної* складової електричного струму (рис. 9.18). Як і в разі стрибка електронної провідності, провідність $\sigma(T)$ може збільшуватись на декілька порядків. Зазвичай іонними провідниками є рідинні електроліти – розплави або розчини солей, кислот або лугів, проходження електричного струму в яких зумовлюють іони (позитивні або негативні, відповідно катіони або аніони). Провідність електролітів ($\sigma = 10^{-3}$–10^{3} см/м) істотно менша від провідності електротехнічних металів, але досить велика для технічного використання електролітів як провідників (головним чином, як хімічних джерел струму). Під час проходження постійного струму хімічний склад електролітів змінюється внаслідок електролізу.

Іонна провідність твердих іонних сполук (кристалів, полікристалів, стекол або кераміки) зазвичай дуже невелика (за температури 300 К провідність $\sigma = 10^{-}$

^{12}–10^{-8} см/м) унаслідок тривкого зв'язку іонів у кристалічній ґратці. Виняток становлять тверді електроліти, які іноді називають також ***суперіонними провідниками***. Деякі іони таких електролітів завдяки особливостям кристалічної структури (наявності розупорядкування ґратки, структурних міжкаркасних каналів і т. ін.) можуть займати кілька еквівалентних положень і тому легко мігрують у разі прикладання до провідника електричного поля. Наприклад, у β-глиноземі (NaO-$n Al_2O_3$, якщо n становить 5–11) катіони легко переміщуються між блоками Al_2O_3, а в змішаному кристалі Ca_2–YF_3 можуть легко мігрувати аніони фтору. Тверді електроліти широко застосовують у сучасних джерелах струму підвищеної надійності й енергоємності.

Особливий випадок становить ФП кристала зі стану звичайного йонного провідника малої провідності (10^{-10} см/м) у суперіонний стан з великою провідністю – близько $1…10^2$ см/м (рис. 9.18). Підвищена іонна електропровідність у суперіонних провідниках спостерігається за температур, значно менших від температури плавлення. Після плавлення цих кристалів їх іонна провідність іноді навіть дещо зменшується порівняно із суперіонною твердою фазою.

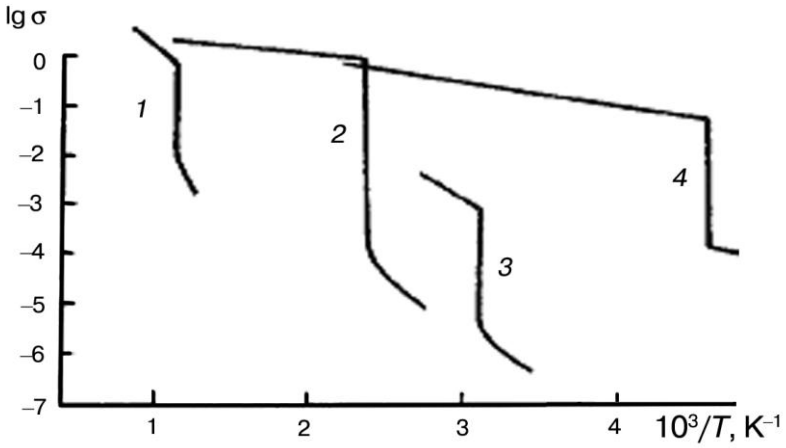


Рис. 9.11. Стрибки температурної залежності провідності σ (См/см) під час суперіонних переходів різних кристалів: *1* – Li_2S0_4; *2* – Ag; *3* – Ag_2Hg_4; *4* – Rb_4Ag_5

Із мікроскопічного погляду ФП у суперіонний стан розглядають як «плавлення» однієї з підрешіток кристала (*часткове плавлення*). Тобто вище від температури ФП суперіонний провідник складається немов з двох підрешіток. Одна з них являє собою *тверду регулярну структуру* іонів (найчастіше, аніонів), друга – сильно *розупорядкована*, складається з мобільних іонів (зазвичай – катіонів) і має велику кількість *вакансій*. Передбачається, що головну роль у створенні суперіонної провідності відіграють іони в міжвузловинах (дефекти Френкеля). Висока рухливість катіонів у суперіонній фазі пояснюється кооперативною взаємодією дефектів Френкеля: чим більше їх

виникає, тим легше катіони переходять з вузлів у міжвузловини. За деякої температури настає *лавиноподібне наростання структурних дефектів*, і провідність різко підвищується (відповідні стрибки $\sigma(T)$ показано на рис. 9.18).

Заселеність міжвузловин катіонами може критично підвищуватися також через *перебудову кристалічної структури* поблизу ФП. При цьому основна решітка змінюється таким чином, що катіони буквально «витісняються» у міжвузловини і тим самим підвищують електропровідність. Різке *підвищення рухливості катіонів* вище від температури ФП спричиняється зниженням потенціальних бар'єрів між енергетично еквівалентними незайнятими міжвузловинами.

Залежно від структурних особливостей суперіонного провідника його провідність може бути не тільки ізотропною, але й анізотропною. Анізотропна провідність – висока іонна провідність – виявляється в якому-небудь одному з напрямів кристала, уздовж якого потенціальні бар'єри істотно знижені (до 0,1еВ). *Одновимірна* суперіонна провідність виникає під час ФП, наприклад у кристалах $Li_2Ti_3O_7$, $LiAlSiO_4$ та ін. Суперіонна провідність кристалів AgI, Rb_4AgI_5 та інших майже не залежить від напряму (як і очікувано для кристалів кубічної симетрії).

Натепер досліджено багато кристалів із *суперпровідністю* іонів Li^+, Na^+, Ag^+, H^+. Окремим, але особливим випадком такої провідності, є ***протонна провідність***. Позбавлений електронної оболонки іон H^+ має, порівняно з іншими катіонами, не тільки меншу масу, але й малий перетин розсіювання під час зіткнень. Це зумовлює незвичайно високу рухливість протонів, які визначають електропровідність багатьох кристалів, що утримують водень (лід, сегнетоелектрики з ФП упорядкування – розупорядкування, полімери й ін.).

Висока провідність твердих електролітів, а також стрибок провідності поблизу ФП у суперіонний стан використовують у пристроях автоматики і приладобудування. Тверді електроліти застосовують як компоненти надмініатюрних елементів електроживлення високої енергоємності. На основі твердих електролітів удалося також створити мініатюрні електричні конденсатори. Багато властивостей суперіонної провідності, наприклад перенесення речовини (зазвичай перенесення срібного електрода через кристал), дозволяють використовувати суперіонні кристали в елементах електроавтоматики (наприклад, вимірювачі або обмежувачі кількості електрики). Стрибок іонної провідності поблизу суперіонного ФП можна використовувати для контролю температури.

Позисторний ефект у сегнето-напівпровідниках. Заборонена зона більшості сегнетоелектриків (енергетична щілина в спектрі електронних станів) велика, тому їх швидше вважають діелектриками, ніж напівпровідниками. Зазвичай аномалія в температурній залежності провідності сегнетоелектриків поблизу ФП невелика і несуттєво змінює загальний характер активаційного підвищення $\sigma(T)$. Однак іноді поблизу точки Кюрі відзначається *різкий спад провідності* (*у* 10^2–10^6 *разів*)**,** тобто багаторазове підвищення питомого опору $\rho = \sigma^{-1}$ (див. рис. 9.14, *б*), у той час, як провідність суперіонних діелектриків і поблизу ФП типу «метал–метал–діелектрик–метал» з підвищенням температури різко зростає.

Незвичайну зміну провідності сегнетонапівпровідників у разі переходу з полярної в неполярну (параелектричну) фазу називають ***позисторним ефектом*** (*positive resistor*), на відміну від термісторів, де провідність з підвищенням температури зростає.

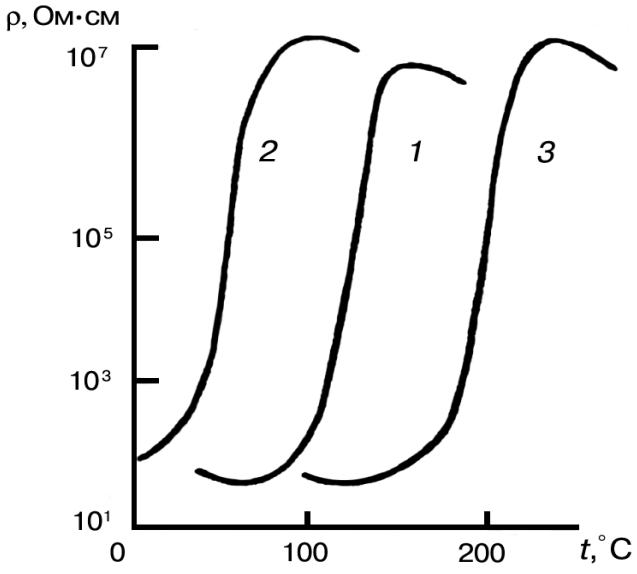


Рис. 9.12. Критичні зміни питомого об’ємного опору позисторних керамічних матеріалів, легованих неодимом і марганцем сегнетоелектричних твердих розчинів: *1* – $BaTiO_3$; *2* – (Ba, Pb)TiO_3; *3* – Ba(Ti, Sn)O_3

Позисторний ефект спостерігається в легованих оксидних напівпровідниках типу титанату барію. У разі введення у $BaTiO_3$ домішкових іонів змінної валентності або рідкісноземельних елементів (наприклад, Mn^{2+}, Dy^{3+}) виникають донорні й акцепторні рівні, через що провідність таких діелектриків підвищується в мільярди разів (до $\sigma \approx 10^{-2}$ См/см), що відповідає типовим напівпровідникам. Але така *висока провідність спостерігається лише в полярній фазі* за температур, нижчих за точку Кюрі. Біля переходу в неполярну

(параелектричну) фазу величина σ різко зменшується, тобто електричний опір зростає (рис. 9.12). Лише за подальшого нагрівання до температури, значно вищої від точки Кюрі, можна знову спостерігати типове для діелектриків і напівпровідників активаційне зростання $\sigma(T)$.

