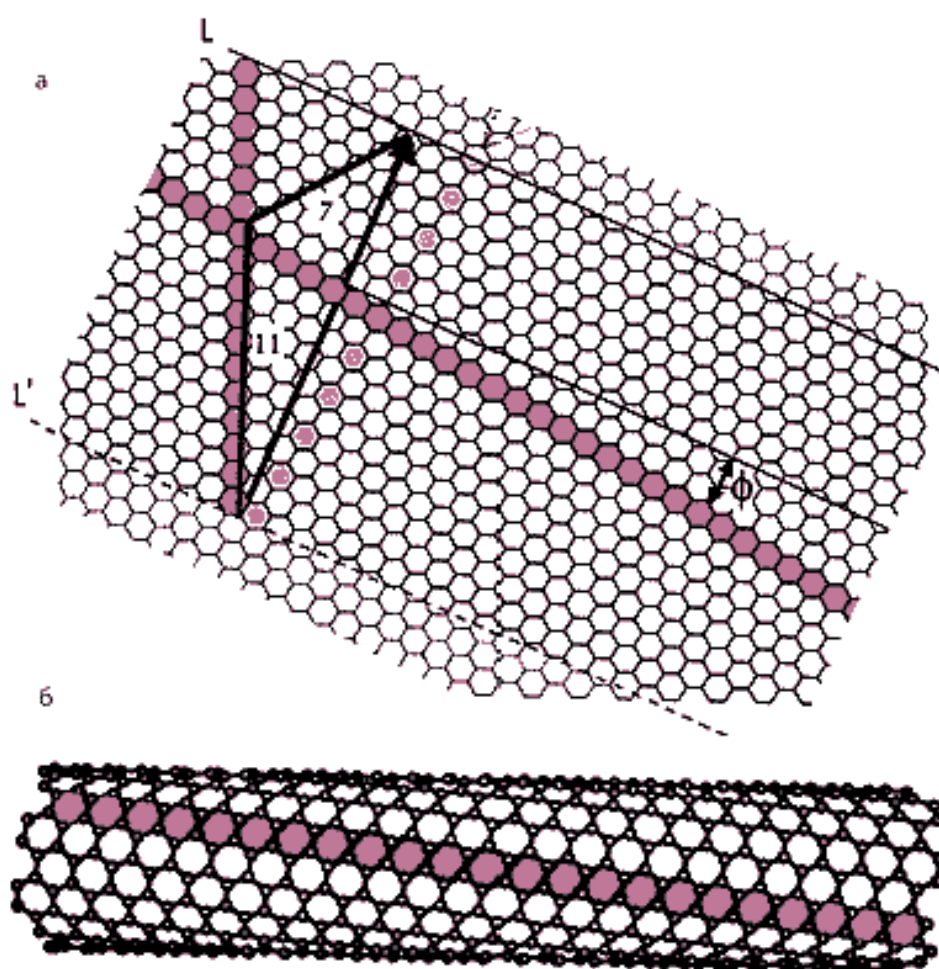


П.Г. Плотников, Л.В. Плотникова

Актуальные темы физики твёрдого тела

Учебное пособие



Санкт-Петербург
2016

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

П.Г. Плотников, Л.В. Плотникова

Актуальные темы физики твёрдого тела

Учебное пособие

Санкт-Петербург
2016

Плотников П.Г., Плотникова Л.В. Актуальные темы физики твёрдого тела: Учебное пособие. – СПб: НИУ ИТМО, 2015. – 102 с.

В учебном пособии представлен цикл лекций для изложения основных положений физики твёрдого тела: истории; экспериментальных фактов, лежащих в основе квантовых представлений; электрических и магнитных свойств кристаллических твёрдых тел; затронуты темы «нано–», поверхностей и фазовых переходов в твёрдых телах; рассматриваются экспериментальные методы исследования поверхностей.

Пособие предназначено для бакалавров, обучающихся по направлению 16.03.01 «Техническая физика» Физические принципы аналитического приборостроения.

Рекомендовано к печати Ученым советом Университета ИТМО, протокол № 2 от 25.01.2016 года



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2016

© Плотников П.Г., 2016

© Плотникова Л.В., 2016

СОДЕРЖАНИЕ

Аннотация	4
Лекция №1 Введение в данный курс. Твёрдое тело (<i>ТТ</i>)	5
Лекция №2 Немного о кристаллографии	10
Лекция №3 Зонная теория твёрдого тела	20
Лекция №4 Физические свойства полупроводников	31
Лекция №5 Магнитные свойства твёрдых тел	36
Лекция №6 Фазовые переходы второго рода	50
Лекция №7 Физические процессы при контакте на границе ТТ. Абсорбция. Адсорбция. Адгезия. Диффузия	56
Лекция №8 Физико – химические свойства поверхности твёрдого тела. Особенность поверхностных состояний	72
Лекция №9 Экспериментальные методы исследования поверхности	84
Приложение (на английском языке)	94
Литература	100
О кафедре ИТТЭК Университета ИТМО	101

АННОТАЦИЯ

Настоящее пособие содержит цикл лекций «Актуальные темы физики твёрдого тела» в рамках дисциплины «Теоретическая физика (физика твёрдого тела) (Б.3.1.15-ИТТЭК)», которая является частью обще-профессионального цикла дисциплин подготовки студентов – бакалавров IV курса по направлению подготовки 223200 Техническая физика. Дисциплина реализуется на инженерно-физическом факультете СПб НИУ ИТМО кафедрой Информационных технологий топливно-энергетического комплекса.

Курс рассчитан на один семестр (4 курс 7 семестр 17 академических часов) и состоит из одного модуля.

Учебное пособие охватывает круг вопросов, связанных с изучением истории предмета; экспериментальных фактов, лежащих в основе квантовых представлений; положений зонной теории; физических свойств кристаллических твёрдых тел. Авторы попытались затронуть вопросы современных подходов и методы изучения нанообъектов в том числе низкоразмерных систем (композитов).

Учебное пособие состоит из девяти лекций и одного приложения со сквозной нумерацией формул, рисунков и таблиц.

В данном пособии авторы попытались изложить материал в простом и доступном для усвоения виде и, вместе с тем, представить адекватную современному уровню знаний научную картину мира в части физики кристаллического твёрдого тела и показать современные экспериментальные методы исследования низкоразмерных систем. Надеемся, что данное пособие поможет слушателям получить необходимую базу для дальнейшего изучения предмета, вскрыть физическую, естественно – научную сущность проблем, возникающих в ходе профессиональной деятельности, провести их качественный и количественный анализ.

В результате освоения предложенного курса студенты должны получить навыки и умения работы на различных экспериментальных физических приборах, способность самостоятельно проводить сложные физико–химические исследования и решать соответствующие задачи.

Лекция №1

Введение в данный курс. Твёрдое тело (TT) – это одно из четырёх агрегатных состояний вещества или один из видов конденсированного состояния.

Какие вы знаете агрегатные состояния?

1. *Газ* (свободные атомы или молекулы, не имеет ни объёма, ни формы, не имеет свободной поверхности).

2. *Жидкость* (связанные атомы или молекулы, не имеет формы, но имеет объём, образуется свободная поверхность, отсутствует дальний порядок).

3. *Твёрдое тело* (у кристаллов возникает дальний порядок, имеет форму и объём, формируется фиксированная поверхность).

4. *Плазма* (частично или полностью ионизированный газ, состоящий из нейтральных атомов или молекул, ионов и электронов, в целом «квазинейтральный»).

Твёрдое тело – наиболее часто используемый человеком материал от древних веков (механические и конструкционные свойства TT) до настоящего времени (физические, химические и др. свойства).

Какие свойства твёрдых тел использовались в древности?

Уникальность гелия. Все вещества в природе затвердевают при атмосферном давлении и температуре $T > 0$ К (градусов Кельвина). Исключение составляет гелий (He), который остаётся жидким при атмосферном давлении вплоть до температуры $T = 0$ К. Для кристаллизации гелия (He) необходимо давление в 24 атм. при температуре $T = 1.5$ К. Это уникальное свойство гелия (He) находит объяснение в *квантовой теории твёрдого тела* и жидкостей.

Исследования свойств TT объединились в большую область – *физику твёрдого тела*, развитие которой стимулируется как фундаментальной наукой, так и потребностями техники. Около половины физиков мира работают в области физики *конденсированного состояния*, почти половина всех научных физических публикаций относится к исследованию твёрдых тел. Физика TT – источник новых материалов. Новые физические идеи, рождающиеся в физике TT , проникают в *ядерную физику, астрофизику, биофизику* и др.

Химия твёрдого тела – раздел химии, изучающий разные аспекты твердофазных веществ, в частности, их синтез, структуру, свойства, применение и др. Объектами исследования химии твёрдого тела являются кристаллические и аморфные, неорганические и органические вещества.

Представления, развиваемые этой наукой, находят применение в микроэлектронике, синтезе новых материалов (*керметов (металлокерамике), сверхпроводников*). Один из ярких примеров – *самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)*.

Немного истории. Научное накопление и систематизация данных о физических свойствах *ТТ* (металлов, минералов и др.) начались с XVII века, были установлены несколько эмпирических законов, описывающих воздействие на *ТТ* механических сил, света, электрических и магнитных полей и т.д.

Были открыты закон Гука (1678 г.), закон Дюлонга и Пти (1819 г.), закон Ома (1826 г.), закон Видемана – Франца – Лоренца (1853 г.) и др.

В первой половине XIX века созданы основные концепции *теории упругости*, для которой характерно представление о твёрдом теле, как о сплошной (континуальной) среде.

Нас в дальнейшем будет интересовать главным образом *кристаллические твёрдые тела*.

Представление о кристалле как совокупности атомов, упорядоченно расположенных в пространстве и удерживаемых около положения равновесия силами взаимодействия, было в окончательном виде сформулировано Огюстом Браве (*фр. Auguste Bravais*) в 1848 г.. В 1890 г. Евграф Степанович Фёдоров и независимо Артур Морис Шёнфлис (*нем. Arthur Moritz Schoenflies*) доказали возможность существования 230 вариантов упорядоченного расположения частиц в *ТТ* (*симметрия кристаллов*).

В 1912 г. Макс фон Лауэ (*нем. Max von Laue*), Пауль Книппинг (*нем. Paul Knipping*) и Вальтер Фридрих (*нем. Walter Friedrich*) открыли дифракцию рентгеновских лучей на кристаллах, окончательно утвердив представление о кристаллическом *ТТ* как упорядоченной дискретной структуре.

В 1913 г. Уильям Лоренс Брэгг (*англ. Sir William Lawrence Bragg*) и Георгий (Юрий) Викторович Вульф установили соотношение, связывающее период кристаллической решётки, длину волны рентгеновского излучения с направлениями дифракционных максимумов (*условие Брэгга – Вульфа*). На основе этого были разработаны методы экспериментального определения расположения атомов в кристаллах и измерения межатомных расстояний, что положило начало *рентгеноструктурному анализу* и другим дифракционным методам исследования структуры *ТТ*.

В 1927 г. Клинтон Джозеф Дэвиссон (*англ. Clinton Joseph Davisson*) и Лестер Хэлберт Джермер (*англ. Lester Halbert Germer*) наблюдали дифракцию электронов на кристалле. Впоследствии была обнаружена дифракция нейтронов на кристалле (*структурная нейтронография*) и других частиц.

В дальнейшем физика *ТТ* разделилась на ряд областей, формирование которых происходило либо за счёт выделения объектов исследования (*физика металлов, физика полупроводников, физика магнетиков* и др.), либо – методов исследования свойств *ТТ* (механических, тепловых, электрических, оптических и т.д.).

Квантовые представления в физике $ТТ$.

Физика $ТТ$ в современном её понимании как квантовой физики конденсированных систем, состоящих из огромного числа частиц ($\sim 10^{22}$ шт. в 1 см^3), начала формироваться в начале XX века.

Одним из основных результатов квантового подхода к исследованию свойств кристаллических $ТТ$ явилась концепция квазичастиц. Энергию возбуждённого состояния кристалла вблизи основного состояния можно представить в виде суммы энергий отдельных квазичастиц. Это позволяет ввести понятие «газа» квазичастиц для исследования тепловых, магнитных и других свойств $ТТ$ и использовать представления кинетической теории газов. Макроскопические характеристики $ТТ$ при этом выражаются через характеристики квазичастиц (длину пробега, скорость и др.). Квазичастицы существуют не в свободном пространстве (как частицы в реальных газах), а в кристаллической решётке, структура которой отражается в их свойствах.

Знание структуры $ТТ$ и характера движения частиц позволяет установить, какие квазичастицы ответственны за то или другое явление или свойство. Например, высокая электропроводность металлов обусловлена *электронами проводимости*, а теплопроводность – *электронами проводимости* и *фононами*, некоторые особенности поглощения света в $ТТ$ – *экситонами*, ферромагнитный резонанс – *магнонами* и т.д.

Отличие количественных характеристик различных движений частиц в $ТТ$ позволяет отделить одно движение от другого. Независимость различных типов движения частиц в $ТТ$ обусловлена малой энергией взаимодействия между квазичастицами.

Атомы и молекулы в твёрдых телах. Структурными единицами $ТТ$ являются атомы, молекулы и ионы. Атомно – кристаллическая структура $ТТ$ зависит от сил, действующих между частицами твёрдого тела. Одни и те же частицы могут образовывать различные структуры (например, серое и белое олово, графит и алмаз, проявляя *поллиморфизм*).

Наноп физика и нанотехнологии.

Так что же такое *наноп физика*? Кто такие *наноп физики*?

Наноп физика – физика нанометровых объектов. Приставка «нано» – обозначает 10^{-9} м. До этого в физике конденсированного состояния физики имели дело с обычными по размеру объектами.

Представьте себе сплошной шар размером с футбольный мяч. «Сплошной» означает, что он, например, до отказа набит маленькими одинаковыми стальными шариками размером со спичечную головку – атомами вещества. Нетрудно понять, что в такой конструкции мы имеем всего два различных типа шариков – атомов: «поверхностные» (те, что находятся на поверхности) и «объемные», причем количество атомов на поверхности шара ничтожно мало по сравнению с количеством внутренних атомов.

Разница между этими шариками – атомами в том, что объемные атомы со всех сторон окружены себе подобными, а атомы на поверхности лишены такого окружения.

С точки зрения физики, поверхностные атомы обладают несколько большей энергией и стремятся изо всех сил, «толкаясь локтями», либо протиснуться внутрь «толпы» и «уснуть», либо покинуть «родную среду». Вся эта возня напоминает поведение пингвинов при резком ухудшении метеоусловий (рисунок 1): животные сбиваются в плотную кучу-малу и наиболее энергичными являются особи на периферии, которые всеми правдами и неправдами стараются вытолкнуть товарища наружу. Если этого сделать не получается, то они страдают и находятся в «подвешенном» состоянии. В конце концов, они могут обидеться и покинуть коллектив.



Рисунок 1

Отсюда следуют разные физические и химические свойства этих двух видов атомов: атомы на поверхности более инициативны и подвижны.

Прежде физика конденсированного состояния материи имела дело с объектами лишь немного отличающимися

по размерам от футбольного мяча. Поэтому физики, как теоретики, так и экспериментаторы вообще не принимали в расчет наличие поверхностных атомов. Их – этих атомов, как бы, не существовало. В итоге, пренебрегая вкладом поверхностных атомов, и были составлены всем известные справочники физических величин, согласно которым, например, дистиллированная вода при нормальном давлении замерзает, а лед плавится при 0 градусов Цельсия.

Вернёмся к футбольному мячу, набитому до отказа дробинками, и будем мысленно уменьшать его размер; т.е. футбольный мяч №5 в конце поэтапной трансформации станет мячом 1 размера; далее он превратится в теннисный мяч; мяч для бенди (русского хоккея); шарик для игры в пинг-понг (настольный теннис), стальной шарик для настольного футбола диаметром в 6-7 миллиметров.

В результате, начиная приблизительно с размеров шарика для пинг-понга, набитого дробинками – атомами, относительное количество дробинки на поверхности к числу «объёмных» дробинки становится заметным. А для размеров в 6-7 миллиметров и меньше, число дробинки на поверхности становится сначала равным числу внутренних дробинки, а в пределе и превышает его. Рождается новая физика, физика нового конденсированного состояния, возникает необходимость составления новых физических справочников.

Бурный рост исследований в области нанофизики вызван острой необходимостью получения новых материалов для прогресса цивилизации, как естественных, так и искусственных.

Так кто же такие нанофизики? Это самые обычные физики, физики – твердотельщики.

Что такое нанофизика? Это физика конденсированного состояния в области нанообъектов и наносистем.

Нанообъект – объект наноразмеров.

Наноразмер – 10^{-9} в минус 9-ой степени метра.

Отдельные атомы или молекулы вещества образуют атомарный или молекулярный газ. А газ, как известно, не является конденсированным состоянием. Отдельные атомы или молекулы уже не делятся на поверхностные и внутренние, они – свободные.

Чтобы исследовать нанометровый объект – его, прежде всего, нужно создать.

Физика низкоразмерных систем. Физика поверхности. Физика квантовых ям, нитей, точек и др. квантовых объектов.

«Низкоразмерные системы – объекты, в которых хотя бы одно измерение имеет размер порядка 1 нм. Источник: <http://5fan.ru/wievjob.php?id=19072>». Для нас низкоразмерные системы – это такие системы, в которых пренебрегаются свойства атомов вдоль одного, двух или трёх направлений.

Электрон как шарик или как квантовый объект.

Quantum size effects

Квантовый загон (англ. *quantum corral*) – объект нанометровых размеров, представляющий собой плоскостную фигуру (окружность, эллипс, квадрат, треугольник и т. д.), образованную атомами адсорбата на атомарно чистой поверхности монокристалла металла, путем атомных манипуляций с помощью сканирующей зондовой микроскопии.

В 1993 г. Дон Эйглер с сотрудниками продемонстрировал наиболее яркий пример формирования нанообъектов с помощью атомных манипуляций методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), создав так называемый «квантовый загон» — окружность радиусом 7.1 нм,

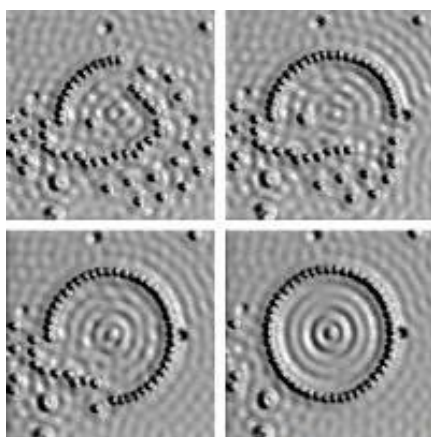


Рисунок 2

выстроенную из 48 атомов железа на поверхности меди. Квантовый загон действует как двумерная яма цилиндрической формы для электронов поверхностных состояний. Круговые волны, видимые на СТМ – изображения внутри «загона», это стоячие волны электронной плотности, существование которых предсказывает решение уравнения Шрёдингера для этих граничных условий. Была показана возможность формирования квантовых загонов различной формы (треугольной, прямоугольной, шестиугольной

и т. д.). С помощью квантового загона эллиптической формы, сформированном атомами кобальта на поверхности меди, был продемонстрирован эффект «квантового миража»: когда в один из фокусов эллипса помещен атом кобальта, то в другом фокусе на картине СТМ появляется его мнимое изображение. Более того, электронные свойства двумерного электронного газа вблизи обоих фокусов оказываются аналогичными, хотя атом кобальта присутствует только в одном фокусе эллипса.

Набор изображений (рис. 2) иллюстрирует последовательные СТМ – изображения, отображающие процесс формирования «квантового загона» из 48 атомов железа (Fe), адсорбированных на поверхности меди (Cu (111)).

Лекция №2

Немного о кристаллографии.

Минимальная область кристалла, пространственным повторением которой образуется весь кристалл, называется *элементарной ячейкой*. Элементарная ячейка электрически нейтральна (не имеет заряда) и может содержать один или несколько атомов или ионов.

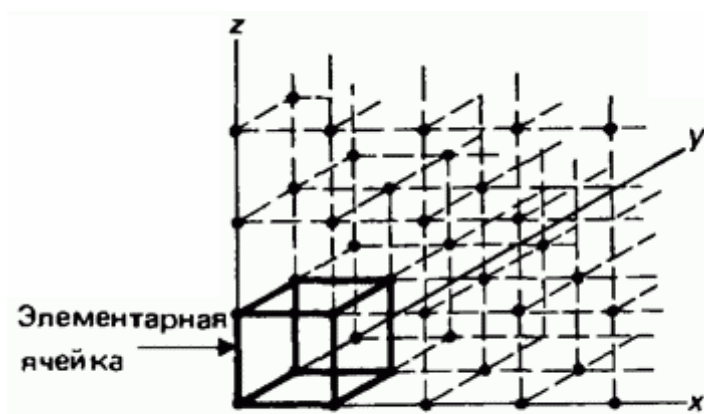


Рисунок 3

Таким образом, мы можем построить весь кристалл параллельным перемещением или *трансляцией* элементарной ячейки в трёх направлениях, т.е. кристаллы обладают *трансляционной симметрией*. Отсюда вытекает как *правильная геометрическая форма* идеальных кристаллов,

так и их *анизотропия*.

Как правило, кристаллы выращивают из расплавов или растворов. Существует множество различных методов.

Для описания кристалла вводится понятие *кристаллическая решётка*. Кристаллическая решётка определяется тремя величинами.

1. Элементарная ячейка.
2. Вектор трансляции

$$\vec{T}_{\text{трансляции}} = n\vec{a} + m\vec{b} + l\vec{c}, \quad (1)$$

где $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ – векторы основных трансляций решётки вдоль осей координат, а их модули $|\vec{a}|, |\vec{b}|, |\vec{c}|$ – основные периоды решётки. Концы векторов определяют положения узлов кристаллической решётки,

$n, m, l = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ целые числа. Совокупность всех этих векторов решётки называют *решёткой Браве*.

3. *Базис* решётки (положение любого атома, иона внутри элементарной ячейки). $\vec{T}_{\text{базисный}}(i) = n\vec{a} + m\vec{b} + l\vec{c}$, где $1 < i < N$ (N – число структурных единиц базиса или элементарной ячейки), $0 < n, m, l < 1$.

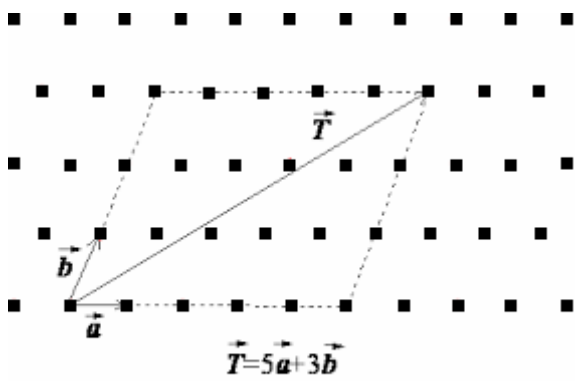


Рисунок 4

На рисунке 4 в качестве примера показан вектор трансляции $\vec{T} = 5\vec{a} + 3\vec{b}$ относительно координат X и Y .

Наименьший параллелепипед, построенный на векторах основных трансляций $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, называется *примитивной ячейкой кристалла*. Объём примитивной ячейки вычисляется по формуле

$$V_{\text{прим.ячейки}} = (\vec{c}[\vec{a}\vec{b}]). \quad (2)$$

В общем случае выбор векторов основных трансляций неоднозначен и, соответственно, выбор элементарной ячейки тоже неоднозначен. В простейшем случае в качестве элементарной ячейки выбирают примитивную ячейку, решётка называется *простой P*, и на одну ячейку приходится один узел ($Z=1$).

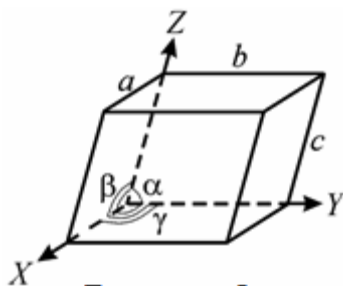


Рисунок 5

Симметрия примитивной ячейки часто не полностью отражает симметрию решётки Браве в целом. В этих случаях рассматривают более сложные элементарные ячейки, отражающие симметрию кристаллической системы (*сингонии*), но содержащие не один, а несколько узлов. Так в *объёмно-центрированных* решётках (**I** – типа) узлы

расположены в вершинах и в центре параллелепипеда и на каждую элементарную ячейку приходится два узла ($Z=2$). В *гранецентрированных* решётках (**F** – типа) узлы расположены в вершинах и в центрах всех граней параллелепипеда и $Z=4$. В *базоцентрированных* решётках (**C** – типа) узлы расположены в вершинах параллелепипеда и в центрах двух противоположных граней ($Z=2$).

Форма элементарной ячейки определяется шестью величинами: тремя сторонами параллелепипеда a, b, c и углами α (между b и c), β (между a и c), γ (между a и b). Они определяют точечную симметрию решётки Браве (рисунок 5).

Для ромбической симметрии решётки мы имеем четыре вида элементарных ячеек (рисунок 6).

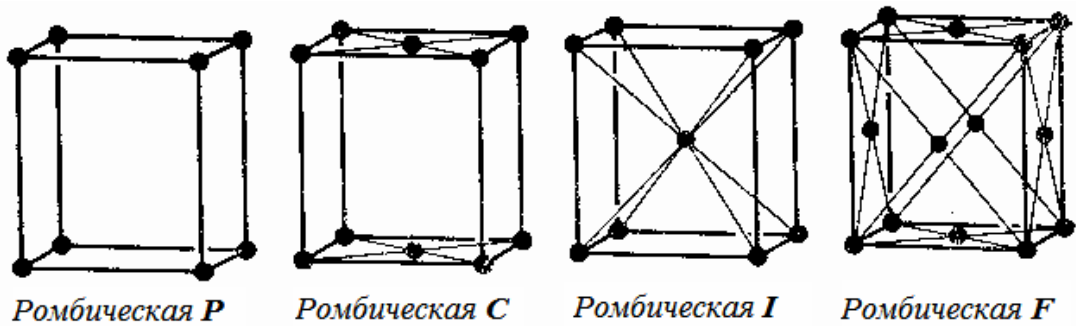


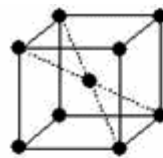
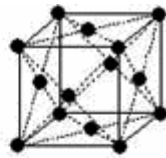
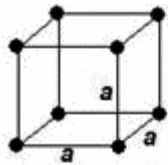
Рисунок 6

Кроме трансляционной симметрии кристаллической решётки существует точечная симметрия.

Точечные группы объединяются по точечной симметрии формы элементарной ячейки в семь кристаллических систем или сингоний.

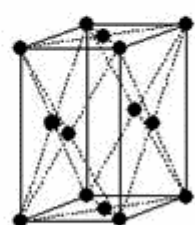
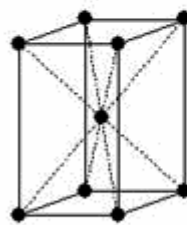
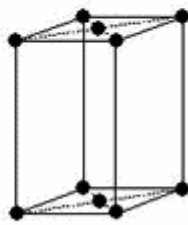
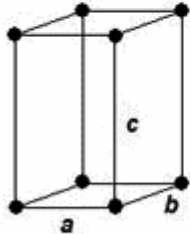
1. *Триклинная* (P): $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ (кососоугольный параллелепипед).
2. *Моноклинная* (P, C): $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$ (прямая призма, в её основании параллелограмм).
3. *Ромбическая* или ортогональная (P, C, I, F): $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (прямоугольный параллелепипед).
4. *Ромбоэдрическая* или *тригональная* (P): $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ (ромбоэдр).
5. *Тетрагональная* (P, I): $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma$ (квадратная призма).
6. *Гексагональная* (P): $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ (прямая призма, в её основании ромб).
7. *Кубическая* (P, I, F): $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (куб).

Итого имеем 14 решёток Браве на семь *сингоний* (кристаллических систем) (рис. 7).