Підвищена провідність у полярній фазі сегнето-напівпровідників типу титанату барію пояснюється *активаційним впливом спонтанного електричного* поля. На межах доменів і зерен кераміки діють градієнти електричної напруги, які підвищують концентрацію вільних носіїв заряду і провідність. Вище від точки Кюрі, коли зникає спонтанна поляризованість, внутрішні електричні поля зникають, й провідність знижується. Точка Кюрі титанату барію в його твердих розчинах (Ba, Pb)TiO_3 може підвищуватися до 800 К, а в його твердих розчинах (Ba, Sr)TiO_3 – знижуватися до 50 К. Отже, сегнето-напівпровідники з позисторним ефектом (негативним скачком провідності під час нагрівання) можна виготовляти зі скачком $\sigma(T)$, що відбувається в широкому інтервалі температур – залежно від технічної потреби в таких елементах електротехніки.

Практичне застосування позисторів – керамічних елементів з низьким «холодним» опором і високим «гарячим» опором – досить широке. Їх використовують у системах теплового контролю, вимірювальній техніці, пристроях запобігання тепловим і токовим перевантаженням, у пускових системах двигунів та інших пристроях, а також для авторегулювання систем керування.

Фазовий перехід у надпровідний стан. Надпровідність вже розглядалась у розділі 4.7. Теорія надпровідності Гінзбурга-Ландау враховує квантові закономірності на феноменологічному рівні. Термодинаміку фазових переходів зазвичай розглядають як особливості поведінки ентропії; у цьому разі надпровідний стан *більш упорядкований* (з меншою ентропією) порівняно з нормальним станом.

Згідно з теорією фазових переходів Ландау надпровідний стан має характеризуватись *параметром порядку,* який відмінний від нуля лише в разі, коли $T < T_к$, і дорівнює нулю, якщо $T > T_к$. Розгляд будь-якої системи в межах квантового підходу передбачає використання хвильової функції $\Psi(r)$. Гінзбург і Ландау об’єднали ці два поняття, тобто висловили ідею, що саме функція $\Psi(r)$ і має бути параметром порядку.

Фазовий перехід другого роду – це перехід, під час якого стан тіла змінюється неперервно, а симетрія – стрибком. Вільна енергія системи, за температури T поблизу переходу до критичної точки $T_к$ подається у вигляді розкладу за степенями параметра порядку. В таких умовах кількість членів

розкладу може бути мінімальною. Тому застосування теорії Ландау обмежується нерівністю $T - T_к << T_к$.

Отже, хвильова функцію $\Psi(r)$ надпровідних електронів вважається параметром порядку. Нормування цієї функції зручно обирати у такий засіб: величина $|\Psi(r)|^2$ – це густина куперівських пар n_S, тобто

$$|\Psi(r)|^2 = n_S/2.$$

Вважається, що надпровідник у нормальній фазі має вільну енергію Φ_N,. Тоді в однорідному випадку $\Psi(r)$ не залежить від координати, а розклад Φ_S поблизу $T_к$ можна подати виразом

$$\Phi_S(0) = \Phi_N + ½\ \alpha|\Psi|^2 + ¼\ \beta|\Psi|^4,$$

де $\Phi_S(0)$ – густина вільної енергії надпровідника у разі, коли не діє магнітне поле ($H = 0$), а α і β – деякі феноменологічні коефіцієнти. Видно, що вільна енергія залежить від модуля хвильової функції, оскільки не може залежати від її фази; крім того, розкладання у ряд виконують фактично за густиною n_S.

Розглянемо, як залежать від температури коефіцієнти α і β.

Коефіцієнт α критично залежить від температури як завжди згідно з теорією Ландау. У цьому разі за температури $T = T_к$ параметр $|\Psi|^2$ має дорівнювати нулю, а за температури $T < T_c$ – бути скінченним. Тоді згідно з формулою $|\Psi|^2 = -\alpha/\beta$ має виконуватись рівність $\alpha(T_к) = 0$, яка можлива тільки, якщо

$$\alpha(T) \sim (T - T_к).$$

Саме ця залежність пояснює експериментально визначену (рис. 9.13) температурну поведінку критичного магнітного поля $H_к(T)$, що порушує надпровідність:

$$H_к(T) = H(0)(1 - T^2/T_к^2).$$

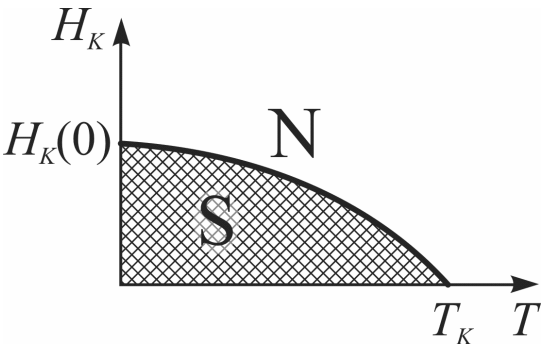


Рис. 9.13. Температурна залежність критичного магнітного поля $H_к$ для надпровідника.

Коефіцієнт β є додатним і від температури залежить слабко, оскільки, якщо $T < T_к$, то коефіцієнт α буде обов'язково від'ємним, і тому $|\Psi|^2 > 0$ лише тоді, коли $\beta > 0$. Знову ж таки $\beta > 0$ вище за $T_к$, де $\alpha > 0$, а функція $\Phi(0)$ досягає мінімуму $|\Psi|^2 = 0$, тобто надпровідності при цьому не виникає. Отже, в обох випадках треба припустити додатність β, і тому в першому наближенні можна вважати, що $\beta = \text{const} > 0$.

Енергетична щілина утворюється внаслідок притягання куперівських електронів. Зв'язані *електронні пари* виникають за низьких температур, оскільки фермі-система виявляється нестійкою для їх утворення. Енергія взаємодії пари може стати нижчою за вихідну енергію двох вільних ферміївських частинок. За температури абсолютного нуля енергія притягання, позначена як $\Delta_S(0)$, зменшується з підвищенням T відповідно до теорії Ландау. Залежність, подібну до температурної зміни спонтанного намагнічування феромагнетиків, показано на рис. 9.14.

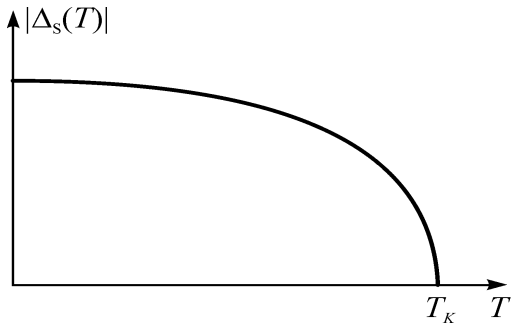


Рис. 9.14. Температурна залежність енергетичної щілини

Зменшенням енергії Δ_S з підвищенням температури пояснюється тим, що у надпровідній фазі за температури $T > 0$ не всі електрони утворюють куперівські пари (це лише ідеальний випадок, коли $T = 0$). Кількість неспарених електронів невпинно зростає з підвищенням температури, тому, якщо $T = T_к$, уже всі електрони стають ферміївськими і надпровідність зникає. Інакше кажучи, в точці $T = T_к$ енергії обох станів – надпровідного і нормального – збігаються.

Із теорії надпровідності Бардіна – Купера – Шріффера випливає проста формула для енергії $\Delta_S(0)$ (за нульової температури):

$$2\Delta_S(0)/T_к = 3{,}52,$$

а температурну залежність енергетичної щілини надпровідників поблизу фазового переходу можна подати так:

$$\Delta_S(T) \approx T_к\,(1 - T/T_к)^{1/2}.$$

Таким чином, суть ефекту *надпровідності* – це наявність малих сил притягання між двома електронами металу, енергії яких майже рівні. Електрони

повинні мати протилежну орієнтацію спінів, що полегшує їхнє притягання («куперівські пари»). Ефект притягання електронів повинен перевищувати їхнє кулонівське відштовхування, і тому ефект притягання стосується електронів, що знаходяться на значній відстані, коли відштовхування вже невелике.

Очевидно, що притягання електронів можливе лише через їхню взаємодію з катіонною кристалічною решіткою. Хоч надпровідність – суто квантовий ефект, все ж таки можна уявити, що електрон у металі притягує до себе позитивні іони, завдяки чому в його околі *щільність позитивно зарядженої гратки стає декілька більшою*. Другий електрон, у свою чергу, притягується до цієї більш щільної області, тобто електрони *притягуються через посередництво іонної решітки.* Втрати енергії, що зазнає один з таких електронів, завдяки фононного імпульсу, що передається решіткою, компенсуються доданням такої ж енергії для другого електрона.

9.5. Фазові переходи у рідинних кристалах

Для фізики твердого тіла істотно, що крім кристалів існують і «перехідні» стани між кристалічним (анізотропним) і рідким (ізотропним) станами речовини. *Рідиннокристалічний с*тан – це термодинамічно стійкий агрегатний стан, при якому речовина зберігає анізотропію фізичних властивостей – як і тверді кристали, і плинність, характерну для рідин. Таке незвичайне сполучення властивостей обумовлює широке застосування рідинних кристалів (РК) у сучасній електроніці й інформатиці. Справа в тім, що РК *знаходиться в стані фазового переходу, «розмитого» у деякому інтервалі температур.*

Як відомо, поблизу фазового переходу структура речовини (і більшість його фізичних властивостей, обумовлених цією структурою) легко змінюється навіть під слабким впливом зовнішніх полів – електричного, температурного, магнітного, механічного. Ця «піддатливість» відкриває можливість керування властивостями (звичайно – оптичними властивостями) рідинного кристала при досить невеликих керуючих полях (здебільшого, електричних).

Перші спостереження рідкокристалічних, або *мезоморфних*, властивостей були проведені Рейнитцером і Леманом близько 100 років тому. В даний час відомо вже кілька тисяч органічних сполук, що утворять рідинні кристали. Необхідною умовою прояву мезоморфізма виявляється істотна геометрична анізотропія молекул, що звичайно повинні бути довгими і порівняно вузькими. У залежності від особливості геометрії молекул система може проходити через одну або більш мезофаз до переходу в ізотропну рідину. Переходи в ці проміжні стани можуть бути викликані чисто термічними процесами (*термотропний* мезоморфізм) або впливом розчинників (*ліотропний* мезоморфізм).

Класифікація рідинних кристалів. Проміжна РК фаза – між звичайним кристалом і звичайною рідиною – часто називається «мезофазой», а основні види упорядкування молекул називають *нематичними* («ниткоподібними»), *смектичними* («площинними») і *холестеричними* («гвинтовими»). «*Німа*» грецькою мовою означає «нитка» і характеризує одномірність упорядкування; «*смегма*» (також грецьке слово) – означає «мило» – саме для розчинів мила характерні *плоскі шари сильно зв'язаних молекул*. Спіральні зміни орієнтації молекул спостерігаються в похідних відомої органічної речовини – холестерину.

Нематичні рідинні кристали (НРК) відрізняє *одномірне* упорядкування ізометричних молекул, що утворять в обсязі РК упорядковані «рої», що складаються з великого числа (10^5 – 10^7) однаковим образом орієнтованих молекул (рис. 9.15, *а*). Визначений порядок у напрямку молекул, що мають тенденцію встановлюватися паралельно деякої загальної осі, характеризується одиничним вектором (або директором) ***n***. Це характерно для всіх макроскопічних анізотропних властивостях НРК, описуваних тензорами. Напрямок ***n*** у просторі довільний; на практиці він визначається слабкими силами (такими як їх орієнтує вплив стінок судини). Стану «директорів» (оптичних осей) ***n*** і –***n*** нерозрізнені. Наприклад, якщо окрема молекула має постійний дипольний момент, то число диполів, спрямованих «нагору», у точності дорівнює числу диполів, спрямованих «униз», так що система звичайно не є піроелектриком (або сегнетоелектриком).

Ізометричними називаються молекули, геометрична форма яких істотно відрізняється від звичайної квазісферичної форми; як правило, це витягнуті еліпсоїди. У розташуванні центрів ваги молекул *далекий порядок відсутній* і, отже, на рентгенограмах НРК немає брегівських піків. Кореляція положень центрів ваги сусідніх молекул подібна кореляції, що існує в звичайній рідині. І дійсно, нематики течуть як рідини, хоча й мають дуже високу в'язкість.

Двоїста природа нематичної фази (що схожа на рідину, але оптично одноосна) найбільше яскраво виявляється в спектрі ядерного магнітного резонансу (ЯМР). Одноосьова симетрія викликає визначене розщеплення ліній (яке відсутнє у звичайній ізотропній рідинній фазі).

Смектичні рідинні кристали (СРК) характеризуються двовимірним молекулярним упорядкуванням – у смектику стійко існують плоскі молекулярні прошарки з чітко визначеною відстанню між шарами, яку можна виміряти за допомогою дифракції рентгенівських променів. В обсязі РК ці шари можуть деформуватися (згинатися або скручуватися), зберігаючи при цьому строге упорядкування між найближчими сусідніми молекулами (рис. 9.15, *б)*. Мається багато видів смектиків, що представляють різноманітні макроскопічні текстури, що розрізняються при оптичному спостереженні. Три основних типи в цій класифікації визначаються буквами А, В та С. Наприклад, багато ефірів холестерину при зниженні температури перетворюються в смектики А, основні характеристики якого мають такі особливості:

- товщина шарів близька до повної довжини молекул;
- усередині кожного шару «центри ваги» молекул не мають далекий порядок; кожен шар являє собою двовимірну рідину;

- система є *оптично одноосьовою* з оптичною віссю z, перпендикулярною площині шарів;
- напрямок z і $-z$ еквівалентні.

Вимога сталості між шарами накладає умова: rot $\boldsymbol{n} = 0$. Отже, спіральне розташування молекул заборонене.

У смектиках А и С кожен шар поводиться як двовимірна рідина. При цьому смектик С є оптично двохосним. У смектику В шари виявляють періодичність і твердість двовимірного твердого тіла, тобто кристалічної плівки. З трьох основних фаз смектику фаза В є найбільш упорядкованою.

Холестеричні рідинні кристали (ХРК) по молекулярному упорядкуванню нагадують *нематики*, але в них орієнтація веретеноподібних молекул мимовільно утворить *спіральні структури* (рис. 9.15, *в)*. Тут також відсутній далекий порядок у розташуванні «центрів ваги» молекул, що переважно орієнтовані уздовж осі, спрямованої по директору $\boldsymbol{n}$. Однак $\boldsymbol{n}$ не має постійного напрямку в просторі. Якщо позначити вісь спіралі через z, то $\boldsymbol{n}$ можна описати наступними компонентами:

$$n_x = \cos(q_0 z + \phi),$$
$$n_y = \sin(q_0 z + \phi),$$
$$n_z = 0.$$

Як напрямок осі спирали, так і величина ϕ довільні; тобто, у ХРК спостерігається інший тип порушення симетрії, ніж у НРК. Структура періодична по z, і (оскільки $\boldsymbol{n}$ і $-\boldsymbol{n}$ знову еквіваленти), просторовий період L складає половину кроку спирали:

$$L = \pi/|q_0|.$$

Типове значення L близько 3000 Å, тобто набагато більше розміру молекул. Оскільки L порівняно з довжиною хвилі світла у видимому діапазоні, то періодичність приводить до брегівському розсіюванню світла. Для спірального розташування молекул виконується умова rot $\boldsymbol{n} = -q_0\boldsymbol{n} \neq 0$.

Для різних речовин температурний інтервал існування РК фази може складати від 0,01 до 100 К. У цьому температурному інтервалі відбуваються *фазові переходи*, що визначають багато особливостей рідинних кристалів (рис. 9.15).

Перший перехід – це *плавлення* кристала з появою однієї з РК фаз. Потім можуть відбуватися фазові переходи між різними мезоморфними фазами, і, зрештою, при підвищенні температури часткове упорядкування анізометричних молекул зникає, а «рідинний кристал» перетворюється в «ізотропну рідину».

Типові послідовності переходів при підвищенні температури такі:

ТК → СРК → НРК → ІЖ

ТК → ХРК→ НРК → ІЖ

ТК → СРК-А→ СРК-С→…→НРК → ІЖ

ТК → СРК → ХРК → ІЖ

(ТК – «твердий кристал»; СРК – смектична фаза; НРК – нематична фаза; ХРК – холестерична фаза; ІЖ – «ізотропна рідина»)

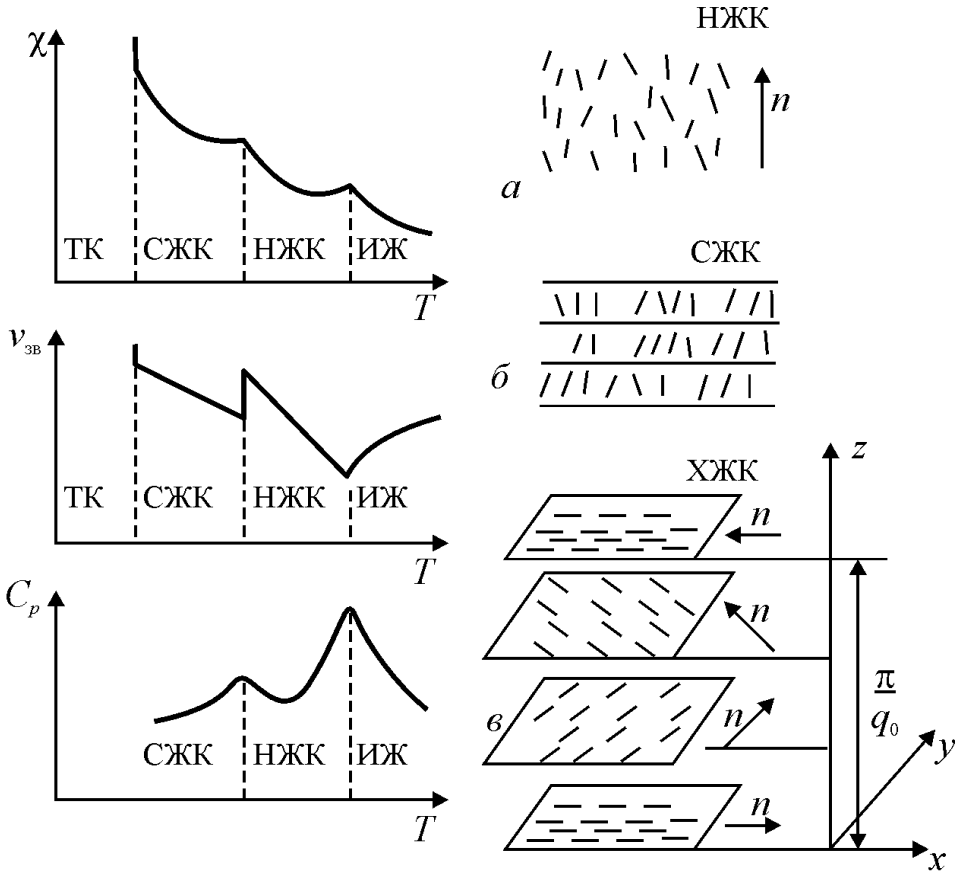


Рис. 9.15. Зміни теплопровідності χ, швидкості звуку $v_{зв}$ і теплоємності при постійному тиску C_p від температури для рідинних кристалів у послідовному процесі зміни мезофазного стану. Показане також розташування молекул: *а* - у нематичній фазі НРК; *б* - у смектику *А* СРК; *у* - у холестеричній мезофазі ХРК (для зручності зображені послідовні площини).