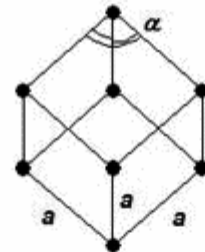
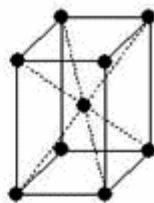
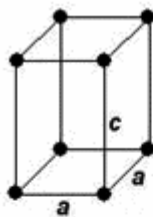
Простая (примитивная) Гранецентрированная Объемноцентрированная

Кубические решетки



Простая (примитивная) Базоцентрированная Объемноцентрированная Гранецентрированная

Ромбические решетки

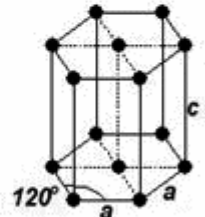
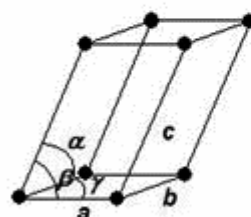
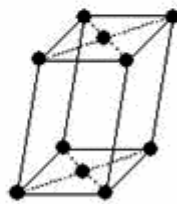
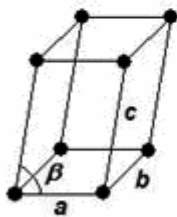


Простая (примитивная) Объемноцентрированная

Простая (примитивная)

Тетрагональные решетки

Ромбодрическая (тригональная) решетка



Простая (примитивная) Базоцентрированная Простая (примитивная) Базоцентрированная
Моноклинные решетки **Триклинная решетка** **Гексагональная решетка**

Рисунок 7

Рассмотрим для примера кубическую решётку. В этом случае $a=b=c=a$, где a – постоянная решётки. Для простой кубической решётки P расстояние d между ближайшими соседними одинаковыми атомами одно и тоже и равно a ($d=a$). Для гранецентрированной ячейки (F) – $d=a \frac{\sqrt{2}}{2}$, для объёмно – центрированной ячейки (I) несколько больше: $d=a \frac{\sqrt{3}}{2}$.

Таким образом, зная плотность состоящего из атомов одного сорта кристалла, можно рассчитать постоянную решётки кубической сингонии по формуле

$$a = \sqrt[3]{\frac{\mu Z}{N_A \rho}}, \quad (3)$$

где μ – молярная масса, Z – число узлов, N_A – число Авогадро (согласно CODATA в 2014 году: $6.022\ 140\ 857(74) \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), a – постоянная решётки кубической сингонии.

Как известно, щелочные металлы кристаллизуются в виде кубической плотнейшей упаковки (КПУ).

Полоний вызывает у физиков интерес не только из-за своей радиоактивности и связанных с нею космическими приложениями, но и благодаря своей необычной структуре. Это единственный химический элемент, который при низкой температуре предпочитает образовывать кристаллы простой кубической упаковки (известны и другие кристаллы с простой кубической структурой, например, $NaCl$, но они получаются как минимум из двух элементов). Да и то после фазового перехода 2-го рода при 309 К (α -Po).

Химические гомологи полония (то есть элементы – близнецы, которые находятся в периодической таблице над полонием и имеют ту же валентную электронную оболочку) – теллур и селен – такой особенностью не обладают; их кристаллы образуют гораздо менее симметричную (тригональную) упаковку. Соответствующая статья чешских учёных опубликована в 2007 г..

Определить постоянную решётки полония?

Плотность полония 9.196 г/см³, молярная масса 208.9824 а.е.м. (г/моль). Получим для постоянной решётки значение 3.350 Å при радиусе атома в 1.76 Å.

Геометрические элементы кристалла. Вектор обратной решётки кристалла.

Вспомним, что вектор трансляции $\vec{T}_{\text{трансляции}} = n\vec{a} + m\vec{b} + l\vec{c}$, где $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ – векторы основных трансляций решётки вдоль осей координат, а их модули основные периоды решётки; n, m, l – положительные и отрицательные целые числа. Эти числа n, m, l называются *индексами узла* и записываются в виде $[[n, m, l]]$.

Направление в кристалле – это прямая, проходящая через начало координат и один из узлов. Направление в кристалле однозначно определяется индексами ближайшего к началу координат узла, через который проходит эта прямая и обозначается $[n, m, l]$.

Любые три узла решётки, не лежащие на одной прямой, определяют *кристаллическую плоскость*. Любая кристаллическая плоскость задаётся совокупностью *индексов Миллера* (hkl), трёх взаимно простых (не имеющих общего делителя) целых чисел.

Обозначение $\{(hkl), q\}$ определяет семейство плоскостей. При $q=0$ соответствующая плоскость проходит через начало координат.

Если система плоскостей параллельна какой-либо из осей, то соответствующий индекс Миллера равен 0. Так, плоскость (110) параллельна оси Z , а плоскость (100) параллельна координатной плоскости YZ . Индексы Миллера наиболее важных плоскостей в кубическом кристалле показаны на рисунке 8.

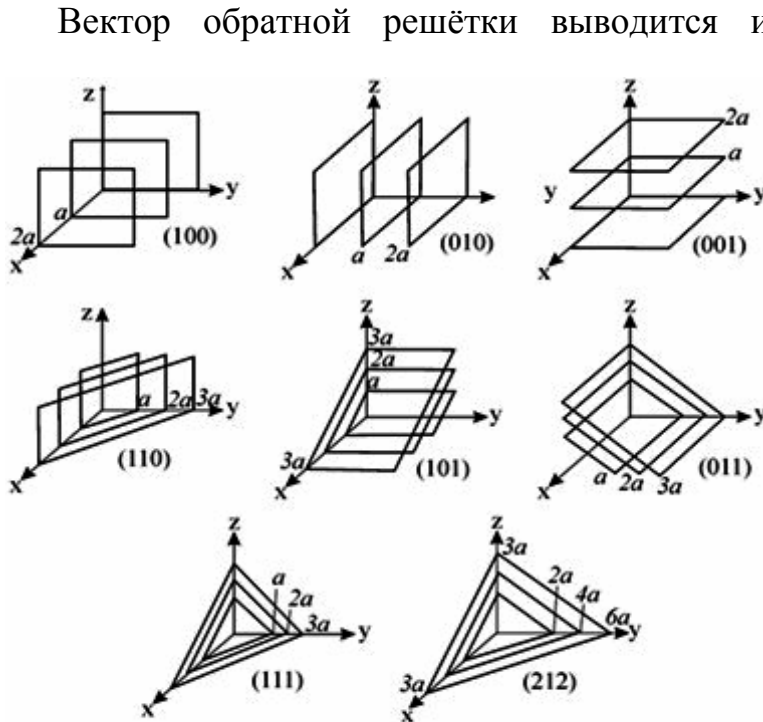


Рисунок 8

Вектор обратной решётки выводится из уравнения плоскости в векторной форме $(\vec{r}|\vec{b})=1$. Каждую систему плоскостей можно полностью задать вектором обратной решётки \vec{b} , который перпендикулярен кристаллическим плоскостям и равен по величине $|\vec{b}| = \frac{2\pi}{d}$, где d – межплоскостное расстояние. Это можно считать физическим определением векторов обратной решётки, так как множитель 2π возникает

естественно из исследования периодических структур.

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{[\vec{a}_2\vec{a}_3]}{\vec{a}_1[\vec{a}_2\vec{a}_3]}; \vec{b}_2 = 2\pi \frac{[\vec{a}_3\vec{a}_1]}{\vec{a}_2[\vec{a}_3\vec{a}_1]}; \vec{b}_3 = 2\pi \frac{[\vec{a}_1\vec{a}_2]}{\vec{a}_3[\vec{a}_1\vec{a}_2]}; (\vec{a}_i|\vec{b}_i) = 1. \quad (4)$$

Таким образом, обратная решётка – точечная трёхмерная решётка в виртуальном обратном пространстве, где расстояния имеют размерность обратной длины. Понятие обратной решётки удобно для описания дифракции рентгеновских лучей, нейтронов и электронов в кристаллах. Обратная решётка (обратное пространство, импульсное пространство) является Фурье – образом прямой кристаллической решётки (прямого пространства).

Дифракция волн в кристалле. Обычно для исследования структуры кристаллов используют дифракцию электромагнитных волн рентгеновского диапазона и более высокой частоты, дифракцию нейтронов с длинами волн λ , сравнимыми с постоянной решётки a .

Для получения информативной дифракционной картины важно, чтобы длина волны используемого излучения была сравнима со средним межатомным расстоянием. В рентгенографии для исследования атомной структуры применяют рентгеновские лучи с длинами волн от $7 \cdot 10^{-11}$ до $3 \cdot 10^{-10}$ м, в электронографии электроны с длинами волн де Бройля – от $3 \cdot 10^{-12}$ до $6 \cdot 10^{-12}$ м, в нейтронографии – тепловые нейтроны с длиной волны порядка 10^{-10} м.

Лучи или частицы отражаются от кристаллических плоскостей, задаваемых индексами Миллера (hkl). Из геометрических соображений вытекает условие Брэгга – Вульфа для дифракционных максимумов n -го порядка:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (5)$$

где $n=1, 2, 3, \dots$, – порядок дифракции, $d=d(hkl)$ – расстояние между плоскостями, θ – угол между падающим лучом и плоскостью кристалла (рис. 9).

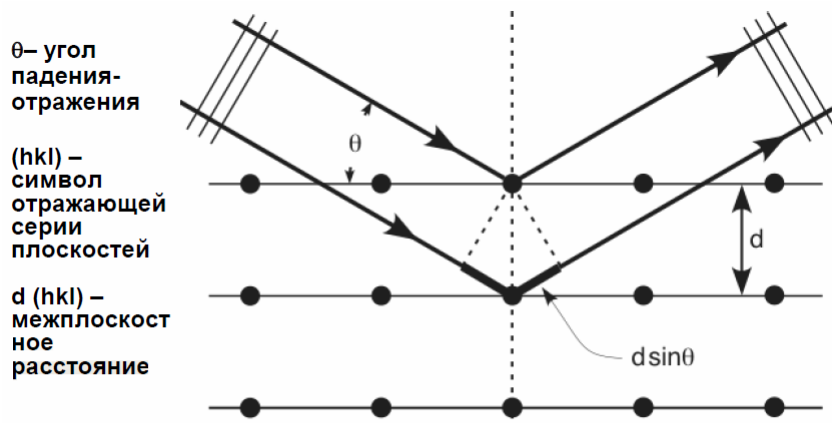


Рисунок 9

Условие Вульфа-Брэгга позволяет определить межплоскостные расстояния d в кристалле, так как длина волны падающего излучения λ обычно известна, а углы θ измеряются экспериментально. В данном случае условие

Брэгга – Вульфа получено для безграничного кристалла, имеющего идеально-периодическое строение, без учёта эффекта преломления на границах сред.

В действительности дифрагированное излучение распространяется в конечном угловом интервале $\theta \pm \Delta\theta$, причём ширина этого интервала определяется в кинематическом приближении числом отражающих атомных плоскостей (т.е. пропорциональна линейным размерам кристалла), аналогично числу штрихов дифракционной решётки. При динамической дифракции величина $\Delta\theta$ зависит также от величины взаимодействия рентгеновского излучения с атомами кристалла. Искажения решётки кристалла в зависимости от их характера ведут к изменению угла θ , или возрастанию $\Delta\theta$, или к тому и другому одновременно. Условие Брэгга – Вульфа является основополагающим пунктом исследований в *рентгеновском структурном анализе, рентгенографии материалов, рентгеновской топографии*. Условие Брэгга – Вульфа остаётся справедливым при дифракции γ -излучения, электронов и нейтронов в кристаллах, при дифракции в слоистых и периодических структурах излучения радио- и оптического диапазонов, а также звука. В нелинейной оптике и квантовой электронике при описании параметрических и неупругих процессов применяются различные условия пространственного синхронизма волн, близкие по смыслу условию Брэгга – Вульфа.

Метод Лауэ исследования кристаллических структур.

В *методе Лауэ* узкий немонахроматический пучок рентгеновских лучей с набором длин волн в широком интервале значений направляют на монокристаллический образец K , закреплённый в специальном держателе.

SS' – первичный пучок «белых» рентгеновских лучей, D – коллиматор, K – исследуемый монокристалл, AKA' – след кристаллической плоскости, θ – угол отражения Брэгга, KL – отражённый луч, FM – рентгеновская фотоплёнка, T – ловушка первичного пучка (рисунок 10).

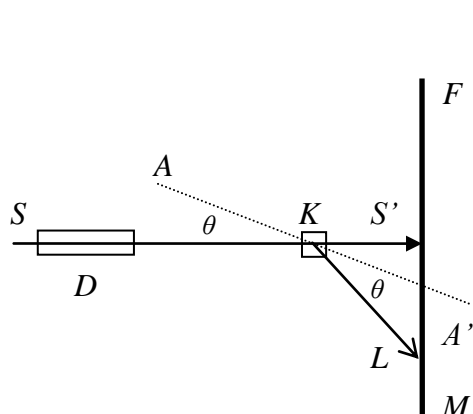


Схема опыта Лауэ

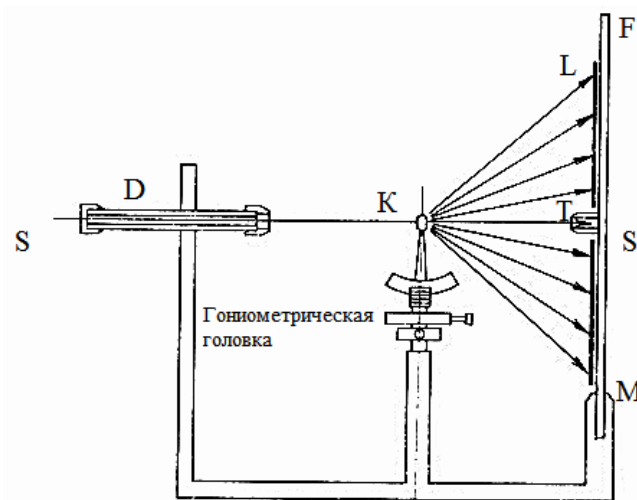


Рис. 10. Схема камеры Лауэ

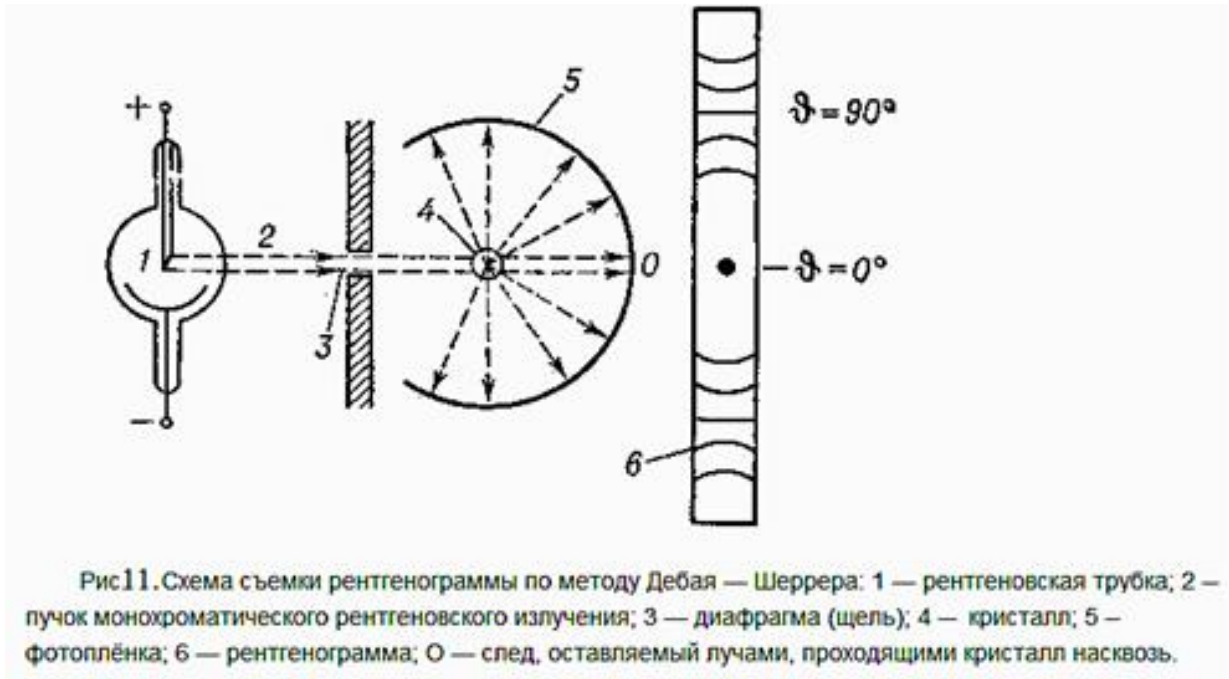
Из этого пучка дифракцию испытывают лишь лучи с теми длинами волн λ , которые падают на соответствующие атомные плоскости AKA' под углом θ , удовлетворяющим условию Брэгга – Вульфа. На рентгеновской плёнке возникает дифракционная картина, состоящая из серии пятен (рефлексов).

В случае, когда структура кристалла заранее неизвестна, набор дифракционных пятен (рефлексов) может с трудом поддаваться расшифровке, поскольку при отражении от одной и той же серии плоскостей в одну и ту же точку фотопластинки могут отразиться несколько волн разной длины, которым соответствуют различные порядки дифракционных максимумов. Поэтому метод Лауэ редко используется для исследования новых структур. Он находит применение главным образом для определения ориентации кристалла известной структуры.

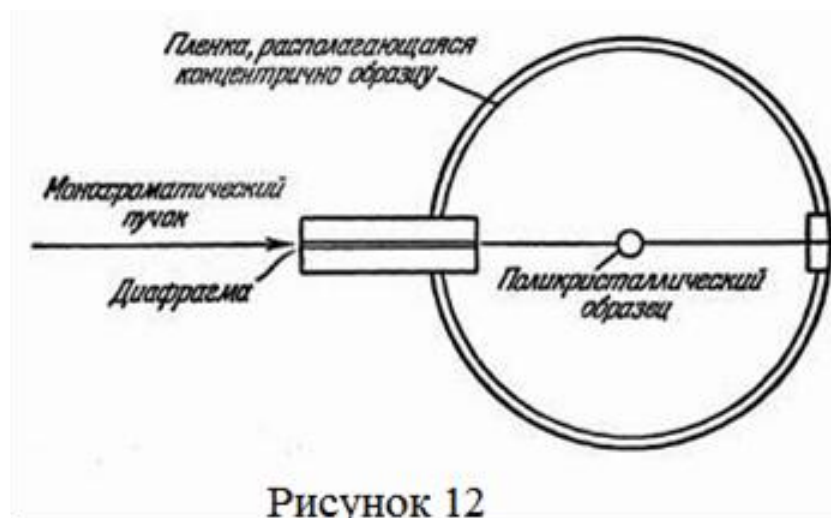
Метод порошков Дебая.

В методе порошков Дебая пучок монохроматического (с фиксированной длиной волны λ) излучения направляют на образец O в виде мелкого порошка монокристалла или поликристаллического материала (рис. 11).

В таком образце присутствуют почти все ориентации кристалликов. Среди них всегда найдутся кристаллики, атомные плоскости которых образуют с падающим лучом брэгговские углы. Эти плоскости в общем случае имеют различные индексы (hkl) . Отражённые лучи выходят из образца вдоль семейства коаксиальных конусов, общая ось которых совпадает с направлением падающего луча, углы между образующими и направлением падающего луча равны θ , а между образующими – 2θ , где θ – угол брэгговской дифракции. Таким образом можно определить углы дифракции от различных атомных плоскостей и с помощью условия Брэгга – Вульфа вычислить соответствующие межплоскостные расстояния и постоянные решётки.



Порошковый метод (метод Дебая – Шеррера). Метод Дебая – Шеррера эквивалентен методу вращающегося кристалла (схема устройства камеры, используемой в этом методе, представлена на рисунке 12), но с тем отличием, что теперь ось вращения не фиксирована, а имеет все возможные направления. Практически изотропное усреднение по направлениям падения достигается за счет применения поликристаллического образца или же порошка, зерна которого все еще имеют огромные размеры по атомным масштабам и способны осуществлять дифракцию рентгеновских лучей. Поскольку кристаллические оси отдельных зерен ориентированы случайным образом, дифракционная картина для порошка совпадает с той, которая получилась бы при объединении дифракционных картин, относящихся ко всем возможным ориентациям монокристалла.



Лучи, которые для того или иного кристаллика удовлетворяют условию Брэгга, выходят из образца по направлениям вдоль образующих концентрических конусов, ось которых совпадает с направлением падающего луча. При этом на фотопластинке (см. рис. 13) регистрируется серия концентрических окружностей.



Рис. 13. Порошковая рентгенограмма, полученная на кристаллах ZnO

Одним из важнейших применений порошкового метода является изучение с его помощью фазовых диаграмм сплавов металлов. Имеются специальные камеры, позволяющие получать рентгенограммы при высоких температурах – вплоть до 1000°C и более.

Камеры для прецизионных измерений постоянных решетки (размеров элементарной ячейки) обычно конструируются с учетом того обстоятельства, что при малых изменениях межплоскостного расстояния положение дифракционных линий может быть определено более точно при больших углах θ , чем при малых. При работе с большими углами иногда применяют термин *заднее отражение*.

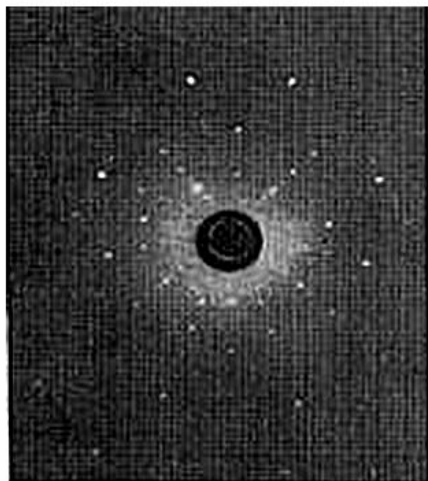


Рисунок 14. Лауэграмма кристалла кремния. Ось кристалла [100] совпадает с направлением рентгеновского пучка

В большинстве экспериментов по рентгеновскому исследованию методом вращения кристалла и порошковому методу фотопластинку заменяют чувствительным счетчиком рентгеновских квантов, соединенным с аналоговым или цифровым записывающим устройством. Аналогичные устройства для счета и записи используются и в любом эксперименте с дифракцией электронов и нейтронов. Информацию, полученную по результатам дифракции рентгеновских лучей, нейтронов или электронов, можно затем сравнить для того, чтобы выявить линии, которые разрешаются, например, на рентгенограмме и не разрешаются на нейтронограмме. Следует отметить, что для получения рефлексов от легких атомов, таких,

как водород, лучше всего использовать нейтроны. Во многих соединениях структурный фактор при отражении от определенных плоскостей может быть равен нулю для рентгеновских лучей, и отличен от нуля для нейтронов и наоборот.

По дифракционной картине сразу можно качественно судить о структурном состоянии твердого тела. Если дифракционная картина представляет собой набор точечных рефлексов, получающихся при дифракции излучения на определенных семействах кристаллографических плоскостей (hkl), то твердое тело находится в монокристаллическом состоянии (рисунок 14).

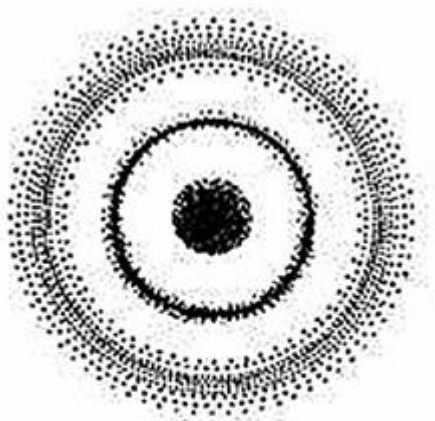


Рис. 15. Дифракционная картина от аморфного твердого тела

Если дифракционная картина представляет собой набор concentрических колец (при съемке в цилиндрической камере на фотопластинку), то твердое тело (TT) находится в поликристаллическом состоянии (порошок монокристалликов) (рисунок 13).

Если на дифракционной картине присутствует один, максимум два размытых диффузных гало, то тело находится в аморфном состоянии (рисунок 15).

С помощью дифракции можно определить, оценить размеры элементарных ячеек и положение атомов в ячейках. Для исследования кристаллов требуется рентгеновское излучение с энергией квантов от 10 до 50 КэВ. Длина волны де Бройля нейтронов сравнима с постоянной решётки при энергиях нейтронов порядка 0.08 эВ.

Лекция №3

Зонная теория твердого тела (TT)

Зонная теория TT – квантово-механическая теория движения электронов в TT . В соответствии с квантовой механикой свободные электроны могут иметь любую энергию – их энергетический спектр непрерывен. Электроны в изолированном атоме имеют определённые дискретные значения энергии. В TT энергетический спектр электронов существенно иной, он состоит из отдельных разрешённых энергетических зон, разделённых зонами запрещённых энергий.

Физические основы зонной теории TT .

Согласно *постулатам Бора*, в изолированном атоме энергия электрона может принимать строго дискретные значения (также говорят, что электрон находится на одной из орбиталей).

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 n^2 h^2}. \quad (6)$$

В случае нескольких атомов, объединённых химической связью (например, в молекуле) электронные орбитали расщепляются в количестве, пропорциональном числу атомов, образуя так называемые молекулярные

орбитали. При дальнейшем увеличении системы до макроскопического кристалла (число атомов более 10^{20} шт.) количество орбиталей становится очень большим, а разница энергий электронов, находящихся на соседних орбиталях, соответственно очень маленькой. Таким образом, энергетические уровни образуют практически непрерывные дискретные наборы – энергетические зоны. Наивысшая из разрешённых энергетических зон в полупроводниках и диэлектриках, в которой при температуре в 0 К все энергетические состояния заняты электронами, называется *валентной зоной*, следующая за валентной зоной вверх – *зоной проводимости*. В металлах зоной проводимости называется наивысшая разрешённая зона, в которой находятся электроны при температуре 0 К.

В основе зонной теории *ТТ* лежат три следующие главные приближения.

1. *ТТ* представляет собой идеальный периодический кристалл.

2. Равновесные положения узлов кристаллической решётки фиксированы, т.е. ядра атомов считаются неподвижными (адиабатическое приближение). Малые колебания атомов относительно равновесных положений, которые могут быть описаны как *фононы*, вводятся впоследствии как возмущение электронного энергетического спектра.

3. Многоэлектронная задача сводится к одноэлектронному случаю: воздействие на данный электрон всех остальных описывается некоторым усреднённым периодическим полем.

Стоит отметить ряд явлений, по существу многоэлектронных, таких, как *ферромагнетизм*, *сверхпроводимость*, и таких, где играют роль *экситоны*, не может быть последовательно рассмотрен в рамках зонной теории *ТТ*. Вместе с тем, при более общем подходе к построению теории *ТТ* оказалось, что многие результаты зонной теории *ТТ* шире её исходных предпосылок.

Зонная структура различных материалов.

В различных веществах, а также в различных формах одного и того же вещества, энергетические зоны располагаются по-разному. По взаимному расположению этих зон вещества делят на три большие группы (рисунок 16).

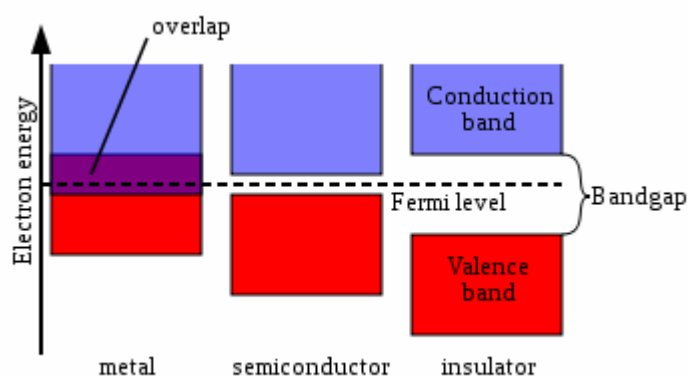


Рисунок 16

1. Проводники (*metal*) – зона проводимости и валентная зона перекрываются (*overlap*), образуя практически одну зону, называемую *зоной проводимости* (*conduction band*), таким образом, электроны могут свободно перемещаться между этими зонами, получив достаточную допустимо малую энергию.

При приложении к телу *разности потенциалов* электроны свободно движутся из точки с меньшим потенциалом в точку с большим потенциалом, образуя электрический ток. К проводникам относятся все металлы.