У деяких випадках рідинних кристалів РК смектичних і холестеричних фаз може бути багато. Усі переходи між фазами, як правило, обернені. В околиці мезоморфних переходів змінюються практично усі фізичні властивості речовини, у тому числі електричні й оптичні. При цьому властивості РК виявляються дуже лабільними (податливими). Вони сильно змінюються при зміні прикладених ззовні полів, а також під дією освітленості, температури і тиску. Це пояснюється порушенням балансу між молекулярними взаємодіями в РК, що полегшується близькістю фазових переходів, де структура рідинного кристала хитлива.

Рідинні кристали – це органічні сполуки, молекули яких анізометричні і мають достатньою «твердість» (що забезпечує стійкість їхньої орієнтації) і притягуються друг до друга силами електричної природи (дипольні, квадрупольні і більш складні взаємодії).

Температурний інтервал існування РК мезофази в чистих сполуках звичайно невеликий; наприклад, у МББА (*p*-метоксибензиліден – *p*′-*n*-бутиланілін) від 20 до 46^{o} С, у ЕББА (*p*-етоксибензиліден- *p*′- *n*- бутиланілін) від 35 до 80^{o} С. Однак у сумішах цей інтервал розширюється; наприклад, у евтектиці МББА – ЕББА рідкокристалічна фаза існує в інтервалі, прийнятному для технічних застосувань; від – 16 до +55^{o} С.

Існує кілька теорій, що пояснюють появу РК стану. Найбільш широке поширення одержала «статистична» теорія. Відповідно до цієї теорії, найбільш важливим фактором, що визначає імовірність виникнення рідкокристалічного стану, є *сили міжмолекулярної взаємодії* в деяких речовинах. При переході з ізотропного стану в рідкокристалічне молекули починають орієнтуватися певним чином (наприклад, паралельно один одному). Як правило, молекули речовини, що має схильність до утворення РК стану, є анізометричними. Як уже відзначалося, їхня форма відрізняється від сферичної, маючи, наприклад «веретеноподібну» форму. У таких випадках істотно збільшується внесок диполь-дипольної складової міжмолекулярної взаємодії, у результаті чого виникає додатковий виграш в енергії, що стабілізує рідиннокристалічний стан.

Величина цього енергетичного виграшу значною мірою визначається анізотропією діелектричної поляризуємості молекули, що характеризується величиною $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$, де $\alpha_{\parallel}$ і $\alpha_{\perp}$ – поляризуімості у напрямках, рівнобіжних і перпендикулярних довгої осі молекули. Істотний вплив на величину енергетичного виграшу ΔF роблять сили, обумовлені молекулярним відштовхуванням:

$$\Delta F = -AS^2 - BTS^2 - T\sum(S),$$

де S – ступінь упорядкованості; AS^2 – енергія, обумовлена силами дисперсійної взаємодії (A приблизно пропорційна анізотропії молекулярної поляризуємості); BS^2 – ентропійний внесок, обумовлений упакуванням молекул у рідкому кристалі; $\sum(S)$ – ентропійний внесок, обумовлений орієнтацією молекул.

Теорія дозволяє розрахувати температуру ізотропного переходу:

$$T_{\text{из}} = A/(4{,}55k_B\upsilon^2),$$

де k_B – постійна Больцмана; A – молекулярна константа, що включає анізотропію діелектричної поляризуємості молекули; υ – молярний обсяг

нематичної фази при температурі ізотропного переходу. З формули випливає, що *температура ізотропного переходу росте зі збільшенням анізотропії* молекулярної поляризуємості, але знижується зі збільшенням молярного обсягу.

Серед великої розмаїтості типів рідинних кристалів особливе місце по своїй практичній значимості займають нематичні рідинні кристали (НРК), що відрізняються від інших типів РК одноосьовою упорядкованістю, при якій молекули вибудовуються таким чином, що їхні довгі осі рівнобіжні один одному.

Для деяких речовин молекули самі по собі не володіють анізометричними (рідкокристалічними) властивостями, але їм властива здатність агрегації з іншими молекулами, що приводить до створювання *частково упорядкованої структури*. Саме ця здатність, називана *мезогеністю*, є головною властивістю рідкокристалічних сполук, а вивчення зв'язку між будівлею молекул і їх мезогеністю складає основу хімії РК.

Одним з найбільш важливих параметрів, що характеризують мезогенність сполуки, є ширина температурного інтервалу існування мезофази. Чим більше розрізняються енергії міжмолекулярної взаємодії, спрямованої уздовж довгої осі молекули і перпендикулярно їй, тим ширше температурний інтервал мезофази.

Для розгляду фазових переходів рідинних кристалів звичайно користуються теорією фазових переходів Ландау. Як уже указувалося вище, ця теорія ґрунтується на припущенні про можливості аналітичного опису стану *параметра порядку*, а також на аналітичному описі вільної енергії в околиці фазового переходу. Повний опис переходу вимагає експериментального визначення параметра порядку і термодинамічних характеристик рідкокристалічної речовини.

Параметр порядку не є тим самим для всіх типів мезофазного стану. Наприклад, при описі переходів з нематичної фази в ізотропну у якості параметр порядку використовується *анізотропна частина тензора діамагнітної сприйнятливості*. Для опису переходу з нематичної фази у смектичну фазу (*А-фазу*), як правило, застосовуються дві величини: *щільність розподілу молекул* у смектичних шарах та *відносний зсув шарів*. Експериментальні методи визначення параметрів порядку досить складні і громіздкі.

Вимір термодинамічних параметрів рідинних кристалів поблизу переходів у більшості випадків свідчить про те, що це переходи *першого роду*

(переходи, що супроводжуються стрибком теплоємності і наявністю схованої теплоти). Тому для експериментального визначення температури переходів може бути використаний метод диференціального термічного аналізу (ДТА), при якому експериментально визначається зміна теплоємності досліджуваного об'єкта зі зміною температури.

Детектування фазових переходів (ФП) у РК вимагає застосування високочутливих термодетекторів, оскільки виділювана (що поглинається) теплота при цих ФП дуже мала – на порядок, а іноді і на два порядки менше теплоти плавлення інших органічних речовин. Наприклад, перехід «нематична фаза $\rightarrow$ ізотропний розплав» супроводжується тепловим ефектом не більш як 4 Дж⁄м^3, а перехід між «смектическими *А*- і *С-фазами*» – 0,4 Дж⁄м^3. Варто врахувати, що для дослідження в більшості випадків можуть бути взяті лише дуже невеликі кількості рідкокристалічних речовин.

Вимога високої чутливості детектування і строгої лінійності зміни температури вимірювального блоку повинне виконуватися ще і тому, що для великої групи рідкокристалічних речовин характерна наявність *декількох переходів у вузькому інтервалі температур*. Слід зазначити, що температури фазових переходів є найбільше чуттєвими параметрами до наявності домішок у рідкокристалічній речовині.

Фазові перетворення першого роду припускають можливість термічного гістерезиса внаслідок наступності властивостей фаз. Висока в'язкість рідинних кристалів і їхня мала теплопровідність навіть при мінімальних швидкостях охолодження з інтенсивним перемішуванням створюють передумови для значного переохолодження. Крім того, часто при охолодженні РК-сумішей має місце не кристалізація, а склування зразків, тобто утворення нерівновагого, але термодинамічно досить стійкого стану.

9.6. Узагальнення – фазові переходи

1. За визначеною температурою ступені свободи атомних часток у твердому тілі можна розділити на дві групи. Для одних ступенів свободи енергія взаємодії $U_{\text{вз}}$ мала у порівнянні з енергією теплового руху k_BT, а для інших – велика. Якщо $U_{\text{вз}} << k_BT$, то відповідні ступені свободи поводяться як сукупність часток «майже ідеального газу», і застосовність використування представлень про квазічастинки обгрунтована. Якщо ж $U_{\text{вз}} >> k_BT$, то відповідні ступені свободи, як правило, упорядковуються, але й цей рух, також, як правило, може бути описаний введенням *квазічастинок.*

2. Складним для теорії є випадок, коли енергія взаємодії $U_{\text{вз}} \sim k_BT$, що звичайно відповідає явищу *фазового переходу* у твердому тілі. Практично у всіх речовинах поблизу визначених температур фізичні властивості змінюються не плавно, а стрибком. Така стрибкоподібна зміна властивостей тіла і зветься фазовим переходом. Перехід "*рідина-пар"* – характерний приклад фазового переходу. Перехід "*рідина-кристал"* (кристалізація) – ще один такий приклад. Обидва ці переходи відносять до *переходів І роду*, коли фази, розташовані ліворуч і праворуч від точки переходу, істотно відрізняються друг від друга. Одна фаза переміняє іншу просто тому, що вона енергетично більш вигідна. Щоб перехід відбувся, треба перебороти потенційний бар'єр, що розділяє ці фази. Тому в околиці фазового переходу першого роду можливі як переохолодження, так і перегрівши.

3. Фізика твердого тіла в основному займається вивченням фазових переходів *всередині одного агрегатного стану – твердого*. Особливий інтерес представляють фазові переходи, при яких у кристалі з'являється яка-небудь нова властивість, наприклад, спонтанний магнітний момент при переході з парамагнітного стану у феромагнітне. В інших випадку при переході виникає спонтанний електричний момент у сегнетоелектриках, здатність проводити струм без опору у надпровідному стані і т.п. Ці переходи відносяться до *переходів ІІ роду*: у точці переходу (при $T = T_{\text{К}}$, температура Кюрі) одна з фаз перестає існувати, її переміняє інша. У крапці переходу (при $T = T_{\text{К}}$) фази не можна відрізнити, але якщо відійти з цієї точки, то розходження між властивостями фаз поступово зростає. Так у сегнетоелектричних кристалах зі зниженням температури нижче температури Кюрі $T_{\text{К}}$ росте спонтанний електричний момент, хоч при $T = T_{\text{К}}$ і вище він дорівнює нулеві.

4. Поблизу точки фазового переходу II роду тверде тіло поводиться так, що представлення, засновані на квазічастинках, не можуть адекватно описати експериментальну ситуацію. Справа в тім, що звичайно *сильно взаємодіючими вважаються найближчі сусідні частки* кристала, а взаємодією вилучених часток можна зневажити. Поблизу фазового переходу, навпроти, взаємодія найближчих часток як би компенсує одне одну, і на цьому фоні взаємодія атомних часток, що знаходяться на *далекій відстані друг від друга*, виявляються домінуючим. Взаємодія це носить особливий характер: імовірність колективних рухів настільки ж велика, як і індивідуальних рухів. Аномальне зростання ролі колективних рухів підтверджується експериментом: у кристалі при $T = T_K$ спостерігається максимум теплоємності, магнітна проникність феромагнетиків і діелектрична проникність сегнетоелектриків прагнуть до нескінченності, реально звертається в нескінченність провідність надпровідників і т. п.

5. У твердих тілах фазові переходи можуть бути не тільки другого роду (ФП2) але й близькими до переходів першого роду (ФП1). ФП2 характеризується тим, що енергія в точці переходу змінюється безперервно, температурний гістерезис відсутній, але стрибком змінюються похідні від енергетичних функцій. У разі ФП1 енергетичні характеристики кристала змінюються стрибком, а в околиці переходу спостерігається температурний гістерезис.

6. Мікроскопічні механізми фазових переходів зумовлені різними електронними, пружними, магнітними та іншими взаємодіями в кристалах. В діелектриках ФП часто зумовлений взаємодією електронної і фононної підсистем. Тому поблизу переходу спостерігається істотна зміна як фононного, так і електронного спектра.

7. Макроскопічна теорія ФП заснована на розкладанні у ряд по параметру порядку термодинамічного потенціалу, що характеризує енергію кристала. У якості параметра порядку вибирається найбільш важлива фізична характеристика кристала, що змінюється в процесі переходу. Наприклад, у більшості сегнетоелектриків параметром порядку є спонтанна поляризованість, в сегнетоеластиках – механічна деформація, в упорядкованих магнетиках – намагніченість і т. п.

8. Надпровідність – один з видів квантового руху в кристалах. Надпровідність у металах і сплавах несумісна з «сильним» магнетизмом (феро-, антифero- або феримагнетизмом), а також руйнується в сильних прикладених ззовні магнітних полях. Природа надпровідності полягає в тім, що за низьких

температур електрони в металах можуть робити переміщення, квантове по своїй природі, але макроскопічне по масштабі. Хоча всі електрони мають однаковий заряд і тому відштовхуються друг від друга, у надпровідниках вони утворюють специфічні об'єднання – куперівські пари». Вплив магнітного поля перешкоджає утворенню й існуванню куперівських пар електронів.

9. Енергія надпровідника у разі відсутності у ньому електричного струму нижче, ніж енергія надпровідника зі струмом. Тому надпровідник, по якому тече струм, знаходиться в метастабільному стані, а його стійкість забезпечується тим, що електронові для «виходу з колективу» електронів, що узгоджено рухаються, необхідно звільнитися з «пари» – тобто перебороти деяку енергію (енергетичну щілину). Але вихід електрона з пари «заборонений» законами збереження енергії й імпульсу доти, поки надпровідний струм не занадто великий. Великий електричний струм, створюючи власне магнітне поле, може зруйнувати надпровідність.

10. Крім твердих кристалів існують і «перехідні» стани між кристалічним (анізотропним) і рідким (ізотропним) станами речовини. Рідиннокристалічний *с*тан – це термодинамічно стійкий агрегатний стан, при якому речовина зберігає анізотропію фізичних властивостей – як і тверді кристали, і плинність, характерну для рідин. Таке незвичайне сполучення властивостей обумовлює широке застосування рідинних кристалів (РК) у сучасній електроніці й інформатиці. Справа в тім, що РК знаходиться в стані фазового переходу, «розмитого» у деякому інтервалі температур.

11. Проміжна рідиннокристалічна фаза – між звичайним кристалом і звичайною рідиною – часто називається «мезофазой», а основні види упорядкування молекул називають *нематичними* («ниткоподібними»), *смектичними* («площинними») і *холестеричними* («гвинтовими»).

12. В околиці ФП невеликі за інтенсивністю зовнішні впливи можуть значною мірою змінювати електричні, магнітні та оптичні властивості твердих тіл. Це явище широко використовується в техніці.

Післямова

Наведено основи сучасного підходу до твердих тіл як фізичних об’єктів, що складаються з величезної кількості частинок, рух яких підкоряється законам квантової механіки. До твердих тіл відносяться кристали, полікристали, кераміка, стекла, композити, аморфні речовини та деякі речовини, компактовані з нанокристалічних структур. У підручнику розглядаються, насамперед, актуальні для електроніки *електрофізичні властивості твердих тіл*.

Структура. *Кристали* характеризуються майже ідеальною впорядкованістю внутрішньої побудови. Тому кристали можна описувати тривимірною (3*D*) періодичною просторовою структурою. Характерним для кристалів є трансляційне впорядкування – елементарна комірка з кількох атомів «нескінченно» транслюється в усіх напрямках, створюючи регулярну кристалічну решітку. *Полікристали* складаються з великої кількості невеликих кристаликів (кристалітів). Макроскопічна структура полікристалів здається невпорядкованою, але мікроскопічні складові цієї структури (кристаліти, блоки) являють собою малі кристалики з певно вираженою мікроскопічною структурою і такими ж властивостями, що й великий монокристал. *Склоподібний* та *аморфний* стани твердих тіл характеризуються відсутністю далекої (трансляційної) симетрії. Ці тіла характеризуються лише ближнім порядком у розміщенні атомів.

Для *двохвимірних* (2*D*) систем строго впорядкована структура можлива тільки у площині. Якщо ж така планарна система нановимірна за товщиною та багатократно повторюється у напівпровідниковому кристалі (створюючи надструктуру), то її електронні властивості можуть характеризувати так звану «квантову яму», яка теж має відношення до 2*D* наноструктур. До *одновимірних* (1*D*) наноструктур належать лінійні системи, в яких трансляційне впорядкування спостерігається лише вздовж одного напряму. Відомі також системи, в яких розміри вздовж усіх трьох напрямів є співмірними з відстанню між атомами. Такі *нульвимірні* (0*D*) системи можуть бути «квантовими точками», в яких впорядковані лише $10 – 10^3$ атомів.

Тверде тіло являє собою сукупність дуже великої кількості структурних одиниць – атомів, іонів або молекул – зазвичай сильно пов'язаних один з одним. Властивості ізольованого атома, зазвичай, впливають на природу твердого тіла, складеного з цих атомів, але лише до певної міри – у твердому тілі на властивості атома істотно впливає його оточення (кристалічна решітка). Тому для опису властивостей твердих тіл потрібно користуватися методами, що застосовні до розуміння поведінки *системи багатьох часток*. Хоча тверде тіло

– це система сильно взаємодіючих частинок, у теорії твердих тіл вирішується задача про те, як опис системи сильно взаємодіючих частинок звести до опису систем слабко взаємодіючих квазічастинок.

Симетрія. Створення кристалічних та інших впорядкованих тіл з атомів супроводжується зменшенням енергії в порівнянні з не взаємодіючими атомами. Мінімальний енергії відповідає лише певне розташування атомів (іонів, молекул) один щодо одного, що супроводжується істотним перерозподілом електронної густини між частинками. Кристалізація речовини, тобто перетворення неупорядкованої сукупності атомів (рідини або газу) у регулярні кристалічні решітки, обумовлена прагненням системи атомів зменшити енергію зі зниженням температури. Структура кристала визначається силами, що діють між атомними частинками, і природа цих сил пояснюється квантовою механікою.

Періодичне розміщення атомів у просторі допускає певну класифікацію типів симетрії кристала. Визначення симетрії кристалічних структур може виявитися складною проблемою – елементарна комірка може складатися з десятків атомів або іонів. Симетрія кристала являє собою набір віртуальних операцій, після виконання яких кристал переходить сам у себе. Елементи симетрії – це повороти навколо осей симетрії, зображення в площинах симетрії (гвинтові осі, площини дзеркального ковзання і трансляції).

Сполучення «поворотних» елементів симетрії (осей, зображень) із трансляціями призводить до обмежень можливостей розміщення атомів. Наприклад, у кристалах можуть бути тільки осі симетрії другого, третього, четвертого і шостого рангів (вісь першого порядку тривіальна). За «точковою симетрією» усі кристали мають належати до одного з 32 класів. Усі можливі типи просторової симетрії структур кристалічних решіток (їх 230) визначив кристалограф Федоров. Такий далекий порядок стосується лише ідеально упорядкованих кристалів і може вважатися макросиметрією. У реальних випадках розміщення найближчих атомів (мікросиметрія) порушується як динамічно, так і квазістатично.

Рух у кристалах. У кристалах можливі різні типи руху частинок; більш того, з тієї чи іншої причини у реальних кристалах далеко не завжди частинки розміщуються в ідеальному порядку (який відповідає мінімальній енергії). Нерегулярне розміщення атомів у кристалічних ґратках (атом у міжвузлі, вакансія, дислокація, межа між окремими кристалітами) називають *дефектами* кристалічної решітки. У місцях дефектів енергія кристала підвищена, але в нормальних умовах атоми не можуть перешикуватися і створити енергетично

більш вигідну конфігурацію. Для цього атомам довелося б здолати великі потенціальні бар'єри порівняно з динамічною тепловою енергією їх руху, що дорівнює k_BT. Тільки спеціальні технологічні способи дозволяють створити майже бездефектні кристали.

Одним з видів руху атомів або іонів у твердих тілах є *дифузія*. Механізм її полягає в тому, що у результаті флуктуації кінетична енергія частинок може виявитися настільки великою, що перевищить потенціальний бар'єр, який відокремлює один мікрооб'єм від іншого, і тоді частинка перескакує у сусіднє положення рівноваги. У більшості кристалів імовірність такого процесу за температури 300 К мала, але вона зростає з наближенням до температури плавлення. Згідно з цими уявленнями дифузія може бути прикладом класичного руху атомів у твердих тілах.