2. Полупроводники (*semiconductor*) – зоны не перекрываются, и расстояние между ними (ширина запрещённой зоны (*bandgap*)) составляет менее 3.5 эВ. При абсолютном нуле температуры в зоне проводимости нет электронов, а валентная зона полностью заполнена электронами, которые не могут изменить своё квантово – механическое состояние, т.е. не могут упорядоченно двигаться при приложении электрического поля. Поэтому при нулевой абсолютной температуре *собственные полупроводники* не проводят электрический ток. При повышении температуры за счёт теплового движения часть электронов способна «перепрыгнуть» из валентной зоны в зону проводимости, и собственный полупроводник становится электропроводным, причём его проводимость возрастает с увеличением температуры, так как растёт концентрация носителей заряда – электронов в зоне проводимости и «дырок» в валентной зоне. У полупроводников ширина запрещённой зоны относительно невелика, именно поэтому чистые (собственные, нелегированные) полупроводники обладают заметной проводимостью при ненулевой температуре.

3. Изоляторы (диэлектрики (*insulator*)) – зоны, как и у полупроводников, не перекрываются, но расстояние между ними составляет (условно) более 3.5 эВ. Таким образом, чтобы перевести электрон из валентной зоны в зону проводимости требуется значительная энергия (температура), поэтому диэлектрики ток при невысоких температурах практически не проводят.

Разделение веществ на полупроводники и диэлектрики весьма условно, поэтому материалы с шириной запрещённой зоны более 3–4 эВ и менее 4–5 эВ иногда относят к *широкозонным* полупроводникам – материалам, совмещающим свойства и полупроводников, и диэлектриков. К широкозонным полупроводникам относят алмаз (5–6 эВ), нитрид галлия *GaN* (3.4 эВ), сульфид цинка *ZnS* (3.56 эВ), оксид цинка *ZnO* (3.4 эВ). В то же время к диэлектрикам обычно относят оксид титана (*IV*) *TiO₂* (3.0 эВ), оксид тантала (*V*) *Ta₂O₅* (4.4 эВ), оксид алюминия (*III*) *Al₂O₃* (~7 эВ), оксид кремния (*IV*) *SiO₂* (~9 эВ), оксид гафния (*IV*) *HfO₂* (~5.4 эВ) и многие другие.

При достаточно высоких температурах все диэлектрики приобретают полупроводниковый механизм электропроводности. Отнесение вещества к тому или иному классу больше зависит от способа использования или предмета изучения вещества тем или иным исследователем. Иногда в классе полупроводников определяют подкласс *узкозонных* полупроводников с шириной запрещённой зоны менее 1 эВ.

Зонная теория является основой современной теории *ТТ*. Она позволила понять природу и объяснить важнейшие свойства проводников, полупроводников и диэлектриков. Величина запрещённой зоны между валентной зоной и зоной проводимости является ключевой величиной в зонной теории, она определяет оптические и электрические свойства материалов.

Поскольку одним из основных способов передачи электрону энергии является тепловой, то проводимость полупроводников очень сильно зависит от температуры. Также проводимость можно увеличить, создав разрешённый

энергетический уровень в запрещённой зоне путём *легирования*. С помощью легирования создаётся большинство полупроводниковых приборов, солнечные элементы (преобразователи светового излучения в электричество), диоды, транзисторы, *твёрдотельные лазеры* и другие.

Переход электронов из валентной зоны в зону проводимости называют процессом *генерации* носителей заряда (отрицательного – электрона и положительного – дырки), обратный переход – процессом *рекомбинации*.

Методы расчёта зонной структуры.

Энергетический спектр электронов в кристалле в одноэлектронном приближении описывается *уравнением Шрёдингера*. При отсутствии зависимости от времени уравнение называется *стационарным*.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right\} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}), \quad (7)$$

где $U(\vec{r})$ – периодический потенциал кристалла, $\nabla^2 \equiv \Delta$ – оператор Лапласа, \hbar – приведённая постоянная Планка, $\psi(\vec{r})$ – волновая функция, \vec{r} – радиус вектор, m_0 – масса электрона, E – полная энергия частицы.

В действительности, данное уравнение может быть решено аналитически лишь для небольшого числа частных типов потенциала $U(\vec{r})$. Согласно физической интерпретации уравнения Шрёдингера (1925–1926 гг.), E действительно является полной энергией частицы при движении, описываемом

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-i \frac{Et}{\hbar}}. \quad (8)$$

Нахождение собственных функций и значений уравнения Шрёдингера, по сути, складывается из двух частей. Первая часть – это определение периодического потенциала, вторая – сводится к решению уравнения при данном потенциале. Расчёт зонной структуры конкретных полупроводников крайне затруднён в силу целого ряда причин, и, прежде всего потому, что отсутствует аналитическое выражение для периодического потенциала кристалла $U(\vec{r})$. Поэтому при любых расчётах в формулах содержатся некоторые параметры, значение которых определяется на основе сравнения с экспериментальными данными. Например, ширина запрещённой зоны определяется только экспериментально.

Наиболее широко в конкретных расчетах зонной структуры используются следующие методы.

1. Метод линейных комбинаций атомных орбит (*ЛКАО*).
2. Метод присоединённых плоских волн (*ППВ* или *APW – Augmented Plane Waves*).
3. Метод функции Грина (Корринги – Кона – Ростокера, или *ККР*).
4. Метод ортогонализованных плоских волн (*ОПВ*).
5. Метод псевдопотенциала.
6. Различные интерполяционные схемы ($k\hat{p}$ – метод, эмпирический метод псевдопотенциала, комбинированный метод псевдопотенциала и *ЛКАО*).

Температурная зависимость функции распределения электронов по энергетическим состояниям – функция распределения Ферми – Дирака.

Заполнение электронами наиболее низколежащих энергетических уровней имеет место лишь при равной нулю абсолютной температуре. При повышении температуры кинетическая энергия электронного газа увеличивается ($T \uparrow - E_k = \frac{mv^2}{2} \uparrow$), при этом вероятность заполнения электронами любого квантового состояния, вообще говоря, отлична от нуля ($P(E_i) \neq 0$). Для описания распределения электронов по различным квантовым состояниям применяются методы квантовой статистики.

Рассмотрим систему, состоящую из N частиц (например, электронов), каждая из этих частиц может находиться только в одном из одночастичных квантовых состояний (невырожденное состояние), и пусть энергия i -го состояния равняется E_i , причём некоторые из значений энергии могут быть вырожденными, т.е. одному и тому же значению энергии могут соответствовать несколько одночастичных состояний.

Если система находится в равновесном состоянии (равновесии), то распределение частиц по состояниям характеризуется средним числом частиц n_i , находящихся в данном состоянии. В соответствии с каноническим распределением Гиббса, вероятность того, что при температуре T в i -ом состоянии находится n_i частиц, равна

$$P_{n_i} = e^{-\frac{n_i(\mu - E_i)}{kT}}, \quad (9)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, μ – химический потенциал системы в целом. Химический потенциал численно равен работе, которую нужно совершить над системой, чтобы увеличить число частиц в системе на одну. Он определяется из условия постоянства полного числа частиц (электронов) в системе – N .

Поскольку электроны являются фермионами и подчиняются принципу Паули, то в каждом одночастичном состоянии может находиться не более одной частицы, т.е. должно быть $n_i = 0, 1$. Тогда средняя заселённость одночастичного состояния равна

$$\bar{n}_i = \frac{n_{0_i} \cdot P_{0_i} + n_{1_i} \cdot P_{1_i}}{P_{0_i} + P_{1_i}} = \frac{(0 \cdot P_{0_i} + 1 \cdot P_{1_i})}{(P_{0_i} + P_{1_i})} = \frac{e^{-\frac{(\mu - E_i)}{kT}}}{e^{-\frac{0(\mu - E_i)}{kT}} + e^{-\frac{1(\mu - E_i)}{kT}}} = \frac{e^{-\frac{\mu - E_i}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\mu - E_i}{kT}}} = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} + 1} = \bar{n}_i. \quad (10)$$

Поскольку $\sum_i n_i = N$, то в неявном виде $\mu(T, N)$ можно определить из

$$\text{условия } \sum_i \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} + 1} = N. \quad (11)$$

Для произвольного значения $E = E_i$ введём общепринятые обозначения

$$\langle n(E) \rangle = f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E - \mu}{kT}} + 1}. \quad (12)$$

Эта формула известна как функция распределения Ферми – Дирака.

$0 \leq f(E) \leq 1$, μ – химический потенциал, который равен энергии Ферми E_F при абсолютном нуле температуры.

При абсолютном нуле ($T=0$) все состояния с энергией $E < \mu$ однократно заняты, $f(E)=1$, а состояния с $E > \mu$ свободны, $f(E)=0$, т.е. функция $f(E)$ меняется скачкообразно при $E=\mu$. При любой температуре T и $E=\mu$ $f(E)=1/2$.

С повышением температуры электроны подвергаются тепловому возбуждению и переходят на всё более высокие уровни, E становится больше μ . В результате вблизи точки $E=\mu$ происходит размытие «скачка» функции $f(E)$ на глубину пропорциональную kT .

При $E-\mu \gg kT$ $f(E) \approx e^{-\frac{\mu-E}{kT}}$, т.е. эта функция принимает форму классической функции распределения Больцмана.

Электронная структура и кинетические явления в металлах. Электронный газ в металлах.

Как известно, в металлах верхняя энергетическая зона (зона проводимости) заполнена не полностью. Электроны в зоне проводимости ведут себя подобно частицам свободного идеального газа, масса которых равна *эффективной массе* электронов m^* , а энергия рассчитывается от дна (самого низкого уровня) зоны проводимости. Такие электроны называются *квазисвободными*.

Для квазисвободных электронов допустимы любые значения энергии E в пределах зоны проводимости, в том числе и вблизи значения $E=\mu$. Поэтому при абсолютном нуле температуры ($T=0$) химический потенциал совпадает с энергией электронов на высшем из занятых уровней. Этот уровень называется *уровень Ферми*.

При $T=0$ средняя энергия электронов $\langle E \rangle = \frac{3}{5} \mu$. В общем случае химический потенциал μ зависит от температуры, т.е. $\mu = \mu(T)$.

Оценим значение $\mu(0) = E_F$ по формуле

$$\mu = \frac{\hbar^2}{2m^*} \cdot (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}. \quad (13)$$

В металлах количество электронов $n \approx 10^{28} - 10^{29}$ шт./м³.

При $n = 5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ $E_F \approx 5$ эВ, $\langle E \rangle = 3$ эВ.

Чтобы сообщить классическому электрону такую энергию, его нужно нагреть до температуры 35000 К. Таким образом, в случае металлов электронный газ является *вырожденным*.

* Вырожденный электронный газ – газ, свойства которого существенно отличаются от свойств классического идеального газа из-за неразличимости одинаковых частиц в квантовой механике. Отметим, что газ, состоящий из одинаковых частиц, оказывается вырожденным тогда, когда среднее расстояние между частицами $\langle d \rangle$ становится меньше или сравнимым с де Бройлевской длиной волны частицы λ_{dB} , т.е. $\langle d \rangle \approx \lambda_{dB}$. Именно с этим связано то обстоятельство, что квантовые распределения Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака в случае разреженных газов (когда это условие нарушается) переходят в классическую статистику Максвелла – Больцмана.

* *Волна де Бройля* (Луи де Бройль, 1924 г.) – *волна вероятности* (или *волна амплитуды вероятности*), определяющая *плотность вероятности* обнаружения объекта в заданной точке конфигурационного пространства. В соответствии с принятой терминологией говорят, что волны де Бройля связаны с любыми частицами и отражают их волновую природу. Если частица имеет энергию E и импульс p , то с ней связана волна, частота которой $\nu = \frac{E}{h}$ и длина волны $\lambda = \frac{h}{p}$, где h – постоянная Планка ($6.626070040(81) \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

Величина $T_F = \frac{E_F}{k}$ называется *температурой Ферми*. В данном случае температура Ферми $T_F \approx 60000$ К.

Известно, что химический потенциал слабо понижается с температурой. Так, при $T=300$ К μ отличается от энергии Ферми E_F на 0.002%.

При температурах $T \ll T_F$ электронный газ называется *вырожденным*. При $T \gg T_F$ электронный газ *невырожденный*. Как следует из приведённых формул, электронный газ остаётся вырожденным до температур порядка десятков тысяч градусов.

Электропроводность металлов.

Решение квантово – механической задачи о движении электронов в кристалле приводит к выводу, что в случае идеальной кристаллической решётки электроны проводимости не испытывают сопротивления и, следовательно, электропроводность металла является бесконечно большой.

Рассеяние электронов на атомах примеси, на дефектах кристаллической структуры и на фононах приводит к возникновению электрического сопротивления металлов. Согласно *правилу Матиссена* об аддитивности сопротивления, удельное сопротивление проводника можно представить в виде

$$\rho = \rho_{\text{колеб.}} + \rho_{\text{примес.}} + \rho_{\text{дефект.}} + \rho_{\text{QSE}}, \quad (14)$$

где $\rho_{\text{колеб.}}$ – удельное сопротивление проводника, обусловленное тепловыми колебаниями решётки (фононами). При температуре $T=0$ этот вклад даёт ноль: $\rho_{\text{колеб.}}=0$. Слагаемое $\rho_{\text{примес.}}$ – сопротивление, обусловленное атомами примеси, оно не зависит от температуры и образует остаточное сопротивление металла. Вклад $\rho_{\text{дефект.}}$ образуется за счёт дефектов кристаллической структуры, ρ_{QSE} – это вклад от так называемых «размерных эффектов».

Под действием внешнего электрического поля электроны проводимости приходят в упорядоченное направленное движение, средняя скорость которого называется *дрейфовой скоростью*:

$$v_{\text{дрейф.}} = \langle v_i \rangle = \frac{\sum_i^N v_i}{N}. \quad (15)$$

В отсутствие внешнего поля $v_{\text{дрейф.}}=0$, и ток в металле отсутствует. Если $\vec{E} \uparrow$, то и $\vec{v}_{\text{дрейф.}} \uparrow$. Согласно закону Ома, $v_{\text{дрейф.}}$ движения электронов является

конечной и прямо пропорциональной $-e \cdot E$. Наряду с этим, на поток электронов со стороны кристаллической структуры действует сила сопротивления, среднее значение которой прямо пропорционально $v_{\text{дрейф}}$ и направленная в противоположную движению сторону: $F_R = -r v_{\text{дрейф}}$, где r – некоторый коэффициент пропорциональности. Тогда уравнение движения для «усредненного» электрона будет выглядеть

$$m_0 \frac{dv_{\text{дрейф}}}{dt} = -eE - r v_{\text{дрейф}}. \quad (16)$$

Если после установления стационарного состояния выключить внешнее поле, то дрейфовая скорость электронов начнёт убывать. Решение уравнения при $E=0$ имеет вид

$$v_{\text{дрейф}}(t) = v_{\text{дрейф}}(0) e^{-\frac{rt}{m_0}}, \quad (17)$$

где $v_{\text{дрейф}}(0)$ – значение дрейфовой скорости в момент выключения поля. Из уравнения следует, что за время $\tau = \frac{m_0}{r}$ значение дрейфовой скорости уменьшается в e раз. Таким образом, величина τ представляет собой время релаксации, характеризующее процесс установления равновесия между электронами и кристаллической структурой после выключения внешнего поля.

Установившееся значение дрейфовой скорости $v_{\text{дрейф}}$ определяется из условия $\frac{dv_{\text{дрейф}}}{dt} = 0$, тогда $eE + \frac{m_0 v_{\text{дрейф}}}{\tau} = 0$. Следовательно

$$v_{\text{дрейф}} = -\frac{eE\tau}{m_0}. \quad (18)$$

Установившееся значение плотности тока j можно получить, умножив это значение на заряд электрона $-e$ и концентрацию электронов n :

$$j = \frac{ne^2 E \tau}{m_0}. \quad (19)$$

Величину, равную отношению скорости дрейфа к напряжённости поля, называют *подвижностью носителей*:

$$u = \left| \frac{v_{\text{дрейф}}}{E} \right| = \frac{e\tau}{m_0}. \quad (20)$$

Другими словами, подвижность – это дрейфовая скорость, приобретённая электронами в поле единичной напряжённости. Так для меди $\tau \approx 2 \cdot 10^{-14} \text{ с}$, а подвижность электронов $u \approx 3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$ или $\frac{\text{Кл} \cdot \text{с}}{\text{кг}}$. Скорость дрейфа в полях обычной напряжённости ($E \approx 10^2 \text{ В/м}$) составляет порядка 0.3 м/с. Эта величина на много порядков ниже скорости хаотического теплового движения электронов в отсутствие поля $\langle v_0 \rangle \approx 1.6 \cdot 10^6 \frac{\text{м}}{\text{с}}$.

Можно записать закон Ома в дифференциальной форме:

$$j = enuE = \sigma E. \quad (21)$$

Откуда получаем выражение для удельной электропроводности металла:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_0} = en\mu. \quad (22)$$

По определению, удельное сопротивление $\rho = \frac{1}{\sigma}$ растёт с увеличением температуры T , что и подтверждается экспериментально. В металлах концентрация n электронного газа не зависит от температуры. Для невырожденного электронного газа подвижность носителей обратно пропорциональна $T^{3/2}$.

В области низких температур (ниже дебаевской) концентрация фононов быстро уменьшается, вследствие чего резко уменьшается удельное сопротивление, обусловленное колебаниями решётки, при $T \rightarrow 0$ удельное сопротивление ρ пропорционально T^5 . В этом случае основной вклад в сопротивление даёт рассеяние на примесных атомах и «замороженных» дефектах кристаллической структуры. При рассеянии на примесных атомах длина свободного пробега, согласно формуле Резерфорда, пропорциональна четвёртой степени скорости электронов ($\lambda \sim \langle v \rangle^4$). Поэтому для вырожденного электронного газа μ и σ не зависят от температуры, а для проводников с невырожденным электронным газом $\mu \sim \langle v \rangle^3 \sim T^{3/2}$.

Схематически зависимость удельного сопротивления металла от температуры представлена на рисунке 17 (кривая 1).

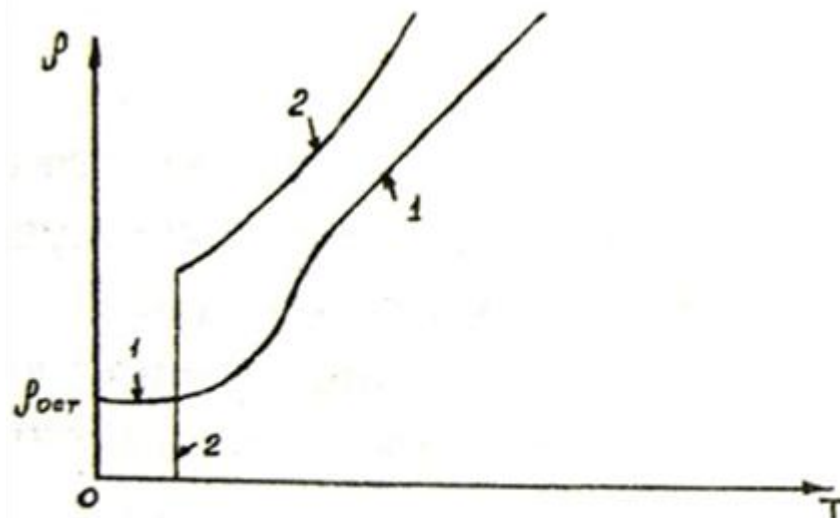


Рис. 17. Зависимость удельного сопротивления металла от температуры: 1 - металл в нормальном состоянии, 2 - сверхпроводящее состояние металла

Контактные явления в металлах.

Работа выхода. Положительные ионы, занимающие узлы кристаллической решётки кристалла, создают внутри кристалла электрическое поле с периодическим потенциалом V_0 . Поэтому электроны в кристалле находятся в потенциальной яме глубиной $U_0 = -eV_0$, выход из которой требует затраты именно такой энергии.

Для металлов эта энергия равна высоте потенциального барьера, отсчитанная от дна зоны проводимости и называется *внешней работой выхода* χ или *электронным сродством*, причём $\chi = -U_0$. Выйти из кристалла могут только те электроны, которые обладают энергией, достаточной для преодоления барьера χ .

При абсолютном нуле температуре ($T=0$) наибольшую энергию имеют электроны, расположенные на уровне Ферми.

Высоту барьера, отсчитанную от уровня Ферми ($E_F = \mu$) называют *термодинамической работой выхода* χ_0 .

Величина $\varphi = \frac{\chi_0}{e}$ называется *потенциалом выхода электронов*.

Большое влияние на работу выхода оказывают мономолекулярные адсорбционные слои. Например, при покрытии вольфрама слоем цезия возникает двойной электрический слой, внешняя сторона которого заряжена положительно, поскольку атомы цезия отдают вольфраму свои валентные электроны и превращаются в положительно заряженные ионы. Поле двойного слоя помогает выходу электронов из вольфрама, поэтому в присутствии слоя цезия работа выхода электронов из вольфрама уменьшается существенным образом с 4.52 эВ до 1.36 эВ.

При $T > 0$ часть электронов приобретает кинетическую энергию, превышающую высоту потенциального барьера. Такие электроны способны выходить из металла, поэтому нагретый металл испускает электроны. Это явление получило название *термоэлектронной эмиссии*. Плотность тока термоэлектронной эмиссии определяется *формулой Ричардсона – Дешимана*:

$$j = A T e^{-\frac{\chi_0}{kT}}, \quad (23)$$

где A – термоэлектрическая постоянная, равная $120.4 \text{ [A/(K}^2\text{см}^2\text{)]}$, в модели свободных электронов по А. Зоммерфельду $A = 4\pi e m_e \frac{k^2}{h^3} \approx 1.20173 \cdot 10^6 \frac{\text{A}}{\text{м}^2\text{K}^2}$, k – постоянная Больцмана, e и m_e – заряд и масса электрона, h – постоянная Планка. Согласно этой формуле плотность тока термоэлектронной эмиссии сильно зависит от температуры. Так, при повышении температуры вольфрамового катода от 1000 К до 2500 К (в два с половиной раза) плотность тока эмиссии возрастает примерно на 16 порядков.

При внешнем ускоряющем электрическом поле возникает явление *холодной эмиссии электронов*. Плотность тока холодной эмиссии резко возрастает с увеличением напряжённости ускоряющего поля:

$$j = C E^2 e^{-\frac{\alpha}{E}}, \quad (24)$$

где C и α – постоянные, характеризующие постоянный барьер.

Контактная разность потенциалов. Если два проводника привести в соприкосновение, между ними возникает разность потенциалов, которая называется *контактной разностью потенциалов*. Контактная разность потенциалов обусловлена тем, что при соприкосновении металлов часть электронов из одного металла переходит в другой. В изолированном состоянии электронный газ в этих проводниках характеризуется химическими потенциалами μ_1, μ_2 и работами выхода χ_1, χ_2 . Если в первом металле уровень Ферми лежит выше, чем во втором, то при возникновении контакта электроны с самых высоких уровней в первом металле станут переходить на более низкие свободные уровни второго металла, пока уровни Ферми не выровняются на одной высоте

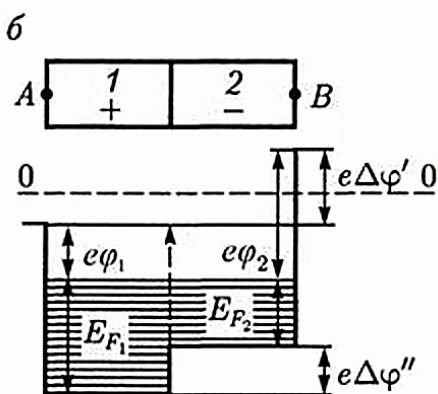
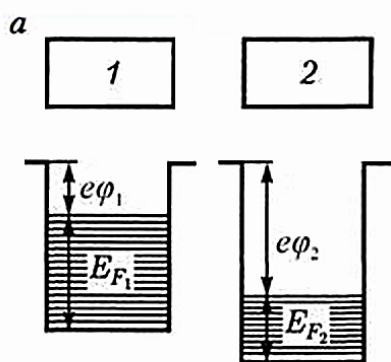


Рисунок 18

(установится равенство химических потенциалов ($\mu_1 = \mu_2$)) (рисунок 18). При этом между проводниками установится равновесие, которому будет отвечать равновесная разность потенциалов $\varphi_{12} = \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{\chi_{02}}{e} - \frac{\chi_{01}}{e} \sim 1$ эВ.

Контактная разность потенциалов возникает также на границе между металлом и полупроводником, и на границе между двумя полупроводниками.

При соприкосновении двух проводников с разными *работами выхода* на проводниках появляются электрические заряды. А между их свободными концами возникает *разность потенциалов*. Разность потенциалов между точками находящимися вне проводников, вблизи их поверхности называется контактной разностью потенциалов. Так как проводники находятся при одинаковой температуре, то в отсутствие приложенного напряжения поле может существовать только в пограничных слоях (*правило Вольты*).

Различают внутреннюю разность потенциалов (при соприкосновении металлов) и внешнюю (в зазоре). Значение внешней контактной разности потенциалов равно разности работ выхода отнесенной к заряду электрона. Если проводники соединить в кольцо, то ЭДС в кольце будет равна 0. Для разных пар металлов значение контактной разности потенциалов колеблется от десятых долей вольт до единиц вольт.

Для объяснения внутренней контактной разности потенциалов прибегают к *модели свободных электронов в металлах*. Допустим, что температура металла равна 0 К. Тогда все энергетические уровни вплоть до уровня Ферми будут заполнены электронами. Так как энергии Ферми разные для разных металлов, то разными будут и *концентрации электронов проводимости*. Таким образом, для приведенных в соприкосновение металлов начнется диффузия электронов. То есть, металл с большим уровнем

Ферми будет заряжаться положительно, а второй металл приобретёт отрицательный заряд. На границе возникнет скачок потенциала, или, что то же самое – электрическое поле, препятствующее дальнейшей диффузии электронов. При определенной разности потенциалов диффузия прекратится, это произойдет тогда, когда уровни Ферми обоих металлов сравняются. Это явление наблюдается и при ненулевой температуре. Внутренняя разность потенциалов равна разности уровней Ферми, отнесенных к заряду электрона. Что касается внешней разности потенциалов то ход рассуждений остается прежний. В зазоре между металлами возникает электрическое поле, а сами поверхности заряжены.

Лекция №4

Физические свойства полупроводников.

Природа носителей тока в полупроводниках. Собственные полупроводники.

Полупроводниками являются кристаллические вещества, у которых при абсолютном нуле температуры ($T=0$) валентная зона полностью заполнена электронами, а ширина запрещённой зоны невелика. По электропроводности они занимают среднее положение между металлами и диэлектриками.

С точки зрения электрических, оптических, магнитных и других физических свойств полупроводники представляют особый интерес. Наиболее важным свойством полупроводников является *активационная природа их электропроводности*, т.е. чувствительность к воздействию температуры, взаимодействие со светом, потоками электронов или других частиц высоких энергий. Фундаментальные физические исследования полупроводников служат основой для многочисленных технических применений в микроэлектронике, оптоэлектронике, акустооптике, лазерной, криогенной технике и т.д. Нанопизика открывает практически безграничные просторы развития.

Особенности физических свойств полупроводников определяются структурой энергетического спектра электронов и характером заполнения энергетических зон.

Если энергия Ферми совпадает с верхней границей валентной зоны, а зона проводимости пуста и отделена от валентной зоны энергетическим интервалом ΔE_g , то при абсолютном нуле такое тело является диэлектриком. В этом случае, без поглощения энергии, равной или большей интервалу запрещённых энергий, электроны не могут изменить своё состояние движения. Запрещённая область энергий в каждом кристаллическом веществе имеет свою характерную величину. К полупроводникам относятся тела, имеющие сравнительно узкую запрещённую зону. У типичных полупроводников $\Delta E_g \sim 1$ эВ (4 эВ).

Химически чистые полупроводники (те, у которых примеси не превышают 10^{-9} – 10^{-8} %% массы) называются *собственными полупроводниками*. К ним относят ряд чистых химических элементов (германий, кремний, селен, теллур), относящихся к IV группе таблицы Менделеева и многие химические соединения $A_{III}B_V$, такие, например, как арсенид галлия $GaAs$, арсенид индия $InAs$, антимонид индия $InSb$ и т.д.