Мікросиметрія кристалів порушується також і *динамічно* – у разі будь-якого руху атомів, а особливості у розміщенні сусідніх атомів позначаються на їх можливих рухах. Атоми й іони роблять малі коливання й обертання навколо своїх *положень рівноваги*, які описуються моделлю осцилятора. За досить високої температури атоми можуть коливатися так сильно, що втрачають свій рівноважний стан і перестрибують або в простір між атомами (у цьому разі йдеться про атоми в міжвузлях), або у випадково вільні сусідні положення рівноваги. Такі перескоки за кімнатних і більш низьких температур трапляються досить рідко, але становляться частішими з наближенням температури до температури плавлення кристала. Із підвищенням температури амплітуда коливань атомів зростає, і коли ця амплітуда досягає 3…7 % від міжатомної відстані, кристал зазвичай плавиться.

Зі *зниженням* температури амплітуда коливань атомів значно зменшується. Але навіть у випадку наближення до абсолютного нуля температури атоми не припиняють руху. Цей квантовий рух атомів називають *нульовими коливаннями.* Нездатність зупинити рух за нульової температури є проявом квантових властивостей речовини і не відповідає уявленням класичної фізики про те, що за температури $T = 0$ К повинен настати повний порядок у розміщенні вже нерухомих атомів. Квантовий рух може суттєво впливати на проходження низькотемпературних фазових переходів.

Іншим порушенням уявлень про «класичний порядок» у кристалах можуть бути вакансії, коли у кристалі є випадкові дефекти в розміщенні атомів, що полягають у відсутності атомів у деяких вузлах кристалічних решіток. Якщо на вакантний вузол перескочив сусідній атом, то вакансія пересунулася на місце, що звільнилося. Роль вакансій дуже велика в дифузії атомів у твердих тілах.

Для того, щоб вакансія перемістилася, атом повинен перебороти значний потенціальний бар'єр. Тому ці процеси рідкісні за низьких температур, а коефіцієнт дифузії швидко наближається до нуля зі зниженням температури.

До **механічних властивостей** твердих тіл, що відповідають *внутрішнім зв'язкам* між молекулами й атомами речовини, відносяться, в основному, пружність, міцність, твердість і в'язкість і та ін. У залежності від симетрії дії зовнішніх механічних сил розрізняють: лінійно-напружений, площинно-напружений та об'ємно-напружений стани, а також напруження чистого зсуву та гідростатичний тиск. Відгуком на зовнішнє напруження може бути деформація, яка, згідно закону Гука, прямо пропорційна до механічного напруження і класифікується на одновимірну, двовимірну та тривимірну.

Для розгляду пристроїв електроніки найбільш важливою механічною властивістю слід вважати пружність (яка залежить сили зв'язку атомів у кристалах) та швидкість пружних хвиль у кристалах (на яку, крім пружності, впливає питома густина). Поширення одновимірних, поверхневих та об'ємних пружних хвиль у твердих тілах, а також резонансні властивості твердих стрижнів, балок, мембран, тощо – теж описуються за допомогою тензора пружної жорсткості. Збуджені електричним методом пружні хвилі широко використовуються у сучасних акустоелектронних, акустооптичних, мікрохвильових та інших пристроях мікроелектроніки.

Теплові властивості твердих тіл обумовлені *внутрішньою енергією руху* молекул, атомів та електронів і характеризуються теплоємністю, теплопровідністю та термічним розширенням. *Теплоємність* – це здатність накопичувати теплову енергію в матеріалі при його нагріванні. Розглядаються кілька теорій решіткової теплоємності твердого тіла. По-перше, це закон сталості теплоємності, виведений із класичних представлень і з певною точністю справедливий лише для нормальних і підвищених температур. По-друге, це квантова теорія теплоємності Ейнштейна – перша вдала спроба застосування квантових законів до опису низькотемпературної теплоємності. По-третє, це квантова теорія теплоємності Дебая, яка краще погоджується з експериментами за низьких температур, ніж теорія Ейнштейна. Нарешті, розглядається динамічна теорія кристалічної решітки Борна, як найбільш досконала спроба описати динаміку кристалічної решітки, що включає й теорію теплоємності.

Теплопровідність – це перенос теплоти структурними частинками речовини (молекулами, атомами, електронами) у процесі їх теплового руху. *Коефіцієнт термічного розширення* характеризує особливості внутрішніх

зв'язків атомів, іонів або молекул, у тому числі і величину енергії цих зв'язків. Ця енергія значною мірою визначається таким фундаментальним параметром кристала, як його температура плавлення.

Квазічастинки. Механічні властивості більшості кристалів (міцність, твердість, пружність і т. ін.) зумовлюють назву агрегатного стану речовини: тверде тіло. Але в будь-якому твердому тілі відбувається багато різноманітних взаємодій між частинками, що визначають електричні й теплові властивості речовини. Тому для пояснення особливостей твердих тіл передбачається, що в них «сховані» інші стани, які нагадують за властивостями основні агрегатні стани речовини: і *гази* квазічастинок, і квантові *рідини* (електрони металу), і навіть електронно-діркова *плазма* (у напівпровідниках).

Квазічастинки – це *колективні рухи* багатьох частинок твердого тіла (наприклад, коливання атомів кристалічної решітки). Хоча у кожному коливанні беруть участь дуже багато атомів, цей рух усе ж таки має атомний масштаб, оскільки середня енергія кожного коливання (фонона) приблизно дорівнює k_BT. Для частинок, кількість яких у будь-якому стані необмежена, діє статистика Бозе – Ейнштейна і такі частинки називаються *бозонами*. Якщо ж частинки підлягають принципу Паулі (тобто у певному стані може перебувати лише одна частинка), то для них діє статистика Фермі – Дірака, а частинки називаються *ферміонами*.

До ферміонів відносяться, у першу чергу, *електрони*, які у кристалі є зарядженими колективними збудженнями і мають різну (у тому числі і анізотропну) ефективну масу. Серед бозонів у книзі були розглянуті *фотони* – електромагнітні хвилі, що можуть розповсюджуватись як у вакуумі, так і в кристалі-діелектрику. До квазічастинок-бозонів відносяться *фонони* – пружні хвилі у кристалах, основний тепловий резервуар твердого тіла, а також *магнони* (спінові хвилі), що існують у феромагнетиках, антиферомагнетиках, феримагнетиках.

Є явища, у яких беруть участь багато квазічастинок. Наприклад, теплоту переносять і фонони, і електрони, і магнони. Однак перенесення електричного заряду реалізується здебільшого електронами, а за магнітний момент феромагнетиків відповідають магнони. Інший приклад колективного руху у кристалах – електронне збудження атома або молекули, що виникає, наприклад, за рахунок поглинання кванта світла. Це збудження не локалізується у певній комірці кристала, а рухається з комірки в комірку у вигляді *екситону Френкеля*. Середня енергія екситону того ж порядку, що й енергія збудженого стану окремого атома.

Відповідно до класичних законів середня енергія теплового руху частинки дорівнює k_BT і тому внутрішня теплова енергія тіла $E \sim Nk_BT$, де N – кількість частинок у тілі. Однак зі зниженням температури проста лінійна залежність $E(T)$ порушується, оскільки внутрішня енергія твердого тіла наближається до нуля швидше, ніж за лінійним законом. Цей факт пояснюється дискретним (квантовим) характером енергетичного спектра твердих тіл. Річ у тім, що зі зниженням температури окремі колективні рухи атомів або іонів (квазічастинки) «виморожуються». Зазвичай це відбувається за температури нижчої за 100…200 К, але для деяких кристалів нелінійність у залежності $E(T)$ спостерігається і діапазоні більш високих температур. Чим більша різниця енергій між енергетичними рівнями еквівалентного осцилятора, тим за більш високої температури «вимерзає» відповідний рух. Через це квантові рухи у твердих тілах можуть спостерігатися за різних температур.

Електрони у кристалах, зонна теорія. Рухи різних атомних частинок у твердому тілі настільки розрізняються, що часто можна, вивчаючи одні частинки, знехтувати рухом інших. Наприклад, швидкість руху атомів або іонів у твердому тілі дуже мала порівняно зі швидкістю електронів, і тому, розглядаючи рух електронів, іони можна вважати нерухомими (*адіабатичне наближення*). Точність цього наближення визначається параметром $(m/M)^{1/2}$ – відношенням маси електрона m до маси іона M.

Аналіз рівняння Шредінгера для електрона в кристалі (теорема Блоха) показує, що хвильова функція в цьому випадку залежить від деякого вектора k, модуль якого має розмірність оберненої довжини, і тому вводиться в розгляд *квазіімпульс*. Це поняття виявляється дуже корисним для розглядання багатьох аспектів електронної теорії твердих тіл. Значно спростити опис руху електронів в кристалі дозволило введення поняття *ефективної маси* – такої маси, яку треба приписати електрону, щоб його рух у кристалі під дією зовнішньої сили мав форму другого закону Ньютона. Концепція ефективної маси виявилася дуже плідною у фізиці твердого тіла і, зокрема, у фізиці напівпровідників.

Розв’язки рівняння Шредінгера мають вигляд хвиль Блоха для дійсних значень хвильового вектора $\bar{k}$ у межах зведеної зони, а відповідні значення енергії електронів утворюють дозволені енергетичні зони: для електронів на валентних зв’язках – *валентну зону*, а для першого збудженого стану валентних електронів – *зону провідності*. У металах ці зони перекриваються, а у напівпровідниках і діелектриках між валентною зоною і зоною провідності є *енергетична щілина* E_g, або *заборонена зона.* У забороненій зоні немає хвильових станів електронів і її можна розглядати як енергетичний бар’єр між

електронами, зв’язаними на валентних рівнях станами, і вільними електронами, яким відповідає зона провідності.