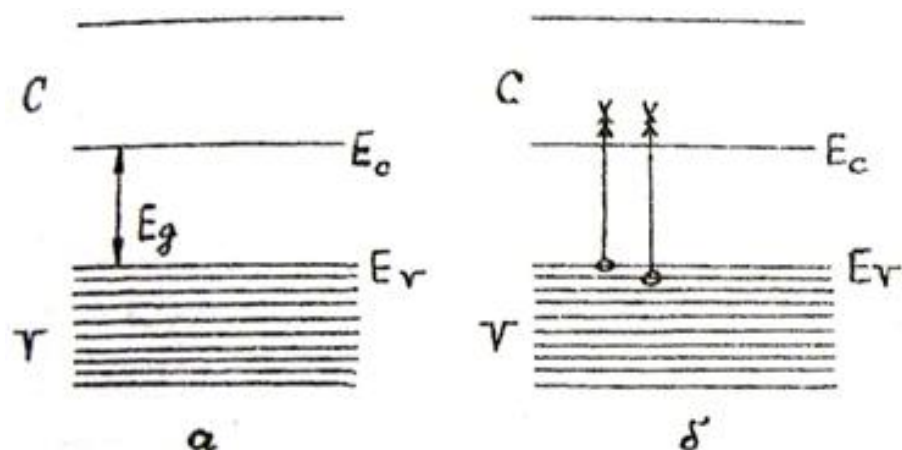


Рис. 19. Зонная структура собственного полупроводника

На рисунке 19 изображена упрощенная схема зонной структуры собственного полупроводника. С повышением температуры, вследствие термического возбуждения часть электронов переходит из валентной зоны (v) в ближайшую свободную зону, которая становится зоной проводимости (c). Так у германия (Ge) при $T=300$ К концентрация электронов в зоне (c) достигает порядка 10^{19} на метр кубический. Освободившиеся состояния в (v) зоне называются дырками. При наложении внешнего электрического поля возникает дрейфовый электрический ток. Полный дрейфовый ток является суммой двух вкладов – электронного и дырочного:

$$I_{\text{Дрейф.}} = I_n + I_p, \quad (25)$$

где индекс n соответствует электронному вкладу, а p – дырочному вкладу.

Удельное сопротивление полупроводника зависит от концентрации носителей и от их подвижности, как следует из простейшей модели Друде (классического описание движения электронов в металле). Эта теория была предложена немецким физиком Паулем Друде через 3 года после открытия электрона как частицы – в 1900 г. Она отличается простотой и наглядностью, хорошо поясняет эффект Холла, удельную проводимость в постоянном и переменном токе и теплопроводность в металлах и поэтому до сегодняшнего дня актуальна.

В полупроводниках при повышении температуры вследствие генерации электрон – дырочных пар концентрация электронов в зоне проводимости

дырок в валентной зоне увеличивается значительно быстрее, нежели уменьшается их подвижность, поэтому с повышением температуры проводимость в данном случае растёт. Процесс гибели электрон – дырочных пар называется *рекомбинацией*. Фактически, проводимость собственного полупроводника сопровождается процессами генерации и рекомбинации, и, если скорости их равны, то говорят, что полупроводник находится в равновесном состоянии. Количество термически возбуждённых носителей зависит от ширины возбуждённой зоны, поэтому количество носителей тока в собственных полупроводниках мало по сравнению с легированными полупроводниками и сопротивление их значительно выше.

Расчёт равновесной концентрации свободных носителей заряда.

Концентрация электронов в зоне проводимости и концентрация дырок в валентной зоне собственного полупроводника имеют следующие температурные зависимости соответственно:

$$n = N_c e^{-\frac{(E_c - E_F)}{kT}} ; p = N_v e^{-\frac{(E_v - E_F)}{kT}} ; \quad (26)$$

где N_c и N_v – константы, определяемые свойствами полупроводника; E_c и E_v – положение дна зоны проводимости и потолка валентной зоны соответственно; E_F – неизвестный уровень Ферми; k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Из условия электронейтральности $n=p$ для собственного полупроводника можно определить положение уровня Ферми:

$$E_F = \frac{(E_c + E_v)}{2} + \frac{kT}{2} \cdot \ln \frac{N_v}{N_c} \approx \frac{(E_c + E_v)}{2} \text{ при } T=0. \quad (27)$$

Отсюда следует, что в собственном полупроводнике уровень Ферми находится вблизи середины запрещённой зоны. Это даёт для концентрации собственных носителей

$$n=p = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{\Delta E_g}{2kT}}, \quad (28)$$

где ΔE_g – ширина запрещённой зоны ($E_c - E_v$). Константы N_c и N_v определяются из следующего выражения

$$N_{c(v)} = 2 \left(\frac{m_{c(v)} kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{m_{c(v)}}{m_0} \right) \left(\frac{T}{300} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 2.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}, \quad (29)$$

где $m_{c(v)}$ – эффективные массы электронов и дырок в полупроводнике, \hbar – постоянная Дирака (приведённая постоянная Планка). Отсюда видно, что чем шире запрещённая зона полупроводника, тем меньше собственных носителей генерируется при данной температуре, и чем выше температура, тем больше носителей в полупроводнике.

Примесные полупроводники.

При наличии в полупроводнике некоторого количества примесных атомов в энергетическом спектре возникают дополнительные уровни, которые могут располагаться как в разрешённых, так и в запрещённых зонах.

Если валентность атомов примеси на единицу больше валентности основных, образующих решётку атомов, то примесь легко отдаёт «лишний» электрон, который переходит в зону проводимости и может свободно перемещаться по кристаллу. В результате появляются дополнительные свободные носители тока и, следовательно, электропроводность кристалла возрастает. Соответствующие примесные атомы называются *донорами*, а полупроводник называется *донорным*. Уровни доноров расположены в запрещённой зоне вблизи дна зоны проводимости на расстоянии E_d , которое значительно меньше ширины запрещённой зоны. Обычно, $E_d \sim 0.01$ эВ. Донором, например, является пентавалентный мышьяк (As) в решётке германия (Ge). Носителями заряда в донорных полупроводниках являются отрицательные частицы – электроны. Такие полупроводники называются также полупроводниками n – типа, так как для них $n \gg p$.

Если валентность примесных атомов на единицу меньше валентности основных атомов решётки (например, индий в германии или бор в кремнии), то атомы таких примесей могут захватывать электроны, что приводит к возникновению дырок в валентной зоне. Соответствующие примесные атомы называют *акцепторами*, а полупроводник называется *акцепторным* или полупроводником p – типа, поскольку основными носителями заряда в этом случае являются положительные квазичастицы – дырки. Причём, концентрация дырок намного порядков выше концентрации электронов: $p \gg n$. Энергетические уровни примеси в таких полупроводниках находятся в запрещённой зоне вблизи потолка валентной зоны основных атомов: обычно на расстоянии $E_a \sim 0.01$ эВ.

Рассмотрим теперь зависимость концентрации электронов на примесных уровнях от температуры.

В примесном полупроводнике электроны могут переходить в зону проводимости не только из валентной зоны, но и с донорных уровней; дырки же могут возникать при переходах электронов из валентной зоны на акцепторные уровни. При этом следует учесть, что нахождение двух электронов на одном примесном донорном уровне невозможно вследствие сильного межэлектронного отталкивания. В результате, донорный уровень может быть заселён не более, чем однократно. По той же причине акцепторный уровень не может быть пустым, т.е. может быть заселён одно- или двукратно. С учётом этого обстоятельства для вычисления вероятности нахождения электрона на примесном уровне в функцию распределения Ферми – Дирака вводится так называемый *фактор вырождения* g . Для мелких доноров $g=1/2$, для мелких акцепторных уровней $g=2$.

Донорный уровень называется мелким, если его энергия (отсчитываемая от дна зоны проводимости) сравнима с характерной энергией теплового

движения при комнатной температуре kT , где T – температура, а k – постоянная Больцмана. Эта энергия составляет примерно 26 мэВ.

Мелкими донорами могут быть не только примесные атомы, но и комплексы структурных дефектов (например, т.н. термодоноры в кремнии). Многие примеси и точечные дефекты, (например золото и медь в кремнии, вакансии, являются глубокими донорами. В отличие от мелких доноров, они слабо влияют на удельное электросопротивление, но существенно снижают *время жизни неравновесных носителей заряда*.

При повышении температуры концентрация примесных носителей также быстро достигает насыщения. Это означает, что практически освобождаются все донорные или заполняются электронами все акцепторные уровни. Вместе с тем, по мере роста температуры всё в большей степени начинает сказываться собственная проводимость полупроводника, обусловленная переходом электронов непосредственно из валентной зоны в зону проводимости. Таким образом, при некоторых температурах проводимость полупроводника будет складываться из примесной и собственной проводимостей. При низких температурах преобладает примесная проводимость, а при высоких – собственная проводимость.

Электропроводность полупроводников. Эффект Холла.

Наличием в TT свободных носителей тока обусловлено важное явление, открытое в 1879 г. американским физиком Холлом. *Эффектом Холла* называется явление, состоящее в том, что при пропускании тока вдоль проводящей пластинки, помещённой перпендикулярно линиям магнитного поля, в ней возникает поперечная разность потенциалов вследствие взаимодействия носителей заряда с магнитным полем.

Светодиод или светоизлучающий диод (СД, СИД; англ.: light – emitting diode, LED) – полупроводниковый прибор с электронно – дырочным переходом, создающий оптическое излучение при пропускании через него тока в прямом направлении.

Излучаемый светодиодом свет лежит в узком диапазоне частот. Иными словами, его кристалл изначально излучает конкретный цвет (если речь идёт о СД видимого диапазона) – в отличие от лампы, излучающей более широкий спектр, где нужный цвет можно получить лишь применением внешнего светофильтра. Диапазон излучения светодиода во многом зависит от химического состава применяемых полупроводников.

Принцип работы.

При пропускании электрического тока через $p-n$ переход в прямом направлении носители заряда – электроны и дырки – рекомбинируют с излучением фотонов (из-за переходов электронов с одного энергетического уровня на другой).

Электролюминисценция.

Изобретён Олегом Лосевым в 1927 г., Ник Холоньяк (1962 г.). Впервые создан в 1962 г. Символьное обозначение. Пин конфигурация – анод и катод.

Не все полупроводниковые материалы эффективно испускают свет при рекомбинации. Лучшие излучатели относятся к прямозонным

полупроводникам (т.е. таким, в которых разрешены прямые оптические переходы зона – зона) типа $A_{III}B_V$ (например, $GaAs$ или InP) и $A_{II}B_{VI}$ (например, $ZnSe$ или $CdTe$). Варьируя состав полупроводников, можно создавать светодиоды для всевозможных длин волн от ультрафиолета (GaN) до среднего инфракрасного диапазона (PbS).

Диоды сделанные из непрямозонных полупроводников (например, Si , Ge , карбида кремния), свет практически не излучают. Впрочем, в связи с развитием кремниевой технологии, активно ведутся работы по созданию светодиодов на основе Si . Советский жёлтый светодиод КЛ101 на основе карбида кремния выпускался ещё в 70-х годах прошлого века, однако имел очень низкую яркость.

В последнее время большие надежды связываются с технологией квантовых точек и фотонных кристаллов.

Лекция №5

Магнитные свойства твёрдых тел. Классификация твёрдых тел по их магнитным свойствам.

Использование магнитных явлений в $ТТ$ получило широкое распространение в различных областях электроники: при создании элементов магнитной памяти и запоминающих устройств для компьютеров, парамагнитных усилителей, криогенных магнитных устройств, магнитных интегрирующих элементов и др. Для понимания основных физических принципов работы таких устройств необходимо изучить физическую природу магнитных явлений в $ТТ$.

Магнетизм – в значительной степени квантово – механическое свойство, так как чисто классическая система не может обладать магнитным моментом даже при наличии внешнего магнитного поля.

Всякое тело является *магнетиком*, т.е. способно под действием внешнего магнитного поля приобретать магнитный момент \vec{M} (намагничиваться) или каким-то образом взаимодействовать с внешним магнитным полем. Отношение этого момента \vec{M} к объёму V тела называется намагниченностью \vec{J}_m . Следовательно

$$\vec{J}_m = \frac{\vec{M}}{V}. \quad (30)$$

Намагниченность является векторной величиной, т.е. имеет модуль и направление. В изотропных магнетиках она направлена параллельно или антипараллельно вектору напряжённости магнитного поля \vec{H} . В однородном магнитном поле с индукцией

$$\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H}, \quad (31)$$

где μ_0 – магнитная постоянная или магнитная проницаемость вакуума ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м или н/А²).

С другой стороны

$$\vec{J}_m = \chi \vec{H}, \quad (32)$$

где χ – магнитная восприимчивость вещества. Размерность магнитного момента $[A \cdot m^2]$, тогда размерность намагниченности $\left[\frac{A}{m}\right]$, но и размерность напряжённости магнитного поля тоже $\left[\frac{A}{m}\right]$, следовательно, магнитная восприимчивость вещества χ – безразмерная величина.

Собственное магнитное поле, создаваемое намагниченным телом, равно

$$B_I = \mu_0 J_m = \mu_0 \chi H = \chi \mu_0 H = \chi B_0. \quad (33)$$

Результирующее поле в магнетиках:

$$B = B_0 + B_I = B_0 + \chi B_0 = B_0(1 + \chi). \quad (34)$$

Величина $\mu = 1 + \chi$ называется *относительной магнитной проницаемостью*. Таким образом, результирующее поле в магнетиках

$$B = \mu B_0 = \mu \mu_0 H. \quad (35)$$

По величине и знаку магнитной восприимчивости все тела можно разделить на три группы: *диамагнитные*, *парамагнитные* и *ферромагнитные*.

У диамагнитных тел магнитная восприимчивость отрицательная и по модулю значительно меньше единицы ($\chi \sim 10^{-6} - 10^{-4}$), она не зависит от напряжённости внешнего поля и температуры. Такие тела намагничиваются в противоположном внешнему магнитному полю направлении, вследствие чего диамагнетики выталкиваются из областей с более сильным полем.

У парамагнетиков магнитная восприимчивость положительна, а её величина также заметно меньше единицы ($\chi \sim 10^{-4} - 10^{-2}$), но в этом случае она уменьшается с ростом температуры по закону Кюри

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (36)$$

где C – постоянная Кюри. Парамагнетики намагничиваются параллельно полю, вследствие чего они втягиваются в области с более сильным магнитным полем.

У диамагнетиков и парамагнетиков магнитная восприимчивость практически не зависит от внешнего магнитного поля. Однако в очень слабых полях у парамагнетиков она стремится к нулю.

У ферромагнитных тел, типичным представителем которых является железо, восприимчивость положительна, но по величине она на несколько порядков больше, чем у парамагнетиков ($\chi \sim 10^2 - 10^3$) и зависит от напряжённости магнитного поля. В эту группу входят также кобальт, никель, гадолиний и некоторые сплавы.

Природа диамагнетизма.

Диамагнетизм является универсальным присущим всем телам свойством. Однако, из-за малости эти диамагнитные эффекты могут быть обнаружены только в том случае, если нет других, более сильных магнитных эффектов. Это, в частности, относится к парамагнетикам, диамагнетизм

которых перекрывается большим по величине парамагнетизмом. Поэтому в чистом виде диамагнетизм встречается у веществ, результирующий магнитный момент которых равен нулю, т.е. магнитные моменты всех атомов скомпенсированы.

Диамагнетизм обусловлен стремлением электрических зарядов экранировать внутреннюю часть объёма тела от действия внешнего магнитного поля и возникает вследствие изменения орбитального движения электронов под действием поля. В результате диамагнитная восприимчивость вещества оказывается отрицательной.

Магнитный момент одного электрона, движущегося по орбите радиуса r с угловой скоростью ω_0 , равен

$$p_m = js = \frac{e\omega_0 r^2}{2}, \quad (37)$$

где e – заряд электрона, j – орбитальный ток, а s – проекция площади, ограниченной круговой орбитой электрона.

При наложении магнитного поля \vec{B} , перпендикулярного плоскости орбиты, на электрон действует сила Лоренца

$$\Delta f = -evB = -e\omega_0 Br, \quad (38)$$

направленная по радиусу. Она вызывает изменение центростремительной силы:

$$f = f_0 + \Delta f = m\omega_0^2 r - e\omega_0 Br = m\omega^2 r, \quad (39)$$

откуда

$$\omega_0^2 - \omega^2 = \frac{e}{m} \omega_0 B \approx -2\omega_0 \Delta\omega. \quad (40)$$

Следовательно

$$\Delta\omega \approx -\frac{e}{2m} B. \quad (41)$$

Если в общем случае орбита наклонена к полю, то действие магнитного поля вызовет прецессию орбитального магнитного момента, т.е. нормаль к плоскости орбиты будет описывать конус вокруг вектора магнитного поля с постоянной угловой скоростью прецессии $\Delta\omega$. Частота $\Delta\omega$ называется *ларморовой частотой*.

В случае атомов и молекул с заполненными электронными оболочками магнитные моменты всех электронов скомпенсированы и в отсутствие внешнего магнитного поля намагниченность вещества равна нулю. Прецессионное движение орбитального момента в магнитном поле вызывает появление добавочного магнитного момента, величина которого определяется таким образом:

$$\Delta p_m = \frac{er^2}{2} \left(-\frac{e}{2m} \right) B = -\frac{e^2 r^2}{4m} B. \quad (42)$$

Знак минус показывает, что индуцированный магнитный момент во всех случаях направлен против поля. Для сферически симметричного атома средний квадрат расстояния электронов от ядра $\langle r^2 \rangle = \frac{2}{3} r^2$. Просуммировав

добавочный магнитный момент по всем электронам атома, получим магнитный момент единицы объёма вещества:

$$\Delta M = nZ\Delta p_m, \quad (43)$$

где n – концентрация атомов (количество атомов в единице объёма), Z – число электронов в атоме, равное заряду ядра. Учитывая, что в данном случае $J_m = \Delta M$, получаем с учётом выражения для добавочного магнитного момента для диамагнитной восприимчивости

$$\chi = -\frac{\mu_0 e^2 n Z \langle r^2 \rangle}{6m}. \quad (44)$$

Это и есть классический результат Ланжевена. Таким образом, задача вычисления диамагнитной восприимчивости сводится к квантово – механическому расчёту величины $\langle r^2 \rangle$ для распределения электронов. Приближённая оценка даёт $\langle r^2 \rangle \sim 10^{-20}$ м². Зависимость J_m от H для диамагнетиков представлена на рисунке 20, кривая 1.

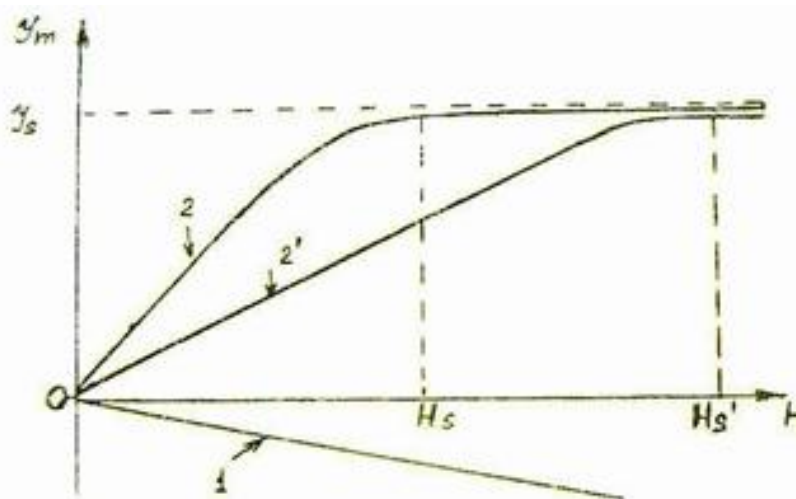


Рис.20. Зависимость намагниченности от напряжённости магнитного поля H : 1 - для диамагнетиков; 2, 2' - для парамагнетиков. При низких температурах в сильных полях намагниченность достигает насыщения. Кривая 2 соответствует температуре T , а 2' - температуре $T' (T' > T)$.

В диэлектрических TT диамагнетизм хорошо описывается формулой Ланжевена. Однако, металлы помимо электронов, связанных с атомами, содержат также квазисвободные электроны, образующие электронный газ. Диамагнетизм свободных носителей заряда называется *диамагнетизмом Ландау*. По порядку величины он сравним с диамагнетизмом электронных оболочек атомов. Магнитная восприимчивость, обусловленная диамагнетизмом свободных электронов, определяется формулой

$$\chi_{св.} = -\frac{e^2 h^2 n}{12 \mu_0 m^2 E_F}. \quad (45)$$

Как видно из формулы, диамагнетизм Ландау является чисто квантовым эффектом.

Природа парамагнетизма

Парамагнетизм наблюдается у веществ, атомы которых обладают отличным от нуля постоянным магнитным моментом, т.е. представляют собой постоянные магнитные диполи. Это, прежде всего кристаллы, содержащие атомы с незаполненной внутренней электронной оболочкой (переходные элементы группы железа и редких земель), органические свободные радикалы и ряд других веществ. Предполагается также, что взаимодействие между элементарными магнитными диполями пренебрежимо мало.

Некомпенсированный магнитный момент электрона складывается из его орбитального магнитного момента, обусловленного его орбитальным движением вокруг ядра, и спинового момента. Во внешнем магнитном поле он стремится повернуться вдоль поля. В результате в веществе создаётся собственное магнитное поле, направленное в ту же сторону, что и внешнее магнитное поле. Хаотическое тепловое движение атомов препятствует направленному выстраиванию их магнитных моментов, вследствие чего магнитная восприимчивость уменьшается с ростом температуры в соответствии с законом Кюри.

$$\mu_l = -\mu_B \sqrt{l(l+1)}, \quad (46)$$

где $l=0, 1, 2, 3, \dots$ – орбитальное квантовое число, $\mu_B = \frac{eh}{2m} = \frac{e\pi\hbar}{m} = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ – магнетон Бора. Помимо этого, электрон обладает также собственным механическим (спиновым) и магнитным моментом $\mu_s = \pm\mu_B$.

Зная орбитальные и спиновые моменты отдельных электронов и, используя правила пространственного квантования, можно определить результирующий магнитный момент атома в целом:

$$M_J = g\mu_B \sqrt{J(J+1)}, \quad (47)$$

где J – внутреннее квантовое число, g – множитель Ланде, равный 1 для чисто орбитального магнетизма и 2 для чисто спинового магнетизма. Его проекция на направление магнитного поля

$$M_{J_H} = -m_J g\mu_B, \quad (48)$$

где $m_J = -J, -(J-1), \dots, 0, 1, 2, \dots, J$ представляет собой магнитное квантовое число, которое принимает $2J+1$ значений.

Энергетические уровни системы в магнитном поле $B = \mu_0 H$ определяются соотношением

$$U_m = M_{J_H} B = -\mu_0 m_J g\mu_B H. \quad (49)$$

Наименьшее значение U_m достигается, если момент атома ориентируется в направлении поля ($m_J = J$). Результирующий магнитный момент вещества складывается из проекций магнитных моментов отдельных атомов на направление поля. Согласно квантовой статистике, вероятность реализации каждой ориентации магнитного момента определяется законом Больцмана:

$$\omega = C \cdot e^{\frac{U_m}{kT}}. \quad (50)$$

Среднее значение проекции результирующего магнитного момента атома в целом на направление магнитного поля M_{J_H} равно

$$\langle M_{J_H} \rangle = \frac{\sum M_{J_H} \exp\left(\frac{M_{J_H} \mu_0 H}{kT}\right)}{\sum \exp\left(\frac{M_{J_H} \mu_0 H}{kT}\right)}. \quad (51)$$

Суммирование проводится по всем значениям m_J .

Магнитная восприимчивость определяется соотношением

$$\chi = \frac{\langle M_{J_H} \rangle}{H} n, \quad (52)$$

где n – концентрация атомов. В общем случае суммы в выражении для $\langle M_{J_H} \rangle$ достаточно сложным образом зависят от H и T и выражаются через функцию Бриллюена. Однако, при обычных температурах и магнитных полях имеет место соотношение $\chi = \frac{C}{T}$.

Изменение восприимчивости, обратно пропорциональное температуре, называется *законом Кюри*. Постоянная Кюри определяется выражением

$$C = \frac{n(g\mu_B)^2 \mu_0 J(J+1)}{3k}. \quad (53)$$

Только в очень сильных полях и при низких температурах, $\beta = \frac{\mu_0 \mu_B g J H}{kT} \gg 1$, намагничивания: $J_m = J_s = ngJ\mu_B$.

В этом случае моменты всех ионов оказываются выстроенными точно по полю. Зависимость J_m от напряжённости поля при температуре T и $T' > T$ представлена на рисунке (кривые 2 и 2').

Было обнаружено, что для диэлектрических кристаллов закон Кюри очень хорошо выполняется. Однако для ряда металлов был обнаружен парамагнетизм, не зависящий от температуры. В 1927 г. Паули показал, что он вызывается магнитными моментами, связанными со спинами электронов проводимости. Поэтому его назвали *парамагнетизм свободных электронов*. Обусловленная этим явлением парамагнитная восприимчивость определяется соотношением

$$\chi_{св.} = \frac{n\mu_B^2}{\mu_0 E_F}, \quad (54)$$

где E_F – энергия Ферми.

Если на парамагнетик, находящийся в постоянном магнитном поле H_0 , воздействовать переменным электромагнитным полем, то можно вызвать переходы атомов с низких уровней на более высокие энергетические уровни. При этом магнитное квантовое число меняется на единицу и в соответствии с этим, энергия меняется на величину

$$\Delta U_m = \mu_0 \mu_B g H_0. \quad (55)$$

При выполнении этого условия для энергии наблюдается интенсивное поглощение излучения на частоте $\omega = \frac{\Delta U_m}{h}$. Это явление называется *электронным парамагнитным резонансом* (ЭПР).

При индукции магнитного поля $B_0 \sim 1$ Тл и $g=1$ $\nu = 1.5 \cdot 10^{10}$ Гц или 15 ГГц, что соответствует длине волны $\lambda \approx 0.02$ м.

ЭПР широко используется в различного рода исследованиях тел, содержащих атомы и молекулы с неспаренными электронами, в частности, для изучения механизма химических реакций, для исследования влияния ионизирующего излучения на вещество и живые ткани, и во многих других областях науки и техники.

Аналогично электронному можно наблюдать ядерный магнитный резонанс (ЯМР), обусловленный магнитными моментами ядер. Поскольку массы ядер в несколько тысяч раз больше массы электрона, ядерный магнетон во столько же раз меньше магнетона Бора. Например, для $B_0 \sim 1$ Тл ЯМР наблюдается при длине волны электромагнитного излучения $\lambda \sim 10$ м или $\nu \approx 3 \cdot 10^7$ Гц или 30 МГц.

ЯМР является наиболее точным методом измерения магнитных моментов атомных ядер и основным методом исследования структуры органических молекул.

Ферромагнетики

Ферромагнетики отличаются от других веществ большим значением магнитной восприимчивости и её зависимостью от величины напряжённости внешнего магнитного поля H . Характерной особенностью строения ферромагнетиков является наличие в них отдельных микроскопических областей, обладающих спонтанной намагниченностью. Это означает, что элементарные магнитные моменты ориентированы в них упорядоченным образом даже при отсутствии внешнего магнитного поля. Такие области спонтанной намагниченности называются *доменами*. Исследования показали, что ферромагнетизм обусловлен спиновыми магнитными моментами неспаренных электронов в атомах, т.е. именно спиновые магнитные моменты являются элементарными носителями ферромагнетизма. Так как магнитные моменты внешних заполненных валентных оболочек атомов равны нулю, то ферромагнетизмом могут обладать лишь переходные элементы, имеющие недостроенные внутренние оболочки. Такими элементами являются переходные металлы группы железа с недостроенной $3d$ – оболочкой и редкоземельные элементы с недостроенной $4f$ – оболочкой.