Метали та надпровідність. Більшість металів кристалізується в кубічному і гексагональному щільному упакуванні, а також в об'ємноцентрованій кубічній решітці. Міжатомні відстані в кристалічній структурі металів характеризуються «металічним іонним радіусом». Електрони у металі завжди перебувають в русі з ферміївською швидкістю $\upsilon_F \sim 10^6$ м/с. Цей рух хаотичний, різні електрони рухаються з різними швидкостями і їх рух має місце навіть за найнижчих температур. Електронний газ у металах за звичайних температур перебуває в стані *виродження* і тому енергія електронного газу майже не залежить від температури. Це означає, що на нагрівання електронного газу теплота практично не витрачається, що й зумовлює малу електронну теплоємність металів. Однак теплопровідність металів велика, оскільки кількість електронів в одиниці об’єму металу дуже велика. Тому зазвичай значення коефіцієнта електронної теплопровідності λ_e металів набагато більше, ніж $\lambda_ф$ діелектриків, де теплопровідність переважно фононна.

Найбільш характерною фізичною ознакою металів треба вважати *негативний температурний коефіцієнт електричної провідності*, тобто зниження електричної провідності металу із підвищення температури. Механічні властивості металів характеризуються границею міцності під час розтягання, відносним подовженням під час розриву, крихкістю, твердістю й іншими параметрами; ці властивості великою мірою залежать від механічного і термічного оброблення, наявності домішок і т. ін.

Надпровідність є одним з видів квантового руху, одним з «кооперативних» ефектів в ансамблі електронів провідності і її не можна пояснити в межах простих моделей «незалежних електронів». У техніці надпровідність цікава в тому сенсі, що у надпровідниках відсутній скін-ефект і це суттєво знижує втрати енергії. Крім того, як було встановлено Джосефсоном, на контактах різних надпровідників, розділених тонким шаром діелектрика, можливі ефекти генерації НВЧ та реалізація різноманітних чутливих сенсорних пристроїв.

Надпровідність несумісна із «сильним» магнетизмом (феро-, антифero- та феромагнетизмом), а також руйнується в сильних прикладених ззовні магнітних полях. Природа надпровідності полягає в тому, що за низьких температур у багатьох металах електрони можуть робити переміщення, квантове за своєю природою, але макроскопічне за масштабом. Хоча всі електрони мають

однаковий заряд і тому відштовхуються один від одного, у надпровідниках вони утворюють об'єднання – куперівські пари.

Енергія надпровідника без електричного струму в ньому нижча від енергії надпровідника зі струмом. Тому надпровідник, по якому тече струм, перебуває у метастабільному стані, а його стійкість забезпечується тим, що електрону для виходу з колективу куперівських електронів, який рухається узгоджено, необхідно звільнитися з пари – тобто перебороти деяку енергію (енергетичну щілину). Вихід електрона з пари заборонений законами збереження енергії й імпульсу доти, доки надпровідний струм не надто великий. Вплив магнітного поля перешкоджає утворенню й існуванню куперівських пар електронів. Великий електричний струм, створюючи власне магнітне поле, може зруйнувати надпровідність.

Магнетики. Магнітна взаємодія виявляється у тому, що електричні заряди впливають один на одного *на відстані* за допомогою магнітного поля. Мікроскопічними джерелами магнітного поля є орбітальні й спінові магнітні моменти елементарних частинок, атомів і молекул, а у макроскопічному масштабі магнітне поле створюється електричним струмом або постійними магнітами. Кристали зазвичай характеризуються слабким магнетизмом, зумовленим їх магніто-невпорядкованою структурою, але велике значення мають деякі кристали із сильним магнетизмом (магнітно-впорядковані).

Магніто-невпорядкованими кристалами є, по-перше, *діамагнетики*, у яких атоми (іони, молекули) не мають власного магнітного моменту, а магнітне поводження матеріалу визначається молекулярними струмами, які у магнітному полі змінюються так, щоб частково компенсувати зміну магнітного потоку через речовину. По-друге, до магніто-невпорядкованих кристалів відносяться *парамагнетики*, що мають власні ненульові магнітні моменти атомів, і ці моменти орієнтуються уздовж прикладеного ззовні магнітного поля.

До сильних магнетиків із магнітно-впорядкованою структурою відносяться *феромагнетики*, у яких через обмінну взаємодію енергетично вигідною виявляється рівнобіжна орієнтація магнітних моментів атомів або молекул; *антиферомагнетики*, у яких обмінна взаємодія така, що у кристалі формуються антипаралельно орієнтовані підрешітки, магнітні моменти яких складають у сумі нульову намагніченість, та *феримагнетики,* які, на відміну від антиферомагнетиків, не досягають повної компенсації магнітних моментів під решіток, і тому кристал у цілому має ненульову спонтанну намагніченість.

В останні роки активно розвивається нова науково-технічна галузь – *магнітоелектроніка,* («спінтроніка»), яка займається вивченням і практичними

застосуваннями ефектів і пристроїв, що використовують *спіни електронів* (магнітооптичні взаємодії у металевих і напівпровідникових структурах, а також квантові магнітні явища у структурах нанометрового розміру). Перенос електричного струму через магнітний перехід за певних умов супроводжується процесом перенесення спіну, що призводить, зокрема, до перемагнічування шаруватих нанорозмірних структур.

Діелектрики можуть мати різну структуру (кристали, стекла, кераміка, полімери) і відрізняються тим, що в них може існувати електростатичне поле, у кристалах діелектриків ширина забороненої зони більша за 3 еВ, а їх електропровідність за нормальних умов нижча за 10^{-10} См/м. За змінної електричної напруги струм електричного зсуву в діелектриках перевищує струм електропровідності. Найважливішою характеристикою діелектриків є *діелектрична проникність* ε*;* відповідно, найважливішим з електричних ефектів у діелектриках є електрична *поляризація. Пружна* (деформаційна) поляризація слабко залежить від температури, а також є найменш інерційним видом поляризації, і тому вона зумовлює високочастотні й оптичні властивості діелектриків. Механізми *теплової* (релаксаційної) поляризації зумовлені головним чином структурними дефектами діелектриків і призводять до дисперсії ε та діелектричних втрат на низьких частотах і радіочастотах.

Дисперсія діелектричної проникності – взаємозумовлена зміна дійсної та уявної частин ε^* у разі зміни частоти. Основною властивістю дисперсії $\varepsilon^*(\omega)$ є виконання співвідношень Крамерса–Кроніга, яким повинно задовольняти будь-яке дисперсійне рівняння. У широкому діапазоні частот і в різних кристалографічних напрямках у діелектриках зазвичай спостерігається кілька ділянок дисперсії $\varepsilon^*(\omega)$, які утворюють *діелектричний спектр*.

У сильному електричному полі у разі досягнення деякого порогового значення напруженості в діелектрику відбувається електричний пробій: величина струму, що проходить через діелектрик, катастрофічно росте і крізь діелектрик проходить електричний розряд (іскра або дуга). Основним фізичним механізмом першої стадії пробою (втрата електричної міцності) є ударна іонізація електронами, внаслідок якої різко зростає концентрація носіїв заряду за рахунок виникнення електронної лавини. Така форма пробою діелектриків називається *електронним пробоєм,* що характеризується дуже малим часом розвитку процесів втрати електричної міцності.

Активні діелектрики здатні перетворювати енергію і інформацію, яку несуть електричні сигнали. П'єзоелектрики перетворюють механічну енергію в

електричну або, навпаки, електричну енергію – в механічну. П'єзоефект спостерігається у нецентросиметричних кристалах та структурах і є непарним (лінійним) ефектом. П'єзоефектом можна керувати зовнішнім електричним полем, наприклад, змінювати частоту п’єзорезонансу або параметри фільтрів на поверхневих акустичних хвилях. Ефективність електрокерування п'єзоефектом найбільш значна в діелектриках з великою діелектричною проникністю.

Піроелектрик теж являє собою твердотільний перетворювач енергії. П'єзоелектрика пов'язана з електромеханічним перетворенням, а піроелектрика – з теплоелектричними. Таке перетворення енергії в твердому тілі можливо тільки в тому випадку, якщо діелектрик (кристал, полікристал або полімер) є поляризованим; тобто піроелектрик має спонтанну поляризацію. Теплоелектричне перетворенні є піроелектричним ефектом, а зворотне йому електротеплове перетворення енергії є електрокалорічним ефектом.

Сегнетоелектрики характеризуються спонтанної поляризацією, напрямок якої може бути змінено прикладеним ззовні електричним полем. Власну поляризацією, крім сегнетоелектриків, мають також і електрети, і полярні кристали. Однак, на відміну від нерівноважної залишкової поляризації електретів, спонтанна поляризація полярних діелектриків характеризує їх стабільний (термодинамічно стійкий) стан. Від піроелектриків сегнетоелектрики відрізняє їх здатність до *переполяризації* – переорієнтації спонтанної поляризації під дією електричного поля. При цьому спостерігається діелектричний гістерезис.

Напівпровідники відрізняються великою лабільністю (піддатливістю) своєї електронної структури до зовнішніх впливів. Технологічними методами (уведенням домішок та ін.) можна керувати значенням електропровідності – змінювати її у мільярди разів; таким же чином можна керувати і часом життя носіїв заряду, а також створювати у структурі напівпровідників квантові ями, квантові нитки і квантові точки. У напівпровідниках мобільність носіїв заряду (електронів і дірок) може бути вищою, ніж у металах, і у той же час, як і в діелектриках, в напівпровідниках можна створювати електричні поля, що й дозволяє керувати струмом носіїв заряду.

Напівпровідниками вважаються кристали, ширина забороненої зони яких складає порядку декількох електрон-вольт. Напівпровідники – матеріали, які за своєю питомою провідністю займають проміжне місце між провідниками і діелектриками і відрізняються від провідників сильною залежністю провідності від концентрації домішок, температури і впливу різних видів випромінювання. Основною властивістю цих матеріалів є *збільшення* електричної провідності з

ростом температури. Поблизу абсолютного нуля температури напівпровідники за електропровідністю мають властивості діелектриків.