Наличие незаполненных внутренних электронных оболочек является необходимым, но не достаточным условием возникновения ферромагнетизма. Необходимо ещё наличие достаточно сильного внутреннего молекулярного поля, приводящего к параллельному выстраиванию спиновых магнитных моментов. В 1928 г. Френкелем было показано, что молекулярное поле имеет электростатическую природу и возникает в результате обменного взаимодействия электронов внутренних оболочек атомов. Это взаимодействие является следствием квантовой

природы частиц и принципа Паули. Оно связано с симметрией волновой функции многоэлектронной системы по отношению к перестановке электронов. Согласно принципу Паули, полная волновая функция должна быть антисимметричной, т.е. изменять знак при перестановке электронов. При параллельной ориентации спинов спиновая часть волновой функции симметрична. Поэтому координатная часть должна менять знак при перестановке координат электронов, что уменьшает вероятность сближения электронов на малые расстояния и тем самым способствует уменьшению энергии электростатического отталкивания, что и определяет энергетическую выгодность параллельной ориентации спинов по сравнению с антипараллельной. С другой стороны, параллельная ориентация спинов в областях спонтанной намагниченности заставляет электроны занимать более высокие уровни энергетической зоны, что сопровождается увеличением их кинетической энергии. Таким образом, электростатическая энергия системы будет зависеть от относительной ориентации спинов. Разность энергий, отвечающих двум этим ситуациям, определяет *обменную энергию*.

Обменную энергию двух электронов можно записать в виде: $-2J_{s_1s_2}$, где J – обменный интеграл, величина которого зависит от степени перекрывания распределения зарядов электронов. Изменение энергии всей системы атомов и ионов при изменении взаимной ориентации их спиновых моментов может быть теперь записано следующим образом:

$$U_{об.м} = -2 \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j, \quad (56)$$

где J_{ij} – обменные интегралы; S_i, S_j – результирующие спиновые моменты взаимодействующих атомов. Суммирование ведётся по всем парам атомов или ионов. Модель ферромагнетика, в которой исходят из выше указанного вида выражения для энергии, называется *моделью Гейзенберга*.

Обменные интегралы могут быть как положительными, так и отрицательными. Это зависит от соотношения размера d электронных оболочек, участвующих в образовании обменной связи, и расстояний a между атомами (постоянной решётки). Для кристаллов, у которых $\frac{a}{d} > 1.5$ – это Fe, Co, Ni, Gd – обменный интеграл положительный. У кристаллов с $\frac{a}{d} < 1.5$ – это Mn, Cr – обменный интеграл отрицательный, причём, он тем больше по модулю, чем меньше отношение $\frac{a}{d}$.

Знак обменного интеграла определяет, какая ориентация спинов электронов, участвующих в образовании обменной связи, является выгодной – параллельная или антипараллельная. При положительном знаке обменного интеграла обменная энергия отрицательна и энергия системы в целом уменьшается в том случае, когда спины атомов параллельны друг другу. Это должно иметь место у железа, кобальта и никеля. Спинам электронов недостроенных $3d$ – оболочек этих атомов энергетически выгодно выстраиваться параллельно друг другу, вызывая предельное магнитное

насыщение домена. Поэтому Fe , Co , Ni являются ферромагнетиками. У Mn и Cr знак обменного интеграла отрицательный, поэтому выгодным является антипараллельное расположение спинов у соседних атомов решётки, вследствие чего Mn и Cr не обладают ферромагнитными свойствами. Однако, при увеличении постоянной решётки эти вещества могут переходить в ферромагнитное состояние.

Таким образом, наличие в атомах внутренних недостроенных оболочек и положительный знак обменного интеграла являются теми условиями, при которых возникает ферромагнетизм.

Как уже отмечалось, ферромагнетик самопроизвольно (спонтанно) разбивается на домены, намагниченные до насыщения вследствие параллельной ориентации в них спиновых магнитных моментов, происходящей под действием обменных сил. Магнитная энергия кристалла уменьшается при увеличении количества доменов. Однако это уменьшение компенсируется увеличением обменной энергии границ раздела между доменами. Поэтому при определённом размере доменов свободная (магнитная) энергия оказывается минимальной. Как показывает расчёт и эксперимент, для железа поперечный размер доменов составляет $\sim 0.01 - 0.1$ мкм.

При отсутствии внешнего магнитного поля домены ориентируются так, что магнитный момент ферромагнетика в целом равен нулю. При наложении поля ферромагнетик намагничивается, приобретая отличный от нуля магнитный момент. По характеру физических явлений процесс намагничивания можно разделить на три стадии. При сравнительно небольших полях намагничивание происходит за счёт роста доменов, вектор намагниченности которых \vec{J}_m , составляет наименьший угол с напряжённостью поля \vec{H} . Этот процесс происходит плавно и обратимо.

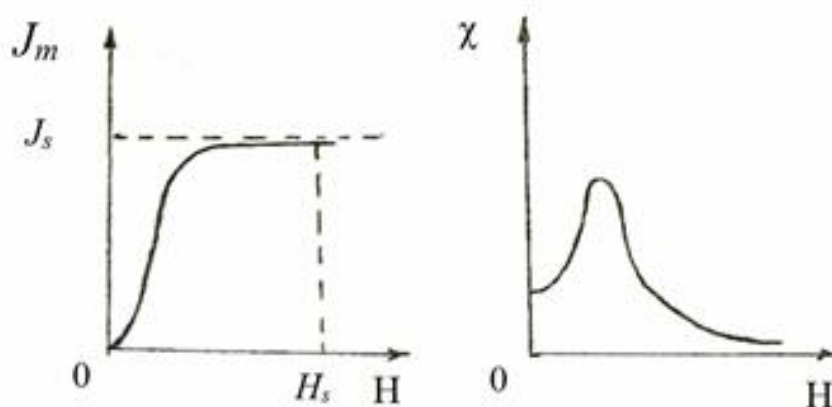


Рисунок 21. Намагничивание ферромагнитных тел в зависимости от напряжённости магнитного поля:

а) - намагниченность J_m ; б) - магнитная восприимчивость χ

При дальнейшем увеличении поля начинается поворот вектора спонтанной намагниченности по полю и завершается тогда, когда намагниченность достигает технического насыщения. Дальнейший рост намагниченности с увеличением \vec{H} резко уменьшается и происходит лишь за счёт уменьшения дезориентирующего действия теплового движения. Это состояние Столетов назвал *магнитным насыщением*. Кривая намагничивания ферромагнетика представлена на рисунке 21а), а магнитной восприимчивости от H на рисунке 21б).

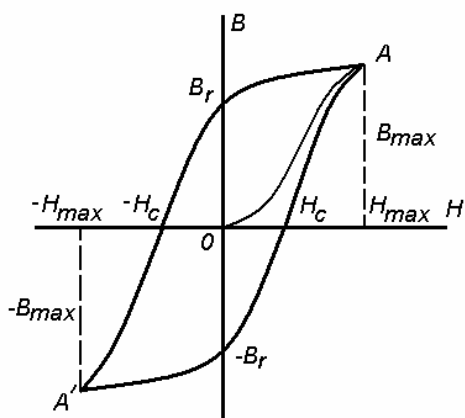


Рисунок 22. Петля гистерезиса

остаточным магнетизмом. Для её компенсации необходимо приложить размагничивающее поле H_c , называемое *коэрцитивной силой*. Замкнутая петля, описывающая весь цикл перемагничивания, называется *петлёй гистерезиса*. Площадь петли пропорциональна работе перемагничивания ферромагнетика. В процессе перемагничивания эта работа целиком переходит в теплоту. Поэтому в переменных магнитных полях повышенной частоты ферромагнетики могут сильно нагреваться.

В зависимости от формы и площади петли гистерезиса ферромагнетики разделяют на *магнитомягкие* и *магнитотвёрдые*. Магнитомягкие материалы обладают низкой коэрцитивной силой ($H_c \sim 0.3$ А/м) и высокой магнитной проницаемостью ($\mu \sim 10^5$). Магнитотвёрдые материалы характеризуются высокой коэрцитивной силой ($H_c \sim 10^4 - 10^5$ А/м) и, как правило, большим остаточным магнетизмом ($B_r \sim 1.5$ Тл).

При нагревании ферромагнитных тел их магнитные свойства изменяются – уменьшаются χ , μ , J_m . Для каждого ферромагнетика существует такая температура T_c , при которой он утрачивает свои ферромагнитные свойства. Эта температура называется *ферромагнитной точкой Кюри* или *критической температурой*. Выше T_c ферромагнетики становятся парамагнетиками с характерной для них линейной зависимостью $\frac{1}{\chi}$ от T .

Построение количественной теории магнитного упорядочения в переходной области температур вблизи критической точки является трудной задачей. Наиболее ранняя попытка построения такой теории была предпринята Вейссом. Построенная им теория носит название *приближения*

Индукция $B = \mu_0(H + J_m)$ после достижения магнитного насыщения растёт пропорционально \vec{H} . Кривая полного цикла перемагничивания ферромагнетика представлена на рисунке 22, где кривая ОА описывает первичное намагничивание. Из рисунка видно, что изменение \vec{B} отстаёт от изменения \vec{H} . При уменьшении магнитного поля от точки насыщения до 0 В оказывается равным не 0 , а B_r – *остаточной индукцией*, или

среднего молекулярного поля или обменного поля, которое стремится расположить магнитные моменты атомов параллельно друг другу. Ориентирующему действию обменного поля противостоит дезориентирующее влияние теплового возбуждения. При повышении температуры наступает момент, когда тепловое возбуждение разрушает спиновое упорядочение. В приближении Вейсса обменное поле, действующее на спин, заменяется на эффективное магнитное поле $H_{эфф.}$. Предполагается, что это поле пропорционально намагниченности, т.е.

$$H_{эфф.} = \lambda J_m, \quad (57)$$

где λ – постоянная величина, не зависящая от температуры. В области неупорядоченной парамагнитной фазы намагниченность можно записать как произведение постоянной парамагнитной восприимчивости χ_p :

$$J_m = \chi_p (H + H_{эфф.}) = \chi_p (H + \lambda J_m), \quad (58)$$

откуда

$$J_m = \frac{\chi_p H}{1 - \lambda \chi_p}. \quad (59)$$

В области парамагнитной фазы восприимчивость описывается законом Кюри: $\chi_p = \frac{C}{T}$. Используя это, получаем

$$\chi = \frac{J_m}{H} = \frac{C}{T - T_c} \quad (\text{закон Кюри – Вейсса}), \quad (60)$$

где $T_c = C\lambda$ – критическая температура. Учитывая выражение для постоянной Кюри запишем

$$T_c = \frac{\lambda n (g\mu_B)^2 \mu_0 J(J+1)}{3k}. \quad (61)$$

Для железа $T_c \approx 770^\circ\text{C}$, для кобальта $T_c \approx 1150^\circ\text{C}$, для никеля $T_c \approx 360^\circ\text{C}$.

Закон Кюри – Вейсса хорошо описывает температурную зависимость восприимчивости в парамагнитной области, т.е. выше точки Кюри ($T > T_c$). В этой области энергия теплового движения превышает энергию обменного взаимодействия, приводящую к упорядоченной ориентации спинов.

При подходе к критической температуре снизу спонтанная намагниченность непрерывным образом спадает до нуля:

$$J_{m_{сп.}} = (T_c - T)^\beta, \quad (62)$$

где типичное значение β лежит между 0.33 и 0.37.

Антиферромагнетизм и ферриты.

При отрицательном знаке обменного потенциала $J_{ij} < 0$ энергетически выгодной становится антипараллельная ориентация спинов соседних атомов решётки. В этом случае расположение спинов может быть также упорядоченным, но спонтанная намагниченность не возникает, так как спиновые магнитные моменты соседних атомов направлены антипараллельно и компенсируют друг друга. Вещества с такого рода магнитной структурой называются *антиферромагнетиками*. Кристаллическую структуру таких веществ можно рассматривать как сложную структуру, состоящую из двух подрешёток, намагниченных

противоположно друг другу. Типичным представителем антиферромагнетика является кристалл MnO , имеющий кубическую решётку.

Схематически характер спинового упорядочения в ферромагнетике и антиферромагнетике показан на рисунке 23. Как и в случае ферромагнетиков, антиферромагнитная структура возникает лишь ниже некоторой критической температуры, называемой *антиферромагнитной температурой Кюри* или *температурой (точкой) Нееля* T_N . Конкретные значения T_N зависят от природы вещества. так, для MnO $T_N \sim 116$ К, для FeO $T_N \sim 198$ К, для NiO $T_N \sim 525$ К.

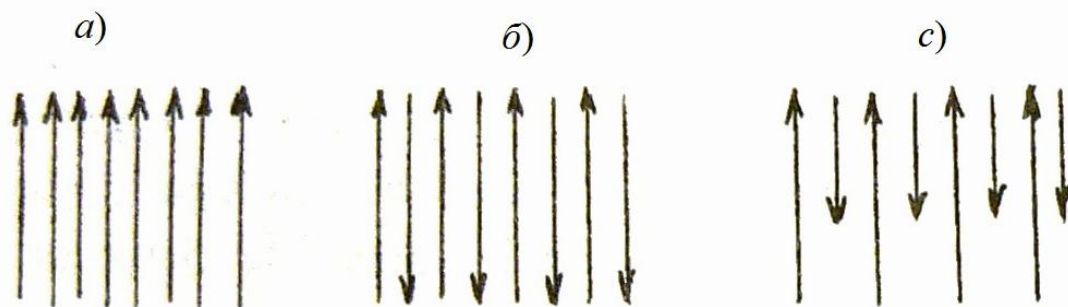


Рисунок 23. Схема расположения магнитных моментов соседних атомов : в ферромагнетиках (а); антиферромагнетиках (б); ферритах (с)

При $T=0$ К магнитные моменты подрешёток компенсируют друг друга и результирующий магнитный момент антиферромагнетика в магнитном поле, направленном вдоль магнитных моментов подрешёток, равен нулю. При повышении температуры антипараллельное расположение спинов постепенно разрушается и намагниченность антиферромагнетика повышается. Максимального значения она достигает в точке Нееля, в которой упорядоченное расположение спинов полностью утрачивается и антиферромагнетик становится парамагнетиком. С дальнейшим повышением температуры намагниченность уменьшается, как и для любого парамагнетика.

Возможны случаи, когда магнитные моменты подрешёток противоположны по направлению, но не равны по абсолютной величине, вследствие чего появляется отличная от нуля разность магнитных моментов подрешёток, приводящая к спонтанному намагничиванию кристалла. Такой некомпенсированный антиферромагнетизм называется *ферримагнетизмом*. Ферримагнетик ведёт себя внешне подобно ферромагнетику, но температурная зависимость намагниченности у них может быть различной.

Схема расположения магнитных моментов соседних атомов в ферримагнетиках показана на рисунке (с). Примером ферримагнетика является магнетит $FeO \cdot Fe_2O_3$. Отрицательные ионы кислорода образуют кубическую гранецентрированную решётку, в которой на каждую молекулу $FeO \cdot Fe_2O_3$ приходится один двухвалентный и два трёхвалентных ионов железа. Двухвалентные ионы железа могут быть замещены ионами других двухвалентных металлов, например, Mg , Ni , Co , Mn , Cu , Zn и т.д., так что

общей формулой веществ этого класса, получившего название *ферриты*, является $MeO \cdot Fe_2O_3$, где *Me* означает двухвалентный металл.

Одна из подрешёток сложной решётки феррита образуется половиной трёхвалентных ионов железа, другая – второй половиной трёхвалентных ионов железа и двухвалентными ионами железа или замещающими его металлами. Магнитные моменты подрешёток направлены антипараллельно. Поэтому магнитные моменты трёхвалентных ионов железа компенсируются, и спонтанное намагничивание вызывается магнитными моментами двухвалентных ионов металла (рисунок 24). Изменяя природу этих металлов, можно в широких пределах изменять магнитные и другие свойства ферритов.

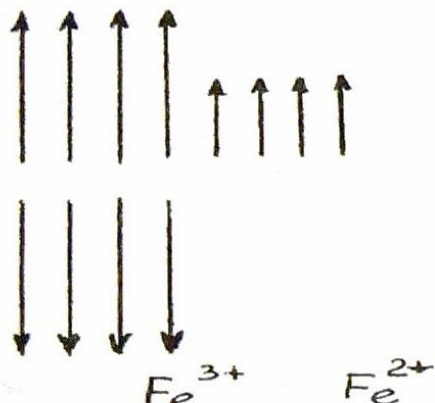


Рисунок 24. Расположение магнитных моментов ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в решётке магнетита в тетраэдрических узлах

Важной особенностью ферритов, отличающей их от чистых металлов и сплавов, является их *высокое электрическое сопротивление*, превышающее сопротивление металлических ферромагнетиков в 10^5-10^{15} раз. Именно сочетание замечательных магнитных свойств ферромагнетиков с электрическими свойствами диэлектриков делают ферриты незаменимыми при использовании их в ВЧ- и СВЧ-электронике в качестве сердечников катушек, трансформаторов, дросселей. Благодаря высокому электрическому сопротивлению, в таких сердечниках отсутствуют потери энергии, связанные с нагреванием сердечников сильными вихревыми токами Фуко, индуцируемыми быстропеременным электромагнитным полем. Поэтому в технике высоких и сверхвысоких частот ферриты являются незаменимым магнитным материалом.

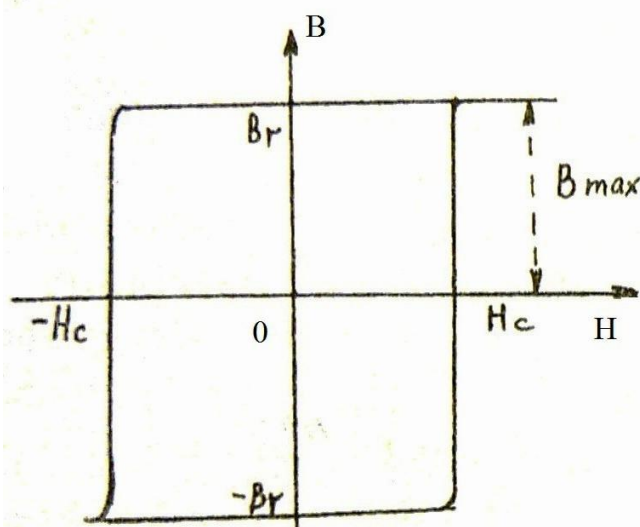


Рисунок 25. Прямоугольная петля гистерезиса

Для изготовления сердечников катушек, трансформаторов, магнитных антенн и различного рода магнитопроводов используются магнитомягкие ферриты, обладающие высокой магнитной проницаемостью и остаточной индукцией, а также низкой коэрцитивной силой. К таким ферритам относятся марганце – цинковые, никель – цинковые, литий – цинковые и др.

Магнитожёсткие ферриты (железкобальтовые, бариевые и др.), имеющие большую коэрцитивную силу H_c и остаточную намагниченность B_r , применяют для изготовления постоянных магнитов. Высокое электрическое сопротивление таких магнитов позволяет применять их в СВЧ – технике для подмагничивающих систем.

Ферриты с прямоугольной петлёй гистерезиса (рисунок 25) используются при конструировании магнитных запоминающих устройств ЭВМ, магнитных усилителей, линий задержки и т.д. Физический принцип, лежащий в основе магнитной «памяти», состоит в способности ферромагнетиков сохранять информацию о направлении поля, вызвавшего намагничивание магнетика. При выключении и дальнейшем изменении направления магнитного поля, вплоть до $H=-H_c$, магнитная индукция остаётся неизменной и для прямоугольной петли гистерезиса (рисунок) равной остаточной индукции ($B=B_r=B_{max}$). При $H=-H_c$ индукция скачкообразно меняет знак на обратный ($B=-B_r=-B_{max}$) и мало меняется при последующем росте $|H|$. Таким образом, при отсутствии внешнего поля феррит может находиться в двух устойчивых состояниях: с $B=B_r$ и $B=-B_r$ в зависимости от «предыстории» своего намагничивания.

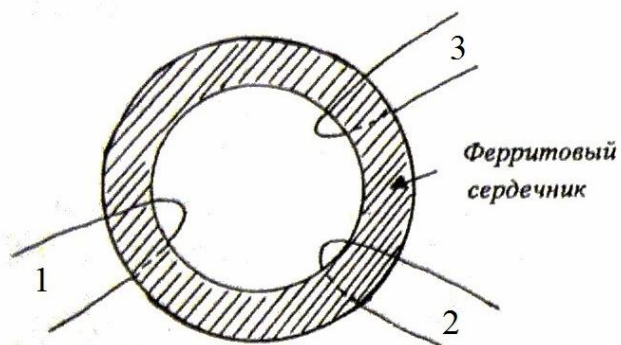


Рисунок 26. Принципиальная схема ячейки памяти на ферритовом сердечнике

На рисунке 26 показана принципиальная схема ячейки памяти на ферритовом сердечнике. На сердечник намотаны три обмотки: записи 1, опроса 2 и считывания 3. Запись ведётся в двоичной системе: «1» и «0». При записи единицы на обмотку 1 посылают импульс тока, способный намагнитить

сердечник в положительном направлении. После прекращения действия импульса индукция сердечника будет равной $+B_r$. При записи «0» через обмотку 1 пропускают импульс тока в противоположном направлении, после прекращения действия которого остаточная магнитная индукция сердечника оказывается равной $-B_r$. Для считывания записанной информации через обмотку 2 пропускают импульс тока, который создаёт магнитное поле $H_{опр.} > H_c$ в направлении, которое переводит сердечник в состояние «0». Если в элементе была записана информация, отвечающая «1», то опрашивающий импульс перемагничивает сердечник из состояния $+B_r$ в состояние $-B_r$, создаёт в нём переменный ток магнитной индукции, наводящий в обмотке считывания 3 импульс тока. Чем дальше отстоят точки $+B_r$ и $-B_r$ друг от друга и чем круче переход от $+B_r$ к $-B_r$, т.е. чем ярче выражена прямоугольность петли гистерезиса, тем больший импульс тока возникает в обмотке 3 при перемагничивании. Поэтому для ячеек памяти используют ферриты лишь с прямоугольной петлёй гистерезиса. Если в элементе был

записан «0», то перемагничивания сердечника опрашивающим током не происходит и в обмотке считывания сигнал не появляется.

Каждая ячейка памяти содержит один элемент информации (бит), имеющий одно значение из двух возможных: «да» («1») или «нет» («0»). Возможны и другие схемы ячеек памяти. Из отдельных ячеек составляют запоминающие устройства, представляющие собой матрицы, в которых можно записывать достаточно большой объём информации. Размер ферритовых сердечников у современных запоминающих устройств ЭВМ составляет 0.3 мм для внешнего диаметра и 0.15 мм для внутреннего диаметра.

В последнее время широко распространены запоминающие устройства на основе тонких магнитных плёнок. Такие плёнки представляют собой слои магнитного вещества толщиной ~0.1 мкм, нанесённые на немагнитную подложку. Наибольшее распространение получили плёнки пермаллоя, содержащие ~20% *Ni* и 80% *Fe*.

Запоминающие устройства на тонких плёнках имеют ряд преимуществ перед запоминающими устройствами на ферритовых сердечниках. Перемагничивание тонких плёнок требует гораздо меньшей энергии, чем перемагничивание сердечников; трудоёмкая операция «нанизывания» отдельных ферритовых колец заменяется напылением одновременно большого числа ячеек со всеми необходимыми шинами и соединениями. Кроме того, использование магнитных плёнок позволяет заметно увеличить быстродействие запоминающего устройства.

Лекция №6

Фазовые переходы второго рода

Переход между различными кристаллографическими модификациями совершается обычно путём фазового перехода, при котором происходит скачкообразная перестройка кристаллической решётки и состояние тела испытывает скачок. Однако наряду с такими скачкообразными переходами возможен и другой тип переходов, связанных с изменением симметрии, в этом случае никакого скачка в изменении состояния тела не происходит. Расположение атомов в кристалле меняется непрерывным образом. Однако уже сколь угодно малое смещение атомов от их первоначального симметричного расположения достаточно для того, чтобы симметрия решётки сразу изменилась. Осуществляемый таким способом переход одной кристаллической модификации в другую называется *фазовым переходом второго рода* в противоположность обычным фазовым переходам, называемым в этой связи переходами первого рода.

Таким образом, фазовый переход второго рода является непрерывным в том смысле, что состояние тела меняется непрерывным образом. Подчеркнём, однако, что симметрия в точке перехода меняется, разумеется, скачком, и в каждый момент можно сказать, к которой из двух фаз относится

тело. Но в тоже время, как в точке фазового перехода первого рода находятся в равновесии тела в двух различных состояниях, в точке перехода второго рода состояния обеих фаз совпадают.

Наряду со случаями, в которых изменение симметрии тела осуществляется посредством смещения атомов, изменение симметрии при фазовом переходе второго рода может быть связано и с изменением *упорядоченности* кристалла.

Стоит отметить, что фазовые переходы второго рода называют также *точками Кюри* (в особенности в тех случаях, когда они связаны с изменением магнитной структуры тела).

Фазовые переходы второго рода не обязательно должны быть связаны с изменением симметрии именно расположения атомов в решётке. Путём перехода второго рода может осуществляться также и взаимное превращение двух фаз, отличающихся каким-либо иным свойством симметрии. Таковы точки Кюри ферромагнитных или антиферромагнитных веществ; в этом случае мы имеем дело с изменением симметрии расположения элементарных магнитных моментов в теле (точнее, с исчезновением токов \vec{j} в нём).

Фазовыми переходами второго рода являются также переход металла в сверхпроводящее состояние (в отсутствие магнитного поля) и переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние. В обоих этих случаях состояние тела меняется непрерывным образом, но в точке перехода тело приобретает качественно новое свойство.

Симметрия в самой точке перехода совпадает с симметрией везде по одну сторону от этой точки, т.е. с симметрией одной из фаз. Таким образом, изменение симметрии тела при фазовом переходе второго рода обладает следующим весьма существенным общим свойством: симметрия одной из фаз является более высокой, а симметрия другой фазы – более низкой по отношению друг к другу.

Подчеркнём, что при фазовом переходе первого рода изменение симметрии тела не подчинено никаким ограничениям, и симметрии обеих фаз могут не иметь ничего общего друг с другом.

В огромном большинстве всех известных случаев фазовых переходов второго рода более симметричная фаза соответствует более высоким температурам, а менее симметричная – более низким.

Для количественной характеристики изменения структуры тела при прохождении через точку фазового перехода можно ввести величину η (которую будем называть параметром порядка), определённую таким образом, чтобы она пробегала отличные от нуля (положительные или отрицательные) значения в несимметричной фазе и была равна нулю в симметричной.

Для магнитных переходов под η можно понимать макроскопический магнитный момент (отнесённый к единице объёма) ферромагнетика или магнитный момент подрешётки – в случае антиферромагнетика.

Подчеркнём лишний раз, что симметрия тела меняется (повышается) лишь в тот момент, когда η обращается в точности в нуль. Любое сколь угодно малое, но отличное от нуля значение параметра полрядка приводит уже к понижению симметрии. При прохождении через точку фазового перехода второго рода обращение η в нуль происходит непрерывным образом, без скачка.

Отсутствие скачка состояния в точке ФП второго рода приводит к тому, что термодинамические функции состояния тела (его энтропия, энергия, объём и т.п.) остаются непрерывными при прохождении через точку перехода. Поэтому ФП 2-го рода, в отличие от ФП 1-го рода, не сопровождается выделением или поглощением тепла. Однако, производные от указанных термодинамических величин (т.е. теплоёмкость тела, коэффициент теплового расширения, сжимаемость и т.п.) испытывают скачок в точке ФП 2-го рода.

Следует иметь в виду, что с математической точки зрения точка ФП 2-го рода представляет собой некоторую особую точку его термодинамических величин, в частности термодинамического потенциала Φ . Точка ФП 1-го рода не представляет такой особенности: это есть точка, в которой термодинамические потенциалы обеих фаз $\Phi_1(P, T)$ и $\Phi_2(P, T)$ равны друг другу, причём каждая из функций Φ_1 и Φ_2 по обе стороны точки перехода соответствуют некоторому равновесному (хотя, возможно, и метастабильному) состоянию тела. С этим связана невозможность явлений перегрева или переохлаждения при ФП 2-го рода (которые возможны при обычных ФП). Каждая из фаз в этом случае вообще не может существовать по другую сторону от точки перехода.

Скачок теплоёмкости

Количественная теория ФП 2-го рода исходит из рассмотрения термодинамических величин тела при заданных отклонениях от симметричного состояния (т.е. при заданных значениях параметра порядка η). Так термодинамический потенциал тела представляется как функция от P , T и η . При этом надо, конечно иметь в виду, что в функции $\Phi(P, T, \eta)$ переменная η в известном смысле не равноправна с переменными P и T , в то время как давление и температура могут быть заданы произвольно, реально осуществляющееся значение η само должно быть определено из условия теплового равновесия, т.е. из условий минимальности Φ (при заданных P и T).

Непрерывность изменения состояния при ФП 2-го рода математически выражается в том, что вблизи от точки перехода величина η принимает сколь угодно малые значения. Рассматривая окрестность точки перехода, разложим $\Phi(P, T, \eta)$ в ряд по степеням η :

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0 + \alpha\eta + A\eta^2 + C\eta^3 + B\eta^4 + \dots, \quad (63)$$

где коэффициенты α , A , B , C , ... являются функциями от P и T .

Необходимо, однако, подчеркнуть, что запись Φ в виде регулярного разложения по степеням η не учитывает упомянутого уже обстоятельства, что точка перехода при ФП 2-го рода является особой для термодинамического потенциала Φ , то же самое относится и к производимому ниже разложению коэффициентов по степеням температуры. Эта теория принадлежит Л.Д.Ландау (1937 г.). Им же была впервые указана общая связь ФП 2-го рода с изменением симметрии тела.

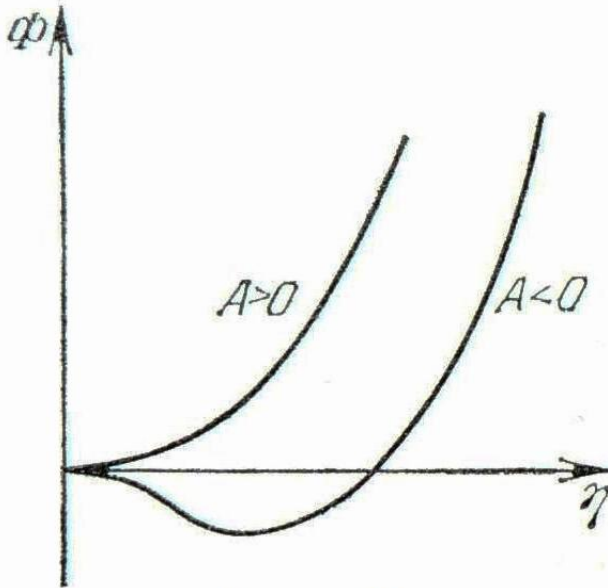


Рисунок 27

Можно показать, что если состояния с $\eta=0$ и $\eta \neq 0$ отличаются своей симметрией (что и предполагается нами), то член первого порядка в разложении Φ тождественно обращается в нуль: $\alpha \equiv 0$. Что касается коэффициента $A(P, T)$ в члене второго порядка, то легко видеть, что он должен обращаться в нуль в самой точке перехода. Действительно, в симметричной фазе минимуму Φ должно соответствовать значение $\eta=0$; для этого, очевидно, необходимо, чтобы было $A > 0$. Напротив, по другую сторону

точки перехода, в несимметричной фазе, устойчивому состоянию (т.е. минимуму Φ) должны соответствовать отличные от нуля значения η ; это возможно лишь при $A < 0$ (на рис. 27 изображён вид функции $\Phi(\eta)$ при $A < 0$ и $A > 0$). Будучи положительным по одну сторону и отрицательным по другую сторону точки перехода, A должно, следовательно, обращаться в нуль в самой этой точке.

Но для того чтобы и самая точка перехода являлась устойчивым состоянием, т.е. чтобы и в ней Φ как функция от η имела минимум (при $\eta=0$), необходимо, чтобы в этой точке обратился в нуль также и член третьего порядка, а член четвёртого порядка был положителен. Таким образом, должно быть:

$$A_c(P, T) = 0, C_c(P, T) = 0, B_c(P, T) > 0, \quad (64)$$

где индекс c отличает точку перехода. Будучи положительным в самой точке перехода, коэффициент B , разумеется, положителен и в её окрестности.

Возможны два случая. Член третьего порядка может оказаться тождественно равным нулю в силу свойств симметрии тела: $C(P, T) \equiv 0$. Тогда для точки перехода остаётся одно условие $A(P, T) = 0$; оно определяет P и T как функцию друг от друга. Таким образом, существует (в плоскости P, T) целая линия точек фазового перехода второго рода.

Если же C не обращается тождественно в нуль, то точки перехода определяются из двух уравнений: $A(P,T)=0$, $C(P,T)=0$. В этом случае, следовательно, точки непрерывного фазового перехода могут быть лишь изолированными точками. Можно показать, что член третьего порядка в разложении во всяком случае существует, для перехода между изотропной жидкостью и твёрдым кристаллом.

Наиболее интересен, конечно, случай, когда имеется целая линия точек непрерывных переходов, и в дальнейшем мы будем подразумевать под фазовыми переходами второго рода только этот случай. Сюда относятся, в частности, переходы, связанные с появлением или исчезновением магнитной структуры. Это обстоятельство является следствием симметрии по отношению к изменению знака времени. Термодинамический потенциал тела не может измениться при этом преобразовании, между тем как магнитный момент (играющий здесь роль параметра порядка) меняет знак. Ясно поэтому, что в таких случаях разложение Φ не содержит никаких вообще членов нечётных порядков.

Таким образом, будем считать, что $C \equiv 0$, так что разложение термодинамического потенциала имеет вид

$$\Phi(P,T,\eta) = \Phi_0(P,T) + A(P,T)\eta^2 + B(P,T)\eta^4. \quad (65)$$

Здесь $B > 0$, а коэффициент $A > 0$ в симметричной фазе и $A < 0$ в несимметричной фазе; точки перехода определяются уравнением $A(P,T)=0$.

В излагаемой теории предполагается, что функция $A(P,T)$ не имеет особенности в точке перехода, так что вблизи неё она разложима по целым степеням «расстояния» до этой точки.

$$A(P,T) = \alpha(P)(T - T_c), \quad (66)$$

где $T_c = T_c(P)$ – температура перехода. Коэффициент же $B(P,T)$ можно заменить на $B(P, T_c)$. Таким образом, разложение термодинамического потенциала принимает вид

$$\Phi(P,T) \approx \Phi_0(P,T) + \alpha(P)(T - T_c)\eta^2 + B(P)\eta^4, \quad (67)$$

причём $B(P) > 0$.

Зависимость η от температуры вблизи точки перехода в несимметричной фазе определяется из условия минимальности Φ как функции от η . Приравнявая нулю производную $\frac{\partial \Phi}{\partial \eta}$, получим: $\eta(A + 2B\eta^2) = 0$,

откуда

$$\eta^2 = -\frac{A}{2B} = \frac{\alpha}{2B}(T_c - T), \quad (68)$$

корень же $\eta=0$ отвечает при $A < 0$ не минимуму, а максимуму Φ . Отметим, что расположение двух фаз по температурной шкале зависит от знака α : при $\alpha > 0$ несимметричной фазе отвечают температуры $T < T_c$, а при $\alpha < 0$ – температуры $T > T_c$. В дальнейшем мы будем для определённости везде считать, что симметричная фаза расположена при $T > T_c$, как это и бывает в подавляющем большинстве случаев. Соответственно, будем считать, что $\alpha > 0$.

Пренебрегая высшими степенями η , находим для энтропии

$$S = -\frac{\partial\Phi}{\partial T} \approx S_0 - \frac{\partial A}{\partial T} \eta^2, \quad (69)$$

член с производной от η по температуре выпадает в силу того, что $\frac{\partial\Phi}{\partial\eta} = 0$. В симметричной фазе $\eta=0$ и $S=S_0$; в несимметричной же

$$S \approx S_0 + \frac{\alpha^2}{2B}(T-T_c). \quad (70)$$

В самой точке перехода это выражение сводится к S_0 , так что энтропия остаётся, как и следовало, непрерывной.

Наконец, определим теплоёмкость $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ обеих фаз в точке перехода. Для несимметричной фазы имеем дифференцируя (70):

$$C_p \approx C_{p0} + \frac{\alpha^2 T_c}{2B}. \quad (71)$$

Для симметричной же фазы $S=S_0$ и потому $C_p=C_{p0}$. Таким образом, в точке фазового перехода второго рода теплоёмкость испытывает скачок. Поскольку $B>0$, то в точке перехода $C_p>C_{p0}$, т.е. теплоёмкость возрастает при переходе от симметричной фазы к несимметричной (вне зависимости от их расположения по температурной шкале).

Наряду с C_p испытывают скачки также и другие величины: C_v , коэффициент теплового расширения, сжимаемость и т.п. Не представляет труда выразить скачки этих величин друг через друга. Исходим из того, что объём и энтропия в точке перехода непрерывны, т.е. их скачки ΔV и ΔS равны нулю:

$$\Delta V = 0, \quad \Delta S = 0.$$

Продифференцируем эти равенства по температуре вдоль кривой точек перехода, т.е. считая давление функцией от температуры, определяемой этой кривой. Это даёт

$$\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \frac{dP}{dT} \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 0, \quad (72)$$

$$\frac{\Delta C_p}{T} - \frac{dP}{dT} \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0 \quad (73)$$

так как $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$. Эти два равенства связывают скачки в точке фазового перехода второго рода теплоёмкости C_p , коэффициента теплового расширения и сжимаемости (W.Keesom, P.Ehrenfest, 1933 г.).

Дифференцируя вдоль кривой точек перехода равенства $\Delta S = 0$ и $\Delta P = 0$ (давление, конечно не меняется при переходе), но выбрав в качестве независимых переменных температуру и объём, находим

$$\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v + \frac{dV}{dT} \Delta\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (74)$$

$$\frac{\Delta C_v}{T} + \frac{dV}{dT} \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = 0. \quad (75)$$

Отметим, что

$$\Delta C_p = T \left(\frac{dP}{dT} \right)^2 \Delta \left(-\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (76)$$

$$\Delta C_v = -T \left(\frac{dV}{dT} \right)^2 \Delta \left(-\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T^{-1}, \quad (77)$$

так что скачки теплоёмкости и сжимаемости имеют одинаковый знак. Ввиду сказанного выше о скачке теплоёмкости отсюда следует, что сжимаемость скачком падает при переходе от несимметричной к симметричной фазе.

Остановимся ещё раз на смысле функции $\Phi(P, T, \eta)$.

Формальное введение этой функции при произвольных значениях η не требует, вообще говоря, возможности реального существования макроскопических состояний (т.е. неполных равновесий), отвечающих этим значениям. Подчеркнём, однако, что вблизи точки фазового перехода второго рода такие состояния фактически существуют. Действительно, при приближении к точке перехода минимум Φ как функции от η становится всё более пологим. Это значит, что «возвращающая сила», стремящаяся привести тело в состояние с равновесным значением η , становится всё более слабой, так что время релаксации для установления равновесия по параметру порядка неограниченно возрастает (и, во всяком случае, становится большим по сравнению со временем установления постоянного вдоль тела давления).

Влияние внешнего поля на фазовый переход.

Рассмотрим теперь, как меняются свойства фазового перехода ... [7,8].

Лекция №7

Физические процессы при контакте на границе ТТ. Абсорбция. Адсорбция. Адгезия. Диффузия

Абсорбция (лат. *absorptio* от *absorbere* – поглощать) – поглощение *сорбата* всем объёмом *сорбента*. Является частным случаем *сорбции*.

В технике и химической технологии чаще всего встречается абсорбция (поглощение, растворение) газов жидкостями. Но известны и процессы абсорбции газов и жидкостей кристаллическими и аморфными телами (например, абсорбция водорода металлами, абсорбция низкомолекулярных жидкостей и газов цеолитами, абсорбция нефтепродуктов резинотехническими изделиями и т.п.).

Часто в процессе абсорбции происходит не только увеличение массы абсорбирующего материала, но и существенное увеличение его объема (набухание), а также изменение его физических характеристик – вплоть до агрегатного состояния.

На практике абсорбция чаще всего применяется для разделения смесей, состоящих из веществ, имеющих различную способность к поглощению подходящими абсорбентами. При этом целевыми продуктами могут быть как абсорбировавшиеся, так и не абсорбировавшиеся компоненты смесей.

Обычно в случае *физической абсорбции* абсорбировавшиеся вещества могут быть вновь извлечены из абсорбента посредством его нагревания, разбавления неабсорбирующей жидкостью или иными подходящими способами. Регенерация *химически абсорбированных веществ* также иногда возможна. Она может быть основана на химическом или термическом разложении продуктов химической абсорбции с высвобождением всех или некоторых из абсорбированных веществ. Но во многих случаях регенерация химически абсорбированных веществ и химических абсорбентов бывает невозможной или технологически/экономически нецелесообразной.

Явления абсорбции широко распространены не только в промышленности, но и в природе (пример – набухание семян), а также в быту. При этом они могут приносить как пользу, так и вред (например, физическая абсорбция атмосферной влаги приводит к набуханию и последующему расслоению деревянных изделий, химическая абсорбция кислорода резиной – она теряет эластичность и растрескивается).

Следует отличать абсорбцию (поглощение в объёме) от *адсорбции* (поглощения в поверхностном слое). Из-за схожести написания и произношения, а также близости обозначаемых понятий эти термины часто путают.

Виды абсорбции. Различают физическую абсорбцию и хемосорбцию. При физической абсорбции процесс поглощения не сопровождается химической реакцией. При хемосорбции абсорбируемый компонент вступает в химическую реакцию с веществом абсорбента.

Абсорбция газов. Согласно *закону Генри* растворимость газа в жидкости пропорциональна давлению, под которым газ находится, но при условии, что газ при растворении не образует новых соединений и молекулы его не полимеризуются.

Всякое плотное тело довольно значительно сгущает прилегающие непосредственно к его поверхности частицы окружающего газообразного вещества. Если такое тело пористо, как, например, *древесный уголь*, *пористое стекло* или *губчатая платина*, то это уплотнение газов имеет место и по всей внутренней поверхности его пор.

Известно, что при всяком уплотнении выделяется тепло; поэтому, если прокалённый уголь растереть в порошок, что, например, практикуется при изготовлении пороха, и оставить лежать в куче, то от происходящего здесь поглощения воздуха масса так нагревается, что может произойти самовоспламенение. На этом именно согревании, зависящем от абсорбции, основано устройство платиновой *горелки Дёберейнера*. Находящийся там кусок губчатой платины уплотняет так сильно кислород воздуха и направленную на него струю водорода, что сам постепенно начинает накаливаться и, наконец, воспламеняет водород. Вещества, которые

абсорбируют из воздуха водяной пар, сгущают его в себе, образуя воду, и от этого становятся влажными, как, например, нечистая поваренная соль, поташ, хлористый кальций и т.п. Такие тела называются *гигроскопическими*.

Абсорбция газов пористыми телами была впервые замечена и изучена почти одновременно Фонтаном и Шееле в 1777 г., а затем подвергалась исследованию многими физиками. Соссюр в 1813 г. выделил буковый уголь и пемзу (морская пенка), как самых жадных поглотителей. Один объём такого угля при атмосферном давлении в 724 миллиметра ртутного столба поглотил 90 объёмов аммиака, 85 – хлористого водорода, 25 – углекислоты, 9.42 – кислорода; пемза при таком же сравнении показала немного меньше поглотительной способности, но, во всяком случае, это тоже один из лучших абсорбентов.

Чем легче газ сгущается в жидкость, тем сильнее он поглощается. При малом наружном давлении и при нагревании – уменьшается количество поглощаемого газа. Чем мельче поры поглотителя, т.е. чем он плотнее, тем большую поглотительную способность он обладает. Однако, слишком мелкие поры, как, например, у графита, не благоприятствуют абсорбции. Органический уголь поглощает не только газы, но и мелкие твёрдые и жидкие тела, а потому и употребляется для обесцвечивания сахара, очистки алкоголя и т.д.

Вследствие абсорбции всякое плотное тело окружено слоем уплотнённых паров и газов. Эта причина, по Вайделю, может служить для объяснения открытого Мозером в 1842 г. любопытного явления так называемых потовых картин, то есть получаемых при дыхании на стекло. А именно, если приложить клише или какой-нибудь рельефный рисунок к полированной стеклянной плоскости, затем, отняв её, подышать на это место, то на стекле получается довольно точный снимок рисунка. Это происходит от того, что при лежании на стекле клише газы близ поверхности стекла распределились неравномерно, в зависимости от нанесённого на клише рельефного рисунка, а потому и водяные пары, при дыхании на это место, распределяются тоже в таком порядке, а охладившись и осев, они воспроизводят данный рисунок. Но если нагреть предварительно стекло или клише, и рассеять таким образом уплотнённый на поверхностях слой газов, то потовых рисунков получить нельзя.

По закону *Дальтона* из смеси газов каждый газ растворяется в жидкости пропорционально своему *парциальному давлению*, вне зависимости от присутствия остальных газов. Степень растворения газов в жидкости определяется коэффициентом, показывающим, сколько объёмов газа поглощается в одном объёме жидкости при температуре газа 0°C и давлении в 760 мм рт. ст. Коэффициенты абсорбции для газов и воды вычисляются по формуле

$$\alpha = A + Bt + Ct^2, \quad (78)$$

где α – искомый коэффициент, t – температура газа, A , B и C – постоянные коэффициенты, определяемые для каждого отдельного газа. По

исследованиям Бунзена коэффициенты важнейших газов имеют такие значения:

Газы	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	Действительны при <i>t</i> (°C)
Cl_2	+3.0361	-0.046196	+0.000110 7	от 0 до 40
CO_2	+1.7967	-0.07761	+0.001642 4	от 0 до 20
O_2	+0.4115	- 0.00108986	+0.000022 563	от 0 до 20
H_2S	+4.3706	-0.083687	+0.000521 3	от 0 до 40
N_2	+0.020346	- 0.0000538873	+0.000011 156	от 0 до 20
H_2	+0.0193	—	—	от 0 до 20

Кроме твёрдых тел поглощать могут и жидкости, особенно если их смешать вместе в каком-нибудь сосуде. Один объём воды может при температуре 15°C и давлении в 744 мм. рт. ст. растворить в себе, абсорбировать 1/50 объёма атмосферного воздуха, 1 объём углекислоты, 43 объёма сернистого газа и 727 объёмов аммиака. Объём газа, который при 0°C и 760 мм рт. ст. барометрического давления поглощается единицею объёма жидкости, называется *коэффициентом поглощения газа для этой жидкости*. Коэффициент этот для разных газов и жидкостей различен. Чем выше наружное давление и ниже температура, тем больше растворяется в жидкости газа, тем больше коэффициент поглощения. Твёрдые и жидкие тела абсорбируют за время Δt различные количества газов – это может быть вычислено или определено на опыте.

Изучение абсорбции газов жидкостями было начато Анри (1803 г.) и затем двинуто дальше Соссюром (1813 г.) и В. Бунзеном («*Gasometrische Methoden*», Брауншвейг, 1857 г., 2 изд., 1877 г.).

Причина абсорбции состоит во взаимном притяжении молекул абсорбирующего и абсорбируемого тел.

Адсорбция – поглощение какого-либо вещества (*адсорбата*) из газообразной среды или раствора поверхностным слоем жидкости или твёрдого тела (*адсорбентом*).

Различают два вида адсорбции: физическую и химическую (*хемосорбцию*). Менее прочная физическая адсорбция не сопровождается существенными изменениями молекул адсорбата, она обусловлена силами *межмолекулярного взаимодействия*, которые связывают молекулы в жидкостях и некоторых кристаллах и проявляются в поведении сильно сжатых газов. Существенное отличие физической адсорбции – её

обратимость. При хемосорбции молекулы адсорбата и адсорбента образуют химические соединения. Часто адсорбция обусловлена и физическими, и химическими силами, поэтому не существует чёткой границы между физической адсорбцией и хемосорбцией.

Явление адсорбции связано с тем, что силы межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз *нескомпенсированы*, и, следовательно, пограничный слой обладает избытком энергии – *свободной поверхностной энергией*. В результате притяжения поверхностью раздела фаз находящихся вблизи неё молекул адсорбата свободная поверхностная энергия уменьшается, т.е. процессы адсорбции энергетически выгодны. Адсорбция всегда является экзотермическим процессом, т.е. протекает с выделением теплоты адсорбции H_s .

Значения *энтальпии* физической адсорбции достаточно велики (порядка 10 ккал/моль) из-за слабых атомных взаимодействий. Физическая адсорбция легко обратима, поэтому, например, в случае адсорбции газа, достаточно легко может осуществиться замена адсорбированного слоя газа другим газом. Это явление называется *обменной адсорбцией*.

Процесс адсорбции заканчивается установлением адсорбционного равновесия между адсорбентом и адсорбатом. Условием равновесия является равенство химических потенциалов обеих фаз. С ростом температуры или давления адсорбата в объёме увеличивается частота попаданий молекул на поверхность адсорбента; пропорционально ей возрастает скорость адсорбции и увеличивается равновесное количество адсорбированных молекул. Кривые зависимости равновесной адсорбции от температуры или давления адсорбата называются, соответственно, *изобарой* и *изотермой* адсорбции.

Адсорбированные молекулы могут перемещаться по поверхности, совершая при этом колебательные движения, то приближаясь к поверхности, то удаляясь от неё. Время, в течение которого молекула находится на поверхности, называется *временем адсорбции*. С ростом температуры время адсорбции уменьшается: чем выше температура, тем интенсивнее колебательное движение, и больше вероятность того, что в процессе таких колебаний связь молекулы с поверхностью будет разорвана и молекула покинет поверхность. Процесс, при котором адсорбированные молекулы покидают поверхность, называется *десорбцией*. Скоростью адсорбции (десорбции) называется отношение количества молекул, адсорбирующихся (десорбирующихся) за единицу времени, к единице поверхности или массы адсорбента. Если скорости адсорбции и десорбции равны друг другу, то устанавливается адсорбционное равновесие. В состоянии равновесия количество адсорбированных молекул остаётся постоянным сколь угодно долго, если неизменны внешние условия (давление, температура и др.).

В случае контакта поверхности кристалла и жидкого раствора из жидкости на поверхность твёрдого тела переходят молекулы, находящиеся в растворе. Между их концентрациями в растворе и на поверхности адсорбента устанавливается равновесие. Вещества, адсорбируемые из раствора, называются *поверхностно – активными веществами* (ПАВ). Высокая

адсорбируемость ПАВов связана с сильным снижением *поверхностного натяжения* раствора на данной поверхности по сравнению с поверхностным натяжением чистого растворителя на этой же поверхности. Инактивные вещества повышают поверхностное натяжение и ухудшают адсорбцию.

Если теплота адсорбции сравнима с поверхностной энергией адсорбента, то в процессе адсорбции может существенно меняться кристаллическая структура поверхности твёрдого тела, причём при физической адсорбции перестройке подвергаются в основном поверхности молекулярных кристаллов, а в случае хемосорбции изменения поверхностной структуры наблюдаются даже для металлов и ионных кристаллов. Адсорбированные на поверхности плёнки сильно изменяют свойства поверхности, а в ряде случаев затрагивают и более толстые приповерхностные слои.

Адсорбция играет важную роль во многих природных процессах, таких, как обогащение почв и образование вторичных рудных месторождений. Именно благодаря адсорбции осуществляется первая стадия поглощения различных веществ из окружающей среды клетками и тканями биологических систем, функционирование биологических мембран, первые этапы взаимодействия ферментов с субстратом, защитные реакции против токсичных веществ. Многие адсорбенты (активный уголь, каолин, бентонит, силикагель, пористые стёкла, искусственные опалы, иониты и др.) служат противоядиями, поглощая и удаляя из организма вредные вещества. Адсорбенты обычно имеют большую удельную поверхность – до нескольких сотен м²/грамм. В промышленности адсорбцию осуществляют в специальных аппаратах – адсорберах; применяют для осушки газов, очистки органических жидкостей и воды, улавливания ценных или вредных отходов производства.

Адгезия – (прилипание), явление соединения приведённых в контакт поверхностей конденсированных фаз. Эти фазы составляют основу образующего в результате молекулярного (т.е. по всей межфазной площади) контакта *адгезионного соединения* и называются *субстратами*, а вещества, обеспечивающие соединение субстратов, – *адгезивами*. Обычно, субстраты – твёрдые тела (металлы, полимеры), реже – стёкла, керамика. Адгезивы – жидкости (растворы или расплавы полимеров), реже – низкомолекулярные продукты. Частный случай адгезии – *аутогезия*, реализуемая при молекулярном контакте двух одинаковых по составу и строению объектов.

Закономерности образования и разрушения адгезионных соединений описывают на основе двух независимых подходов – термодинамического и молекулярно – кинетического. В рамках первого из них рассматривают энергетические характеристики (*поверхностные энергии адгезива γ_l , субстрата γ_s и межфазной границы γ_{sl}* ; в рамках второго рассматривают когезионные свойства адгезивов и субстратов (прочность и обуславливающие её параметры, вязкость адгезива η_l), а также условия их контакта (температуру T , давление P и продолжительность τ). Наиболее изучена адгезия полимеров, определяющая закономерности склеивания, сварки, совмещения, получения композитов. Адгезия проявляется в

процессах трения, смазки, порошковой металлургии, флотации и др., а также при взаимодействии биологических объектов (целостность тканей и т.п.).

Формирование межфазного контакта. Этот процесс в значительной мере определяется площадью контактов – фактического S_n и максимального (молекулярного) S_m . Формирование контакта ускоряется повышением давления P , продолжительностью τ и снижением вязкости адгезива η_l :

$$S_m + \ln(1 - S_m) = -\frac{P\tau}{\eta_l}. \quad (79)$$

Достижению площади молекулярного контакта S_m препятствует развитость микрорельефа поверхности субстрата, а также сопротивление граничащих с поверхностью слоёв адгезива, особенно существенное в случае растворов или расплавов полимеров из-за *неньютоновского* характера их *реологического* поведения. Скорость установления межфазного контакта определяется величиной образуемого каплей адгезива на субстрате краевого угла Θ :

$$\frac{d \cos \Theta}{d\tau} = \frac{\gamma_l \tau}{\eta_l}. \quad (80)$$

Связь между Θ и поверхностными энергиями адгезива и субстрата в начальном приближении устанавливается *уравнением Юнга* посредством так называемой *термодинамической работы адгезии* (свободной энергии равновесного разделения фаз на бесконечно большое расстояние в изобарно – изотермических условиях):

$$W_A = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} = \gamma_l(1 + \cos \Theta). \quad (81)$$

Эффективность растекания адгезива по поверхности субстрата помимо межфазных свойств определяется также его когезионными характеристиками (в рамках термодинамического подхода, прежде всего значением так называемой работы когезии $W_k = 2\gamma_l$). При $W_k - W_A > 0$ наблюдается полное смачивание субстрата адгезивом, в иных случаях $S_n < S_m$.

Продолжительность достижения S_m в реальных соединениях субстратов, полученных с помощью полимерных адгезивов, достигает $10^2 - 10^3$ часов. Её можно уменьшить, в соответствии с указанными выше выражениями, интенсификацией затекания адгезива в микровпадины на поверхности субстрата и вытеснения воздуха из впадин с деформацией микровыступов, а также повышением подвижности молекул адгезива. На практике кинетические зависимости изменения площади контакта при адгезионном взаимодействии имеют вид кривых с насыщением, плато на которых соответствует равновесному значению S_m . При его достижении образуется соединение, разрушаемое под действием механической нагрузки или агрессивной среды по наиболее слабому элементу (обычно адгезиву) независимо от природы межфазного взаимодействия. На обеспечение этой цели направлены многочисленные технологические приёмы нанесения лакокрасочных покрытий, склеивания и т.д.

Взаимодействие контактирующих поверхностей. Между неполярными адгезивами и субстратами реализуются преимущественно *ван-дер-ваальсово взаимодействие* или *водородные связи*; при протекании на границе раздела фаз реакций обмена или присоединения – *химические связи*; наблюдалось также образование межфазного двойного электрического слоя.