Під впливом теплових коливань у напівпровіднику безупинно генеруються вільні носії заряду – електрони провідності і дірки. Також безупинно електрони і дірки рекомбінують. Під дією цих двох процесів – генерації і рекомбінації – у напівпровіднику за даної температури існує визначена *рівноважна концентрація* вільних носіїв заряду. Значення рівноважної концентрації електронів і дірок у даному напівпровіднику залежить від температури, а також від типу і концентрації введеної домішки. Вільні носії заряду знаходяться у стані безладного хаотичного руху, що відбувається з великою швидкістю. За звичайних умов середня швидкість такого хаотичного руху перевищує 10^5 м/с. Під дією електричного поля на цей хаотичний рух накладається *спрямований дрейф* носіїв заряду в електричному полі.

Спільна дія на напівпровідники електричного поля, магнітного поля, температурного градієнту і освітлення призводить до багатьох *кінетичних ефектів* (електричних, оптичних, гальваномагнітних, термомагнітних і ін.), за яких виникає різниця електричних потенціалів або температур, або ж змінюється електропровідність і теплопровідність.

Фазові переходи. У більшості випадків за певної температури всі степені вільності атомних частинок у твердому тілі можна розділити на дві групи. Для одних степенів вільності енергія взаємодії $U_{\text{вз}}$ мала порівняно з k_BT, а для інших – велика (параметр k_BT є мірою енергії теплового руху). Якщо $U_{\text{вз}} << k_{\text{Б}}T$, то відповідні степені вільності поводяться як сукупність частинок майже «ідеального газу», і застосовність уявлень про квазічастинки очевидна. Якщо ж $U_{\text{вз}} >> k_BT$, то відповідні степені вільності упорядковуються, але і цей рух також можна описати введенням квазічастинок.

Складним для теорії є випадок, коли енергія взаємодії $U_{\text{вз}} \sim k_BT$, що зазвичай відповідає явищу *фазового переходу* у твердому тілі. У всіх речовинах поблизу визначених температур фізичні властивості змінюються не плавно, а стрибком. Таку стрибкоподібну зміну властивостей тіла і називають фазовим переходом. Перехід *рідина–пар* – характерний приклад фазового переходу. Перехід *рідина–кристал* (кристалізація) – ще один такий приклад. Обидва ці переходи належать до *переходів першого роду*, коли фази, розташовані до і після точки переходу, істотно відрізняються одна від іншої. Одна фаза змінює іншу просто тому, що вона енергетично більш вигідна. Щоб перехід відбувся, треба подолати потенціальний бар'єр, що розділяє ці фази. Тому в околі фазового переходу першого роду можливі як переохолодження, так і перегрівання.

Фізика твердого тіла займається здебільшого вивченням фазових переходів *всередині одного агрегатного стану – твердого*. Особливий інтерес становлять фазові переходи, за яких у кристалі з'являється яка-небудь нова властивість, наприклад, спонтанний магнітний момент у разі переходу з парамагнітного стану у феромагнітний стан. В інших випадках під час переходу виникає спонтанний електричний момент (сегнетоелектрики), спонтанна деформація (сегнетоеластики) або здатність проводити струм без опору (надпровідники) і т. ін. Ці переходи належать до *переходів другого роду*: за температури переходу $T_К$ (температура Кюрі) одна з фаз перестає існувати, її змінює інша. У самій точці переходу ($T = T_К$) фази не можна розрізнити; але, якщо віддалитися від цієї точки, то розбіжність між властивостями фаз зростає. Так, у феромагнетиках нижче від точки Кюрі з'являється і зростає в міру охолодження спонтанна намагніченість, у сегнетоелектричних кристалах, якщо температура нижча за температуру Кюрі $T_К$, зростає спонтанний електричний момент, хоч за температури $T = T_К$ і вище неї він дорівнює нулю.

Поблизу точки фазового переходу другого роду тверде тіло поводиться так, що уявлення, які ґрунтуються на квазічастинках, не можуть адекватно відповідати експериментальній ситуації. Зазвичай сильно взаємодіючими вважаються найближчі сусідні частинки кристала, а взаємодією віддалених частинок можна знехтувати. Однак поблизу фазового переходу взаємодія найближчих частинок немовби компенсує одна одну, і на цьому фоні взаємодія атомних частинок, що розміщені на *далекій відстані одна від одної*, виявляється домінуючою. У разі такого переходу аномальне підвищення ролі колективних рухів підтверджується експериментом: у кристалі за температури $T = T_К$ спостерігається максимум теплоємності та сильна аномалія коефіцієнту термічного розширення, магнітна проникність феромагнетиків і діелектрична проникність сегнетоелектриків у точці Кюрі прагнуть до нескінченності, реально нескінченною стає провідність надпровідників і т. ін.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. – 791 с.

2. *Ашкрофт Н.* Физика твердого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М.: Мир, 1979. – Т. 1. – 400 с.

3. *Болеста І.* Фізика твердого тіла / І. Болеста. – Л.: Вид-во відділу ЛНУ ім. Франка, 2003. – 479 с.

4. *Курик М.* Фізика твердого тіла/ М.В. Курик, В.М. Цмоць. – К. Вища шк., 1985. – 343 с.

5. *Заячук Д.* Нанотехнології і наноструктури: навч. посіб. / Д. М. Заячук. – Львів: Вид-во «Львівська політехніка», 2009. – 580 с.

6. *Горбачев В.* Физика полупроводников и металлов: учеб./ В. В. Горбачев, Л. Г. Спицына. – М.: Металлургия, 1982. – 336 с.

7. *Шалимова К.* Физика полупроводников: учеб. / К. В. Шалимова. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 392 с.

8. *Зеегер К.* Физика полупроводников / пер. с англ. – М.: Мир, 1977. 615с.

9. *Москалюк В.* Физика электронных процессов: учеб. пособие / В. А. Москалюк, Ю. С. Синекоп, Р. Кассинг. – К.: УкрИНТЭИ, 2001. – Ч. 1. – 148 с.

10. *Москалюк В.* Физика электронных процессов учеб. пособие / В. А. Москалюк. – К.: Аверс, 2004. – Ч. 2. – 186 с.

11. *Барабаш Р. И.* Физика металлов / Р. И. Барабаш, М. В. Білоус, Б. В. Егоров. – К.: Высш. шк., 1992. – 351 с.

12. *Уманский Я. С.* Физика металлов / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков. – М.: Атомиздат, 1978. – 351 с.

13. *Фейнман Р.* Фейнмановские лекции по физике / Р. Фейман, Р. Лейтон, М. Сэндс: в 10 т. – М.: Изд-во Мир, 1966. – 256 с.

14. *Каганов М. И.* Электроны, фононы, магноны / М. И. Каганов. – М.: Наука, 1979. – 192 с.

15. *Вихман Э.* Квантовая физика / Э. Вихман.: в 5 т. Берклиевский курс физики. – М.: Наука, 1974 – 415 с.

16. *Золотухин И.* Основные направления физического материаловедения / И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин, О. В. Стогней. – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2000. – 360 с.

17. *Кравченко А.* Магнитная электроника / А. Ф. Кравченко. – Новосибирск: Изд-во Сибирского отд-ния РАН, 2002. – 395 с.

18. *Заячук Д.* Нанорозмірні структури і надгратки: навч. посіб. / Д. М. Заячук. – Львів: Вид-во «Львівська політехніка», 2006. – 220 с.

19. *Кравченко А.*. Электронные процессы в твердотельных системах пониженной размерности / А. Ф. Кравченко, В. Н. Овсюк. – Новосибирск: Изд-во Новосиб. ун-та, 2000. – 448 с.

20. *Драгунов В*. Основы наноэлектроники / В. П. Драгунов, И. Г. Неизвестный, В. А. Гридчин. – М.: Физматкнига, 2006. – 494 с.

21. *Воронов С.* Физическое материаловедение. Перспективные направления материаловедения: учеб. пособие / С. А. Воронов, Л. П. Переверзева, Ю.М. Поплавко. – К.: НТУУ «КПИ», 2004. – Ч. 1 – 195 с.

22. *Гусев А.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М.: Физматлит, 2007. – 415 с.

23. *Лозовский В.* Нанотехнология в электронике / В. Н. Лозовский, Г. С. Константинова, С. В. Лозовский. – М.: Изд-во «Лань», 2008. – 327 с.

24. *Свечников Г.* Нанотрубки и графен – материалы электроники будущего / Г. С. Свечников, А. Н. Морозовская. – К.: Логос, 2009. – 164 с.

25. *Поплавко Ю.* Фізічне матеріалознавство. Ч. 2. Діелектрики. / Ю.М. Поплавко, Л.П. Переверзєва, А. С. Воронов, Ю.І. Якименко. – К. Політехнік, 2007. – 390 с.

26. *Якименко Ю.* Фізичне матеріалознавство. Ч. 1.Основні напрямки матеріалознавства/ Ю.І. Якименко Ю.М., А. С. Воронов, Ю.М. Поплавко,– К. Політехнік, 2011. – 300 с.

27. *Поплавко Ю.* Фізічне матеріалознавство. Ч. 3. Провідники та магнетики. / Ю.М. Поплавко, А. С. Воронов, Ю.І. Якименко. – К. Політехнік, 2011. – 372 с.

28. *Поплавко Ю.* Фізічне матеріалознавство. Ч. 3. Напівпровідники. / Ю.М. Поплавко, В.І. Ільченко, А. С. Воронов, Ю.І. Якименко. – К. Політехнік, 2011. – 333 с.

29. *Nanoelectronics* and information technology. Advanced electronic materials and novel devices. Edited by Rainer Waser. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003. – 1001 p.

30. *Nanostructured* materials and nanotechnology. Edited by Hari Singh Nalva. Academic Press, 2002. – 834 p.

31. *Van Vlack L. H.* Elements of Material Science and Engineering (Sixth edition), Addison Publishing Co., 1989. – 600 p.

32. *Waser R.* Nanoelectronics and information technology / Waser Rainer. – Wiley-VCH, 2005. – 1001 p.