Термодинамическая предпосылка адгезионного взаимодействия состоит в снижении γ_{sl} при сближении поверхностей адгезива и субстрата на расстояния, сопоставимые с радиусом действия межмолекулярных сил. Поверхностные энергии контактирующих фаз выражают суммой отдельных компонент, ответственных за проявление дисперсионных сил и химических связей.

Более полный анализ включает также учёт электростатических взаимодействий. В общем случае эффективность адгезионного взаимодействия, выражаемая прочностью адгезионных соединений σ , для полимерных систем описывается зависимостью:

$$\sigma = a - b\gamma_1 + c\gamma_1^2, \quad (82)$$

где a , b , c – константы субстрата, характеризующие его адгезионные свойства и конкретный тип нагружения соединения вне зависимости от природы адгезива. С помощью этого выражения по расчётным или экспериментальным значениям γ_1 и табличным значениям a , b , c можно определить сопротивление адгезионных соединений сдвигу (в МПа) или расслаиванию (в Н/м).

Молекулярно – кинетической предпосылкой образования адгезионных соединений является обеспечение достаточно высокой подвижности молекул адгезивов и субстратов в зонах, прилегающих к границе раздела фаз. Для полимеров этот показатель увеличивается со снижением молекулярной массы, повышением гибкости макромолекул и температуры. При $\gamma_{sl} \rightarrow 0$ рост подвижности макромолекул обуславливает совместимость фаз адгезива и субстрата в зоне их контакта вплоть до предельного случая, когда возможна взаимная диффузия по механизму перемещения отдельных участков цепи (например, сегментов) через границу раздела фаз.

Тип межфазных связей в адгезионном соединении устанавливают путём выявления линейных зависимостей между σ и отдельными компонентами γ (на практике – более доступными характеристиками типа критического *поверхностного натяжения*).

При наличии такой зависимости от γ^d адгезионное взаимодействие обусловлено преимущественно ван-дер-ваальсовым взаимодействием, от γ^p – химическими связями. По известным значениям γ^l можно теоретически прогнозировать эффективность адгезионного взаимодействия различных объектов, а на практике – регулировать эту эффективность (и обусловленную ею прочность адгезионных соединений). Это достигается введением в молекулы адгезивов и субстратов функциональных групп, повышающих поверхностную энергию и гибкость молекул контактирующих фаз. Данный

подход составляет основу разработки рецептур клеев и процессов подготовки субстратов к склеиванию или нанесению покрытий.

Прочность адгезионных соединений. Эта характеристика определяется как межфазным взаимодействием, так и деформационными свойствами адгезивов и субстратов (различными в объёме и в приповерхностных слоях фаз), и возникающими в них при адгезионном контакте напряжениями G (прежде всего, тангенциальными напряжениями G_n , развивающимися в адгезиве при его усадке вследствие полимеризации или взаимодействии с субстратом).

Вклад факторов термодинамического происхождения в измеряемые значения σ можно учесть вводимой по аналогии с плотностью энергии когезии удельной адгезионной энергией E_A , вклад когезионных характеристик контактирующих фаз – любым физическим параметром X_K (например, свободным объёмом, температурой стеклования), а вклад межфазного контакта – отношениями $s_m=S_m/S_n$ и $s_K=S_K/S_n$ (S_K – суммарная площадь поверхности разрушения). В общем виде:

$$\sigma = (s_m - s_K)E_A + s_K X_K - G_n. \quad (83)$$

Практически важный критерий прочности адгезионных соединений – их долговечность, т.е. продолжительность τ сохранения целостности и заданных механических свойств в условиях внешнего нагружения или воздействия агрессивных сред. Помимо названных выше факторов (T , G и G_n) эта величина определяется энергией активации разрушения U_A . Согласно *кинетической концепции прочности*:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_A - \lambda(G \pm G_n)}{kT}}, \quad (84)$$

где k – постоянная Больцмана, $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с, λ – так называемый *структурный коэффициент*. Из результатов механических испытаний адгезионных соединений следует, что при конкретных значениях температуры величины G и G_n определяются свойствами адгезива, U_A – свойствами субстрата и только коэффициент λ чувствителен к эффективности адгезионного взаимодействия.

Для измерения σ и τ используют главным образом разрушающие методы, при оценке результатов которых необходимо учитывать маскирующее влияние механических свойств контактирующих фаз.

При $S_n > S_m$ адгезионные соединения разрушаются, как правило, по наименее прочной из фаз (*когезионный характер разрушения*). Менее вероятно разрушение по межфазной границе (*адгезионный характер*). Оно реализуется при наличии на взаимодействующих поверхностях загрязняющих их продуктов, образующихся вследствие недостаточной очистки адгезива и субстрата, или деструкции фаз в процессе их контактирования (особенно при повышенных температурах). На практике критерием оптимальности условий образования адгезионных соединений является обеспечение их высокой долговечности и когезионного характера разрушения.

Диффузия (от лат. *diffusion* – распространение, растекание, рассеивание) – неравновесный процесс, вызываемый молекулярным тепловым движением и приводящий к установлению равновесного распределения концентраций внутри фаз. В результате диффузии происходит выравнивание химических потенциалов компонентов смеси.

В однофазной системе при постоянной температуре и отсутствии внешних сил диффузия выравнивает концентрацию каждого компонента фазы по всему объёму системы. Если температура изменяется или на систему действуют сторонние силы, то в результате диффузии устанавливается пространственно неоднородное равновесное распределение концентраций каждого из компонентов.

Диффузия – это частный случай *переноса явлений*, относится к явлениям переноса массы. Она является одним из наиболее общих кинетических процессов, присущих газам, жидкостям и твёрдым телам, и протекает в них с различными скоростями. Диффундировать могут также взвешенные малые частицы внешних веществ (вследствие *броуновского движения*), а также собственные частицы вещества (*самодиффузия*).

Диффузия – это необратимый процесс, один из источников диссипации энергии в системе.

Скорость диффузии (*диффузионный поток*) в двойной смеси при малой концентрации диффундирующего вещества пропорциональна градиенту концентрации ∇C и имеет противоположное ему направление:

$$J(1) = -\rho D \nabla C(1) = -D\rho(1), \quad (85)$$

где $J(1)$ – диффузионный поток, т.е. поток массы 1-го компонента через единичную площадку в единицу времени, D – коэффициент диффузии, ρ – полная плотность бинарной смеси, $\rho(1)$ – парциальная плотность 1-го компонента). Выражение (85) называется *первым законом Фика* (открыт А.Фиком (*A.Fick*) в 1855 г.).

Диффузионный поток первого компонента бинарной смеси при наличии градиента температуры ∇T и градиента давления ∇P определяется формулой

$$J(1) = -\rho D \left(\nabla C(1) + \frac{K_T}{T} \nabla T + \frac{K_P}{P} \nabla P \right), \quad (86)$$

где K_T – коэффициент термодиффузии

$$K_P = P \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial C} \right)_{P,T}}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial C} \right)_{P,T}}, \quad (87)$$

где μ – разность химических потенциалов $\mu(1)$ и $\mu(2)$ компонентов; величина $K_P D$ называется коэффициентом бародиффузии.

При стремлении концентрации к нулю коэффициент диффузии стремится к конечной постоянной. Из условия сохранения массы первого компонента в случае малой концентрации следует *уравнение диффузии*

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (88)$$

(второй закон Фика). Математическая теория уравнения диффузии совпадает с теорией уравнения теплопроводности.

Для смеси многих компонентов диффузионный поток каждого компонента $J(i)$, согласно термодинамике необратимых процессов, определяется градиентами химических потенциалов μ_k всех k компонентов смеси:

$$J(i) = - \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \frac{\nabla(\mu_k - \mu_n)_T}{T}, \quad (89)$$

где L_{ik} – кинетические коэффициенты Онсагера, имеющие тензорный характер и пропорциональные коэффициентам диффузии компонентов смеси (индекс означает, что рассматривается диффузия i -го компонента относительно k -го). Градиенты химических потенциалов берутся при фиксированной температуре T . Выражение (89) есть частный случай линейных соотношений Онсагера между термодинамическими силами диффузии $\frac{\nabla(\mu_k - \mu_n)_T}{T}$ и диффузионными потоками. Согласно *принципу*

Онсагера, в отсутствие магнитного поля $L_{ik} = L_{ki}$.

Среди градиентов химических потенциалов лишь $(n-1)$ являются независимыми, их можно выразить через градиенты концентраций с помощью *уравнения Гиббса – Дюгема* и представить диффузионный поток в виде

$$J(i) = -\rho \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla C_k, \quad (90)$$

где D_{ik} – тензор коэффициента диффузии. Его диагональные элементы определяют *прямые процессы диффузии*, а недиагональные – *перекрёстные диффузионные процессы*. Соотношения Онсагера для D_{ik} имеют более сложный характер, чем для L_{ik} . Для бинарной смеси коэффициент D_{11} связан с коэффициентом Онсагера L_{11} соотношением

$$D_{11} = \frac{L_{11} \mu_{11}^C}{\rho C_2 T}, \text{ где } \mu_{11}^C = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial C_1} \right)_{PT}. \quad (91)$$

В процессе диффузии происходит возрастание энтропии, причём *производство энтропии* в единицу времени равно:

$$\sigma = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^{n-1} J_k \nabla(\mu_k - \mu_n)_T \geq 0. \quad (92)$$

Если на смесь компонентов действуют внешние силы F_k (например, гравитационные и инерциальные), то явление диффузии существенно меняется. Поскольку градиент давления $\nabla P = \sum_k \rho_k F_k$ зависит от внешних сил F_k , то термодинамическими силами являются не только градиенты химических потенциалов, но также и центробежная сила, и сила тяготения, и возникает *бародиффузия*. Процесс диффузии стремится к установлению термодинамического равновесия, которому соответствует стационарное неоднородное распределение концентраций. Этот процесс позволяет

определять молекулярные массы по *седиментации* в центробежном поле в ультрацентрифуге.

Броуновское движение взвешенных частиц в жидкости можно рассматривать как диффузию среднего квадратичного расстояния $\langle r \rangle$, на которое удалится броуновская частица за время t , пропорционально её коэффициенту диффузии D : $\langle r^2 \rangle = 6Dt$. Коэффициент D взвешенных частиц определяется их *подвижностью* b (коэффициенту пропорциональности между постоянной внешней силой и скоростью), причём,

$$D = kTb \quad (93)$$

(соотношение Эйнштейна, установленное в 1905 г.).

Диффузия в газах. В газах диффузия определяется средней *длиной свободного пробега* $\langle l \rangle$ молекул, которая значительно больше среднего расстояния между ними. Коэффициент диффузии для газа

$$D \cong \frac{1}{3} \langle l \rangle \langle v \rangle, \quad (94)$$

где $\langle v \rangle$ – средняя скорость теплового движения частиц. Коэффициент диффузии обратно пропорционален давлению газа (т.е., $\langle l \rangle \sim 1/P$) и пропорционален $T^{1/2}$ (т.к. $\langle v \rangle \sim T^{1/2}$). Более детальные расчёты коэффициента диффузии в газах проводятся с помощью решения *кинетического уравнения Больцмана* для неоднородного состояния газовой смеси при заданных градиентах концентраций для специальных моделей межмолекулярных сил *методом Чепмена – Энскога*.

В бинарной смеси газов, молекулы которых взаимодействуют как твёрдые сферы с диаметрами σ_1 и σ_2 , коэффициент диффузии D равен

$$D = \frac{3}{8n\sigma_{12}^2} \sqrt{\left(\frac{kT}{2\pi m_{12}} \right)}, \quad (95)$$

где $\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$ – средний диаметр частиц, m_{12} – приведённая масса:

$$m_{12} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \text{ где } m_1 \text{ и } m_2 \text{ – массы частиц.}$$

Для диффузии лёгкого газа в тяжёлом газе ($m_1 \ll m_2$)

$$D = \frac{T}{3P} \left\langle \frac{v}{\sigma_{mp.}} \right\rangle, \quad (96)$$

где v – скорость лёгких атомов, $\sigma_{mp.} = \int (1 - \cos \Theta) d\sigma$ – транспортное сечение столкновения, Θ – угол между траекториями частиц, $d\sigma$ – дифференциальное эффективное сечение. Усреднение $\langle \dots \rangle$ ведётся по *распределению Максвелла* для лёгких частиц.

Для диффузии тяжёлого газа в лёгком

$$D = \frac{3T^2}{m_1^2 P} \left\langle \sigma_{mp.} v^3 \right\rangle. \quad (97)$$

Таким образом, коэффициент диффузии связан с транспортным эффективным сечением.

Для газа заряженных частиц, например носителей заряда в полупроводниках, необходимо учитывать влияние объёмного заряда и связанного с ним электрического поля и *свойства квазинейтральности*.

Для *диффузии частиц в плазме* существенно влияние электрического и магнитного полей. В плазме возможно возникновение неустойчивостей различного рода, существенно меняющих процесс диффузии, заметно увеличивая коэффициент диффузии. Если величина магнитного поля в плазме значительна, то коэффициент диффузии может быть очень малым, что важно для осуществления УТС.

Диффузия в жидкостях. Кинетическая теория диффузии в жидкостях значительно сложнее, чем в газах, т.к. в жидкостях среднее расстояние между молекулами того же порядка, что и радиус сил взаимодействия между ними, причём, силы взаимодействия не столь малы, как в газах. Понятие свободного пробега для жидкостей не имеет смысла, и для них не удаётся построить достаточно обоснованное кинетическое уравнение.

Теория диффузии в жидкостях (как и др. процессов переноса) развивалась на двух различных уровнях. Один из них основан на аналогии между структурой жидкости и твёрдого тела, другой, более фундаментальный, исходит из общих принципов статистической физики и представления о локальном равновесии.

В теориях первого типа предполагается существование в жидкости ближнего порядка и процесс диффузии определяется скачками молекул из «осёдлых» положений в соседние вакантные положения, что связано с преодолением соответствующего потенциального барьера. Каждый скачок происходит при сообщении молекуле энергии, достаточной для разрыва её связей с соседними молекулами и переходом в окружение других молекул. Время «осёдлой жизни» в метастабильном положении между активированными скачками

$$\langle \tau \rangle \sim \langle \tau_0 \rangle e^{\frac{E_a}{kT}}, \quad (98)$$

где E_a – энергия активации, $\langle \tau_0 \rangle$ – средний период колебаний молекулы в «осёдлом» положении ($\langle \tau_0 \rangle \sim 10^{-12}$ с). Коэффициент диффузии в жидкостях по порядку величины равен:

$$D \cong \frac{d^2}{6\tau} = \frac{d^2}{6\tau_0} e^{-\frac{E_a}{kT}}, \quad (99)$$

где d – среднее расстояние между молекулами. С ростом температуры τ сильно уменьшается и несколько увеличивается d , поэтому D значительно возрастает. Экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии D жидкости от температуры подтверждается экспериментально.

В более строгом варианте элементарной теории диффузии принимается, что структура жидкости отлична от структуры твёрдых тел и *размер вакансий* изменяется (теория свободного объёма), так что перескок возможен лишь начиная с некоторого *критического размера вакансии*.

Более фундаментальные теории диффузии в жидкостях основаны на том, что плотность числа молекул каждого из компонентов $n_i(x)$ есть гидродинамическая переменная, медленно меняющаяся в пространстве и во времени. Ей соответствует некоторая макроскопическая плотность числа молекул i -й компоненты $\hat{n}_i(x)$, которая зависит от координат её частиц и является медленно меняющейся динамической переменной. Поэтому статистическое равновесие устанавливается в два этапа: сначала в макроскопических малых объёмах устанавливается локально равновесное распределение ρ , подобное большому каноническому распределению, соответствующему заданному неравновесному распределению концентраций смеси, а затем оно медленно стремится к состоянию равновесия пропорционально градиентам концентраций.

Локально равновесное распределение имеет вид

$$\rho = Z^{-1} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left(H - \sum_{i=1}^n \int \mu_i(x,t) m_i \hat{n}_i(x) dx \right) \right\}, \quad (100)$$

где H – гамильтониан системы, Z – нормировочная функция, зависящая от времени. Распределение ρ можно получить (в случае классической статистической механики), если для каждого малого элемента объёма ΔV с числом частиц $\Delta N_i = \int_{\Delta V} \hat{n}_i(x) dx$ и энергией $\int_{\Delta V} H_i(x) dx$ построить большое каноническое распределение и перемножить эти распределения. Более строгий метод получения ρ основан на экстремуме информационной энтропии при заданных $\langle \hat{n}_i(x) \rangle$. Распределение (100) при постоянных μ_i переходит в *большое каноническое распределение Гиббса*

$$\rho_0 = \frac{1}{Z_0} \exp \left(\frac{\sum_{i=1}^n \mu_i M_i - H}{kT} \right), \quad (101)$$

где $M_i = m_i \int \hat{n}_i(x) dx$ – масса i -й компоненты; которое (БКРГ) удовлетворяет *уравнению Лиувилля*. В случае малого отклонения системы от состояния статистического равновесия можно принять ρ за первое приближение и вычислить соответствующую поправку, которая определяет неравновесный диффузионный поток, пропорциональный термодинамическим силам $\frac{\nabla(\mu_i - \mu_n)_T}{T}$ с коэффициентом Онсагера L_{ik} , который выражается через временную корреляционную функцию динамических переменных $J_i(x)$, соответствующих плотностям потоков компонентов:

$$L_{ik} = \frac{1}{3V} \int_0^\infty \langle \hat{J}_i(x) \hat{J}_k(x',t) \rangle dt dx', \quad (102)$$

где усреднение ведётся по локально равновесному состоянию, $\hat{J}_k(x',t)$ – значение $\hat{J}_k(x)$ в момент времени t при движении частиц i -й компоненты

согласно *уравнению Гамильтона*. Выражение L_{ik} через корреляторы потоков диффузии есть частный случай *формулы Грина – Кубо* для диффузии. В случае самодиффузии

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle v \cdot v(t) \rangle dt, \quad (103)$$

где v – динамическая переменная скорости молекул. Расчёт коэффициента диффузии с помощью формулы Грина – Кубо очень сложен, однако он возможен с помощью ЭВМ. При выводе формулы Грина – Кубо для диффузии не делается каких-либо предположений о характере теплового движения, поэтому она справедлива для жидкостей, газов и твёрдых тел.

В жидкостях и газах возможен эффект выравнивания пассивных примесей (не меняющих заметно обычного коэффициента диффузии и коэффициента вязкости) в турбулентном потоке.

Диффузия в твёрдых телах. Процесс диффузии в твёрдых телах может осуществляться с помощью нескольких механизмов:

1. обмен местами атомов кристаллической структуры с её вакансиями,
2. перемещение атомов по междоузлиям,
3. одновременное циклическое перемещение нескольких атомов,
4. обмен местами двух соседних атомов.

При образовании твёрдых растворов замещения преобладает обмен местами атомов и вакансий.

Коэффициент диффузии в твёрдых телах сильно зависит от дефектов структуры, увеличиваясь с ростом их числа. Для диффузии в твёрдых телах характерна экспоненциальная зависимость от температуры с энергией активации большей, чем у жидкостей. Коэффициент диффузии для цинка в медь возрастает в 10^{14} раз при повышении температуры от 30°C до 300°C .

Микроскопическая теория диффузии атомов, основанная на механизме перескоков по вакансиям, была развита Я.И.Френкелем. Замещение атомом вакансии в кристаллической структуре связано с возможностью перехода его через потенциальный барьер. Предполагается, что после перехода атома в вакансию он, благодаря сильному взаимодействию его с соседними атомами, успевает отдать часть энергии ΔE прежде, чем вернётся на своё прежнее место. Время пребывания данного атома в соседнем с вакансией узле равно

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (104)$$

где τ_0 – время порядка периода колебаний атомов кристаллической структуры, соответствующих частоте акустического спектра ($\tau_0 \sim 10^{-13}$ с). Тогда коэффициент самодиффузии будет иметь вид

$$D = \frac{a^2}{\tau_0} e^{-\frac{\Delta E_a}{kT}}, \quad (105)$$

где $\Delta E_a = U + \Delta E$ – энергия активации, a – постоянная решётки, U – энергия образования вакансии. Для различных решёток ΔE_a отличаются не очень сильно (например, для свинца $\Delta E_a \approx 26$ ккал/г*атом, для меди $\Delta E_a \approx 60$

ккал/г*атом), в то время как a и τ_0 в формуле (105) могут сильно отличаться. Коэффициент диффузии в твёрдых телах можно оценить также с помощью *теории скоростей реакций Эйринга*, что также приводит к экспоненциальной зависимости от температуры с энергией активации.

Аналогичная теория была развита для диффузии в неупорядоченных сплавах замещения, где она позволила учесть влияние внедрённых атомов на самодиффузию металла, когда диффузия уже не описывается одной экспонентой, т.к. между узлами с различной конфигурацией атомов нужно преодолевать различные потенциальные барьеры. В том случае, когда процесс диффузии идёт путём обмена с вакансиями или одновременного перемещения по замкнутому контуру, причём коэффициенты диффузии компонент D_1 и D_2 различны, появляется результирующий поток вещества в направлении вещества с большим парциальным коэффициентом диффузии, пропорциональный

$$(D_1 - D_2) \frac{\partial C_1}{\partial x} \text{ (эффект Киркендалла)}. \quad (106)$$

Явление переноса нейтронов в конденсированной среде, сопровождаемое многократным рассеянием, описывается кинетическим уравнением, которое, вообще говоря, не сводится к уравнению диффузии, однако, диффузионное приближение оказывается часто полезным и при рассмотрении *диффузии нейтронов*.

При очень низких температурах в конденсированных средах возможна *квантовая диффузия* атомов, которая определяется квантовым подбарьерным туннельным движением атомов, в отличие от классической диффузии, которая определяется надбарьерными переходами атомов. Существенное отличие квантовой диффузии состоит в том, что коэффициент квантовой диффузии отличен от нуля при стремлении температуры к абсолютному нулю, его значение на много порядков больше, чем коэффициента классической диффузии при тех же температурах.

Другие виды диффузий. К диффузионным процессам относят также некоторые явления, не связанные с переносом частиц. Так, в оптике имеет место *явление переноса излучения* в неоднородной среде при многократных процессах испускания и поглощения фотонов, которое называется *диффузией излучения*; однако, это явление существенно отлично от диффузии частиц, так как уравнение баланса для плотности потока фотонов описывается интегральным уравнением, которое не сводится к дифференциальному уравнению диффузии.

В спиновых системах в магнитном поле возможен процесс выравнивания среднего магнитного момента в пространстве под влиянием спин – спинового взаимодействия – *спиновая диффузия*.

Лекция №8

Физико – химические свойства поверхности твёрдого тела. Особенности поверхностных состояний

Общие представления о поверхности твёрдого тела.

Вопросы с точки зрения химического рассмотрения.

1. Особенности химической связи на поверхности.
2. Модели для описания поверхности твёрдого тела.
3. Адсорбция на поверхности *ТТ*.
4. Поверхностные центры кислотного и основного типа.
5. Химическое модифицирование поверхности *ТТ*.
6. Закрепление реагентов на поверхности посредством образования химических связей.

7. Химические сенсоры.

8. Роль состояния поверхности в развитии информационных систем.

9. Молекулярная электроника.

Вопросы с точки зрения физического подхода.

1. Поверхностное натяжение.
2. Поверхностное натяжение кристаллов.
3. Поверхностное давление.
4. Поверхностное натяжение растворов. Поверхностное натяжение растворов сильных электролитов.
5. Адсорбция на поверхности конденсированной фазы.
6. Смачивание. Краевой угол.
7. Образование зародышей при фазовых переходах.
8. Невозможность существования фаз в одномерных системах.

Поверхностные молекулярные и химические процессы играют основную роль в явлениях *гетерогенного катализа, адсорбции, электрохимии и коррозии металлов.*

Тьма биологов, биофизиков, био– и геохимиков всего мира изучает сложные межфазные процессы в мембранах клеток, в пористых органических и неорганических веществах. Большое значение имеют технические аспекты применения поверхностных явлений, явлений на границах конденсированных фаз, особенно в областях электроники и космической техники. Такие важнейшие современные технологии, как *молекулярная эпитаксия, ионное легирование, химическое модифицирование поверхности, лазерная обработка материалов,* тесно связаны с физико – химическими явлениями на поверхности твёрдого тела.

Современный подход к изучению поверхностных свойств твёрдых тел основан на анализе и сопоставлении данных, полученных традиционными электрофизическими, оптическими методами, методами дифракции электронов, сканирующей зондовой микроскопией, методами бомбардировки поверхности частицами с различной энергией и т.д.

Интересно, что в 2007 г., спустя 75 лет после присуждения Нобелевской премии И.Лэнгмюру (в 1932 г. Ленгмюру была присуждена Нобелевская

премия по химии «за открытия и исследования в области химии поверхностных явлений»), Нобелевская премия была присуждена немецкому исследователю Герхарду Эртлю также за исследования в области химии поверхности.

Поверхности идеальные и реальные. Термин «поверхность» может применяться в *макроскопическом* смысле, т.е. под ним подразумевается



Рисунок 28

обычная поверхность обычных предметов, которая может существовать в нормальных внешних условиях, будучи создана с помощью обычных макроскопических методов типа резки, шлифовки, полировки, травления и т.д. (рис. 28, 29). Одновременно, поверхность рассматривается как переходная область от объема конденсированной фазы к окружающей среде, т.е. подразумевается, что

поверхность находится в контакте с атмосферой, так что возможно образование оксидных слоев, а также осаждение на поверхность или проникновение внутрь паров воды, атомов углерода и других химических элементов.

Рассмотрим, например, способы подготовки поверхности



Рисунок 29

монокристаллических пластин кремния (Si), используемых в электронной промышленности. После нарезки и шлифования пластин с использованием абразивного материала (SiC или Al_2O_3) с них удаляются повреждения высотой более 10 мкм. Затем в смеси плавиковой, азотной и уксусной кислот, приготовленной в пропорции 1:4:3, или раствора гидроксида натрия производится травление поверхности кремния.

Следующая операция – полирование, позволяет получить зеркально гладкую поверхность благодаря использованию смеси полирующей суспензии (коллоидный раствор частиц SiO_2 размером 10 нм). В окончательном виде образец представляет собой пластину кремния диаметром 1.5–4 см, толщиной 0.5–0.65 мм с одной зеркальной поверхностью (рисунок 30).

Поверхность в *микроскопическом* смысле слова можно представить себе как резкий переход от объема кристалла к идеальному вакууму. На атомарном уровне граница между двумя объёмными фазами не может быть описана просто как двумерная математическая модель, не имеющая третьего измерения. Более корректно рассматривать поверхность как область

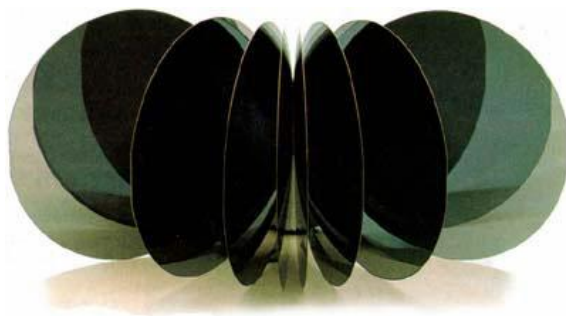


Рисунок 30

некоторой конечной толщины, зависящей от радиуса действия межатомных или межмолекулярных сил. В эту область входят, как минимум, атомы или молекулы из самого верхнего граничного слоя соответствующей конденсированной фазы. На поверхности твердых тел наблюдается не только резкое изменение *координационного числа* (к.ч.) поверхностных атомов по сравнению с к.ч. атомов в объёме, но и обрыв трансляционной симметрии.

Поверхность называется *атомарно – чистой*, если концентрация посторонних атомов на ней ниже предела чувствительности используемого метода химического анализа, и *атомарно – гладкой*, если характерный масштаб неровностей составляет один атомный диаметр.

Создание атомарно – чистых и атомарно – гладких поверхностей, а также поддержание их в идеальных условиях требует затраты очень больших усилий и связано с разработкой методов получения и методов анализа химического состава и структуры поверхности на атомарном уровне. Для сохранения атомарно – чистой поверхности в процессе эксперимента необходимо поддерживать *сверхвысокий вакуум* (СВВ) с остаточным давлением порядка 10^{-10} – 10^{-9} Па. Создание такого вакуума (Альперт с сотрудниками в 1953 г.) и последующая разработка технологии промышленного производства сверхвысоковакуумных камер позволяют сохранять образец «чистым» в течение значительного периода времени. Использование *осе-спекроскопии*, наряду с другими методами исследования, дает возможность регистрировать химические соединения на поверхности твёрдого тела с чувствительностью до малых долей *монослоя* (имеются в виду малые островки монослоя на поверхности).

Необходимо отметить, что реальные поверхности слишком сложны для изучения, и поэтому атомарно – чистые и атомарно – гладкие поверхности можно рассматривать как упрощенные модели реальных систем.

Получение атомарно – чистых и атомарно – гладких поверхностей. Совершенно гладкая и абсолютно чистая поверхность представляет собой атомную плоскость, заполненную соответствующими атомами. Очевидно, что её нельзя получить в идеальном виде, возможно лишь до некоторой степени приблизиться к этим параметрам.

Использование сверхвысокого вакуума в той или иной степени гарантирует отсутствие посторонних атомов на получаемом слое, но, кроме этого, необходимо упорядочение поверхности на атомном уровне. Для

достижения этого при очистке и формировании используют четыре основных способа: *скол*, *нагрев*, *ионную бомбардировку* (обычно ионами аргона Ar), *химическую обработку*.

Рассмотрим их более подробно.

Метод скола в сверхвысоком вакууме применяется для получения атомарно – чистой поверхности в случае материалов, которые легко расщепляются по определенным кристаллографическим плоскостям (оксиды, галогениды щелочных металлов, полупроводники, слоистые соединения). Например, монокристаллы германия (Ge) и кремния (Si) раскалываются вдоль плоскости (111), полупроводники типа $A_{III}B_V$ ($InSb$, $InAs$, $GaAs$, $GaSb$) расщепляются вдоль плоскости (110).

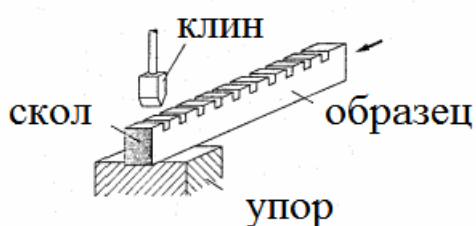


Рисунок 31. Схема устройства для многократного скалывания монокристаллического образца в вакууме

Устройство для многократного скалывания монокристаллического образца в сверхвысоком вакууме показано на рисунке 31. Образец в виде прямоугольного бруска с нарезками на одной из сторон, расположенных на равном расстоянии друг от друга (для облегчения процесса скалывания), располагается на специальном упоре. Скалывание производится с помощью металлического клина, вдавливаемого в нарезку. Следующее скалывание

производится после пошагового перемещения образца в направлении, указанном на рисунке стрелкой, так, чтобы клин установился напротив очередной нарезки. Образец можно расколоть фиксированное число раз, поэтому поверхность нельзя приготавливать многократно. В большинстве случаев поверхность скола имеет достаточно большое количество дефектов, таких, например, как ступеньки, а для многих материалов некоторые свойства (особенно *кинетика адсорбции*) могут значительно меняться от скола к сколу. Кроме того, кристаллографическая ориентация поверхности не может быть выбрана произвольным образом, что также ограничивает применимость данного метода формирования поверхности. Применяется также *струнная резка* ориентированных монокристаллов.

Нагрев поверхности в сверхвысоком вакууме приводит к десорбции адсорбированных частиц. Для многих материалов *температура десорбции* меньше температуры плавления материала, однако, в ряде случаев из-за очень сильной связи адсорбата с поверхностью его не удаётся удалить полностью нагревом до температур, меньших температур плавления образца. Поэтому способ термической очистки используется главным образом для вольфрама и аналогичных тугоплавких материалов.

Применение температурной очистки поверхности неэффективно, в том случае, если на подложке находится углерод (C), так как атомы углерода способны образовывать с материалом подложки соединения с очень сильной

связью. Например, для удаления оксида с поверхности кремния (Si), необходим нагрев образца до 1170 К, однако уже при температуре 1070 К на поверхности кремния образуются его соединения с углеродом, удалить которые значительно труднее, чем соединения кремния с кислородом. Поэтому нагрев обычно используется для регенерации поверхности, очищенной предварительно каким-либо другим способом.

Наиболее универсальным методом очистки поверхности является *бомбардировка ионами инертных газов (ионное травление)*. На практике обычно для этих целей применяют ионы аргона. Ионы с энергией 0.5–5 КэВ взаимодействуют с поверхностью твердого тела, приводя к выбиванию поверхностных атомов, как материала образца, так и примесей. Метод ионной бомбардировки эффективен при удалении большого числа атомных слоев с поверхности, даже если скорость удаления частиц примеси намного меньше, чем атомов материала.

Недостатком метода ионного травления является сильное повреждение поверхности, часто с внедрением бомбардирующих ионов, так что для восстановления упорядоченной структуры поверхность приходится отжигать. Обычно на практике приходится проводить несколько циклов бомбардировки и отжига.

Химический метод очистки заключается также в напуске при низком давлении в вакуумную систему газов, реагирующих с примесями на поверхности с образованием слабо связанных адсорбатов, которые могут быть термически десорбированы. Этот способ наиболее широко применяется для удаления углерода с тугоплавких металлов, таких как вольфрам, которые можно очистить от большинства других примесей просто нагревом.

Типы поверхностей веществ в конденсированном состоянии. В зависимости от того, каким образом реализуется переход от объёма к поверхности твёрдого тела все поверхности можно разделить на *сингулярные*, *вицинальные* и *диффузионные* поверхности. На сингулярных поверхностях переход от твёрдой фазы к другой фазе вещества или между двумя различными материалами одной фазы осуществляется в пределах одного слоя. На вицинальных поверхностях переход к другой фазе осуществляется через несколько кристаллографических плоскостей твёрдого тела, отделенных моноатомными ступеньками. Вицинальные поверхности можно получить, если срезать монокристалл под небольшим углом к плоскости с малыми кристаллическими индексами и затем отжечь его. На диффузионных поверхностях переход от твердого тела к парообразной или газовой фазе осуществляется на протяжении нескольких атомных слоев.

Особый случай с точки зрения поверхности представляют два специфических класса твёрдых тел: *слоистые кристаллы* и *цеолиты*. Слоистые кристаллы (графит, селен, дихалькогениды ряда переходных металлов и др.) представляют собой напластования слабо связанных между собой атомных плоскостей. Слоистые кристаллы содержат несколько типов связей, различающихся по силе, причем однотипные связи выстроены по различным плоскостям. Наиболее часто реализуются сильные ковалентные

или ионно-ковалентные связи вдоль плоскости спайности и слабые молекулярные для межплоскостных поперечных связей. При адсорбции из жидкой или газовой фаз молекулы могут диффундировать между слоями так, что каждый из атомов кристалла оказывается доступным для контакта с ними. В этом смысле почти каждый атом слоистого твёрдого тела можно считать поверхностным.

Для слоистых кристаллов характерна анизотропия механических и оптических свойств. На использовании слоистых структур основана так называемая планарная технология, они применяются также в системах оптической передачи и обработки информации, обладают сверхпроводящими свойствами.

Цеолиты (алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов) представляют собой твёрдые вещества с регулярной пористой структурой. По регулярно расположенным каналам и плоскостям могут перемещаться не слишком большие молекулы, проникая вглубь каркаса.

В настоящее время существенное значение уделяется изучению и техническому применению материалов на основе *бентонита* и полимерных соединений.

Кроме того, в данном аспекте следует упомянуть о *пористых материалах*, в частности, опалах и стёклах. С их помощью создаются различные новые наноструктуры или нанокомпозиции с большим относительным числом поверхностных атомов, следовательно, обладающие определёнными заданными заранее физико – химическими свойствами.

Значительный интерес с точки зрения химии поверхности представляют *диссипативные структуры*. Они образуются при самоорганизации в открытых неравновесных системах под воздействием достаточно мощного потока энергии, рассеиваемой данным веществом. Примерами диссипативных структур могут служить кольца Лизеганга, «дендритные» структуры, ячейки Бенара, булатная сталь. Поверхность данных структур, как правило, имеет фрактальную размерность.

Особое состояние вещества на поверхности твёрдого тела. Поверхность может рассматриваться как особое состояние вещества со своей физикой и химией. По своим структурным свойствам и реакционной способности поверхности в определенной мере сходны с объёмными кристаллами, отдельными молекулами в газовой фазе или их различными агрегатами в растворах. Отличия поверхностей от этих систем состоят в расположении атомов и ионов кристаллов; в положении, числе и характере дефектов и дислокаций; в ионной подвижности частиц на поверхности; в наличии на ней поверхностных групп разного химического состава; в способности поверхности к адсорбционному концентрированию вещества из примыкающих объёмных фаз; в более широком наборе возможных структур, отвечающих поверхностям твёрдых тел, чем в объёме соответствующего материала.

Поверхность может выступать как место, где реализуются единственные или редко встречающиеся типы химической связи. Это связано со следующими факторами:

1) наличие границы раздела фаз, имеющей резко отличающиеся электрические и химические свойства;

2) понижение симметрии системы, что способствует появлению ослабленных (например, регибридизированных), промежуточных и деформированных связей;

3) существование дефектов структуры, а также механических напряжений, что способствует перераспределению электронной плотности.

Координационное число (к.ч.) атомов на поверхности существенно отличается от такового в объеме твёрдого тела. Различные значения к.ч. приводят к нескольким следствиям. Во-первых, изменение к.ч. означает существенную перестройку *молекулярных орбиталей* (МО). Возможно образование π -МО за счет части атомных орбиталей. Электроны на π -МО химически и спектрохимически более активны, чем на σ -МО, что характерно для поверхности. Кроме того, на границе раздела фаз возможно существование специфических связей, которые в принципе не могут существовать ни в свободной молекуле, ни в объеме твёрдого тела. Причиной этого, например, на границе элементный полупроводник/оксид, могут быть:

— перекачка электронной плотности при участии определенного для поверхности количества атомов полупроводника и оксида;

— комбинация σ - и π -связей, дающая «изогнутые связи»;

— наличие сильных деформаций и значительных смещений атомов в тонком пограничном слое полупроводника;

— наконец, не все связи в поверхностных структурах оказываются насыщенными.

Описание поверхности твёрдых тел чаще всего осуществляется с применением *концепции (модели) ненасыщенных связей*. Эту концепцию используют для объяснения на качественном уровне большого круга химических и структурных свойств поверхности твёрдых тел: каталитической и химической активности поверхностных радикалов, плотности поверхностных состояний (ПС) и пр. В то же время, модель ненасыщенных связей несостоятельна для расчёта энергетических соотношений, распределения собственных состояний по энергиям и т.д. Данная концепция также не может предсказать ряд тонких эффектов, являющихся следствием перестройки структуры и химических связей в тонком поверхностном слое.

Восстановление характера связей поверхностных атомов. Концепция ненасыщенных связей исходит из предположения о регибридации связей поверхностных атомов, приводящей к появлению «оборванных» (ненасыщенных) связей. Рассмотрим, к примеру, элементарный ковалентный полупроводник кремний. Снижение координационного числа поверхностных атомов приводит к тому, что среди четырех тетраэдрически расположенных

орбиталей каждого атома, способных участвовать в образовании химических связей, по крайней мере, одна орбиталь должна быть направлена от поверхности. Это и есть оборванная (ненасыщенная) связь.

Восстановление насыщенного характера связей поверхностных атомов возможно путем адсорбции атомов или молекул из внешней среды, либо путем изменения структуры поверхности. В первом случае насыщение связи происходит за счет наличия неподелённой электронной пары в адсорбируемой молекуле, например, у атома кислорода в O_2 или H_2O . При этом для поверхностных атомов переходных элементов (*Si*, *Ge* и др.) типично участие *d*-орбиталей в образовании новых связей.

В условиях сверхвысокого вакуума при отсутствии инородных атомов или молекул наблюдается восстановление насыщенного характера связей поверхностных атомов путем изменения структуры поверхности. Рассмотрим этот процесс более подробно. Изменение структуры направлено на то, чтобы восстановить прочность связи атомов первого слоя без излишнего ослабления связей атомов следующих слоев. Указанной цели можно достичь путем создания ранее отсутствующих связей поверхностных атомов или упрочения их связи между собой или с атомами второго слоя. При этом, в принципе, возможна реализация любого типа связи безотносительно к доминирующему в объеме. В принципе, возможно, что в кристалле с преимущественно ионным типом связи поверхностные атомы окажутся ковалентно связанными, или наоборот. Однако существует корреляция между предпочтительным типом связи у поверхности и типом связи, доминирующим в объеме кристалла.

Так, при сколе поверхности в высоком вакууме специфика поверхностных связей проявляется в графитизации верхних слоев полупроводника, т.е. образовании двухмерных структур с ослабленными связями между плоскостями. Если представить как предельный случай верхний монослой *Si* (*Ge*) изолированным, то связи *Si-Si* в таком плоском комплексе будут осуществляться за счет sp^2 -гибридных орбиталей. Следовательно, весьма вероятно изменение типа связей в нескольких приповерхностных монослоях с сильным их натяжением (искривлением) в переходной области. Это объясняется тем, что существование состояний с разорванной связью термодинамически неустойчиво, а замыкание связей от соседних атомов возможно только с изменением типа связи. Поскольку конфигурация связей поверхностного атома отлична от таковой для атомов в объеме, то малые сдвиги из положения «нормального» угла решетки могут привести к существенному увеличению энергии связи. Следовательно, в результате такого перемещения поверхностных атомов происходит понижение полной энергии системы, т.е. система становится термодинамически более устойчивой.

Термин «перемещение» носит достаточно широкий характер и его употребляют в тех случаях, когда сдвиг атомов решетки приводит к возникновению некоторой новой конфигурации.

«Релаксация» поверхности

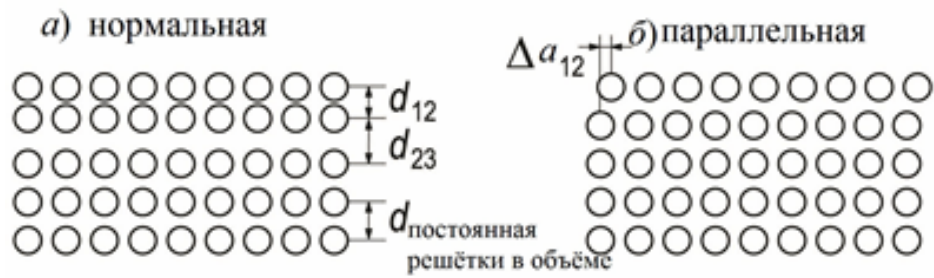


Рисунок 32

Различают «релаксацию» и «реконструкцию» поверхности. Термин «релаксация» означает смещение поверхностной плоскости либо по нормали к поверхности, либо параллельно ей (см. рисунок 32). Релаксация чистой поверхности всегда происходит в направлении объёма кристалла, что отражает усиление взаимодействия поверхностных атомов с атомами подложки.

«Реконструкцией» называют процесс смещения атомов параллельно поверхности (рисунок 33), особенно когда в результате возникает периодическая структура, которую можно обнаружить методом дифракции медленных электронов. Дегибридизация (или регибридизация) орбиталей, непосредственно образующих направленные связи, приводит к изгибным смещениям атомов. Таким образом, при реконструкции поверхности наблюдается изменение постоянной решетки в каких-то направлениях.

«Реконструкция» поверхности

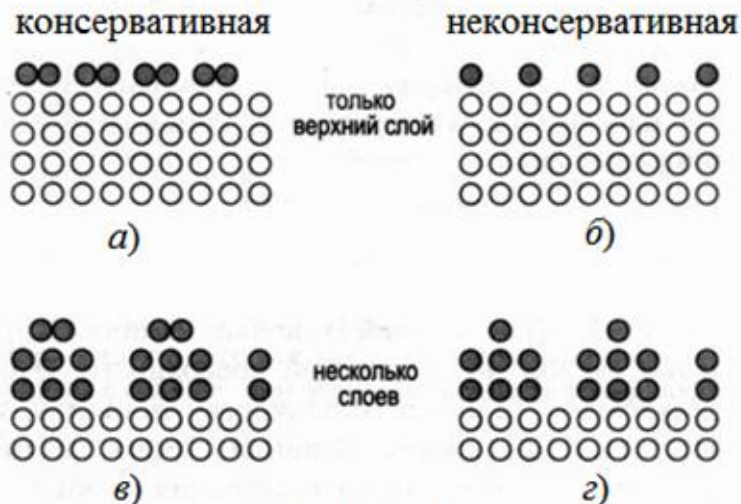


Рисунок 33

Заранее не очевидно, насколько далеко от поверхности кристаллов следует учитывать смещение атомов. В настоящее время общепризнано, что изменения структуры, происходящее у поверхности полупроводников оказываются столь заметными (смещения на 0.05 нм или больше), что они существенно влияют на электронную структуру поверхностных состояний.

Например, в спектре оптического поглощения чистой поверхности $Si(111)$ появляется пик при энергии порядка 0.5 эВ.

Перестройка структуры поверхности твёрдого тела сопровождается процессами *хемосорбции* и десорбции. В процессе хемосорбции структура поверхности изменяется в одном направлении, а в процессе десорбции – в другом. Таким образом, происходят реконструкция и обратная реконструкция структуры поверхности, т. е. изменение размеров m и n прямоугольных ячеек поверхностной кристаллической решетки, например удвоение m при реконструкции структуры $(m*n)$ в структуру $(2m*n)$. В случае обратной реконструкции $(2m*n) \rightarrow (m*n)$. Реконструкция поверхности кремния, имеющая структуру $(1*1)$, заключается в том, что атомы образующие эту поверхность, смещаются в одном направлении навстречу друг другу, образуя так называемые *димеры*. Поскольку в другом направлении расстояние между атомами при этом не изменяется, то возникает поверхностная структура $(2*1)$.

Рассмотрим конкретные типы перестройки поверхности для твёрдых тел различной природы. Для *ковалентных полупроводников* следует ожидать реконструкции поверхности (но и релаксации тоже). В *ионных твёрдых телах* (оксиде цинка ZnO , селениде кадмия $CdSe$, сульфида цинка ZnS , сульфид кадмия CdS и др.) связи не направлены, взаимодействие носит дальнедействующий характер. Если поверхностная плоскость электрически нейтральна, то наблюдается релаксация поверхности: ионы с зарядом одного знака перемещаются наружу, а ионы противоположно заряженные – внутрь. Если же поверхностная плоскость атомов обладает полным порядком (полярная плоскость), то наблюдается реконструкция поверхности в поперечном направлении, причина которой – стремление к нейтрализации избыточного поверхностного заряда. Требуемый поверхностный заряд может создаваться либо за счет реконструкции поверхности, либо в результате её *фасетирования* (т. е. за счет выхода на поверхность новых плоскостей).

Для *металлических твёрдых тел* реконструкция поверхности встречается не часто. Отдельные авторы говорят о релаксации, при которой решетка остаётся неизменной, атомы смещаются внутрь кристалла. Как уже указывалось, на поверхности металла могут играть роль также другие типы связи, в частности переход металл – диэлектрик.

Для описания поверхности твёрдых тел традиционно используются несколько моделей. *Статистическая модель* (модель «локальных взаимодействий», модель «поверхностной молекулы») основана на химическом подходе. Описание поверхности осуществляется в терминах поверхностных центров, т.е. атомов или групп атомов, принадлежащих поверхности. *Зонная модель* (модель «жёстких зон») основана на электронном или энергетическом подходе. В этой модели описание поверхности осуществляется в терминах поверхностных состояний, которым отвечают поверхностные электронные энергетические уровни. Соответствующее математическое описание не зависит от химической природы адсорбата и от деталей локального химического взаимодействия.

Геометрическая модель основана на рассмотрении геометрических характеристик поверхности. Рассмотрим данные модели детальнее.

В статистической модели поверхностными центрами (ПЦ) могут выступать:

а) поверхностные атомы основной решетки с «оборванной» (свободной связью);

б) центры, связанные с дефектами неоднородной поверхности (на кристаллографических ступеньках, в местах выхода дислокаций);

в) примеси на поверхности.

При рассмотрении поверхности в рамках теории периодического кристаллического поля поверхностными центрами являются: свободная связывающая орбиталь с большим сродством к электрону или занятая связывающая орбиталь с низким потенциалом ионизации.

Таким образом, поверхностный центр (ПЦ) всегда локализован на реальной поверхности твердого тела и обладает определенной химической активностью.

В зонной модели под поверхностными состояниями (ПС) понимают электронные состояния, пространственно локализованные на границе раздела твёрдого тела (полупроводника) с какой-либо средой (вакуум, газ, электролит, диэлектрик, металл), имеющее энергетическое положение в запрещённой зоне полупроводника и изменяющие свое зарядовое состояние в зависимости от положения уровня Ферми на поверхности. ПС обладают дискретным энергетическим спектром и волновыми функциями, экспоненциально затухающими по мере удаления, как в глубину кристалла, так и в сторону вакуума. ПС бывают двух типов: донорные поверхностные состояния и акцепторные поверхностные состояния. Состояния донорного типа заряжены положительно, если расположены выше уровня Ферми, и нейтральны, если расположены ниже уровня Ферми. Состояния акцепторного типа нейтральны, если расположены выше уровня Ферми, и заряжены отрицательно, если расположены ниже уровня Ферми. Наличие ПС приводит к тому, что электроны и дырки могут «прилипнуть» к поверхности, образуя поверхностный электрический заряд. При этом под поверхностью появляется равный по величине и противоположный по знаку заряд в объеме кристалла, т. е. появляются обогащённые или обеднённые электронами слои, а энергетические зоны вблизи поверхности искривляются.

Толщина слоя объёмного заряда (*область пространственного заряда* – о.п.з.) имеет порядок дебаевского радиуса экранирования

$$L_D = \left(\frac{\varepsilon_0 kT}{e^2 n} \right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_0 kT}{e^2 n} \right)}, \quad (107)$$

где ε_0 – диэлектрическая постоянная, n – концентрация носителей заряда, k – постоянная Больцмана.

По физической природе поверхностные состояния (ПС) разделяют на четыре основных типа:

— *состояния Шокли*;

- состояния Тамма;
- состояния, обусловленные дефектами кристаллической решетки на поверхности;
- состояния, обусловленные примесями на поверхности.

Состояния Шокли возникают из-за нарушения периодичности кристаллической решетки, когда образование поверхности происходит путем разрушения локализованных связей между атомами. Число этих состояний должно быть равным числу разорванных связей на поверхности, т.е. числу свободных валентностей.

Состояния Тамма возникают в тех случаях, когда атом на поверхности имеет иное сродство к электрону, чем атом в объеме, что связано с нарушением потенциала в приповерхностном слое кристалла. Поверхностные состояния Шокли и Тамма можно рассматривать как два частных случая одного и того же явления: перестройки электронной структуры кристалла на поверхности.

Концентрация поверхностных состояний (ПС) N_s сильно зависит от состояния поверхности, в частности от ее обработки и может достигать 10^{14} – 10^{15} см⁻².

Поверхностные состояния образуются не только на границе раздела твёрдое тело – вакуум. Поверхность раздела может быть внутренней, например, разграничивающей два разных полупроводниковых кристалла. Такую поверхность называют *гетеропереходом*, а пару разделяемых ею полупроводников – *гетероструктурой*.

В зависимости от скорости, с которой поверхностные состояния (ПС) обмениваются электронами (дырками) с объёмом кристалла, различают быстрые ($\tau_s \sim 10^{-8}$ – 10^{-4} с) и медленные ПС ($\tau_s > 10^{-3}$ с). В случае германия и кремния, покрытых плёнкой оксида, принято считать, что быстрые поверхностные состояния ПС располагаются внутри плёнки, а медленные – на её внешней поверхности.

Вызывая искривление энергетических зон вблизи поверхности, поверхностные состояния (ПС) оказывают существенное влияние на ряд физических явлений в твёрдом теле, связанных с существованием потенциальных барьеров:

- изменяется электропроводность, так как изменяется концентрация электронов и дырок;

- изменяется работа выхода электрона на величину $e\phi_s$, где ϕ_s – поверхностный потенциал, равный разности потенциалов между поверхностью и объёмом твёрдого тела:

$$\phi_s = \frac{eN_s^2}{2\epsilon\epsilon_0}, \quad (108)$$

где N_s – концентрация поверхностных состояний (ПС);

- поверхностная рекомбинация влияет на стационарную фотопроводимость и кинетику ее установления (затухания);

— в сильно легированных полупроводниках поверхностные состояния (ПС) влияют на фотоэмиссию электронов, увеличивая квантовый выход и сдвигая границу фотоэффекта в красную сторону;

— образование зоны ПС может приводить к возникновению в полупроводнике проводимости металлического типа, которая будет вносить существенный вклад в общую проводимость образца, особенно в случае тонких плёнок;

— в поликристаллах малых размеров поверхностная проводимость может доминировать над объёмной проводимостью.

Подход к поверхностным процессам на основе представлений о поверхностных состояниях ценен тем, что он позволяет отвлечься от природы этих состояний и иметь дело только с их проявлениями.

На практике необходимо использовать две модели, рассматривая поверхностные центры, модифицированные существованием зон в твердом теле, или поверхностные состояния, модифицированные локальными химическими процессами.

Если в середине XX века при геометрическом описании поверхности использовали термины «неоднородность», «шероховатость», то современная *геометрическая модель* рассматривает поверхность твёрдого тела как фрактальную структуру, характеризующуюся дробной размерностью (D) и повторяемостью в различных масштабах. Случай, когда $D=2$, соответствует идеально гладкой поверхности. Если $D=3$, то речь идет об объёмных пористых структурах. Фрактальной поверхности соответствует случай дробной размерности $2 < D < 3$. Например, для частиц золота $D=2.1$, а для целлюлозы $D=2.06 \pm 0.04$.

Фрактальная размерность зависит от способа получения образца, его предыстории и даже от экспериментального метода определения. В свою очередь фрактальность поверхности оказывает существенное влияние на ее свойства, например, сорбционные, каталитические и др.

Лекция №9

Экспериментальные методы исследования поверхности

Сканирующая зондовая микроскопия – мощный современный метод исследования локальных свойств поверхности TT и структуры биологических и химических объектов с высоким пространственным разрешением. Сканирующие зондовые микроскопы подразделяются на *туннельные, атомные силовые, магнитно–силовые, электросиловые, ближнепольные оптические*. Все указанные типы имеют сходные типы работы, основанные на том, что взаимодействие зонда и образца начинает проявляться на расстояниях между ними от нескольких десятых нанометра до единиц нанометров. Перемещение зонда вдоль поверхности образца с высокой точностью осуществляется с помощью специального трубчатого

манипулятора, изготовленного из *пьезокерамики* – пьезоэлектрического материала, который изменяет свои размеры во внешнем электрическом поле. Подавая напряжение на трубку манипулятора, её изгибают, обеспечивая тем самым перемещение зонда относительно поверхности образца, при перемещении происходит сканирование поверхности, а, следовательно, и взаимодействие зонд – образец.

Зонд представляет собой иглу из вольфрама, платины, Si , SiO_2 или S_3N_4 в зависимости от вида сканирующей зондовой микроскопии с острием порядка от долей нанометра до единиц нанометра. Датчик положения зонда непрерывно отслеживает позицию иглы относительно выбранного участка поверхности образца и через систему обратной связи передаёт данные в компьютер, управляющий движением сканера. На основании этих данных специальные компьютерные программы формируют изображение исследуемой поверхности.

Все зондовые микроскопы позволяют изучать рельеф поверхности и её механические, электрические, магнитные, оптические свойства. Однако, в основе их работы лежат различные типы взаимодействия зонда с поверхностью.

Сканирующая туннельная микроскопия. Работа туннельного микроскопа основана на явлении протекания туннельного тока между иглой зонда и локальной точкой поверхности проводящего образца, если приложить необходимое напряжение смещения. При увеличении расстояния между зондом и образцом туннельный ток уменьшается (по экспоненте), а при уменьшении расстояния – возрастает (по экспоненте); при этом электронная система формирует сигнал, пропорциональный этому изменению и отражающий рельеф поверхности. Изображение поверхности получают путём сканирования образца вдоль определённых направлений. Типичные

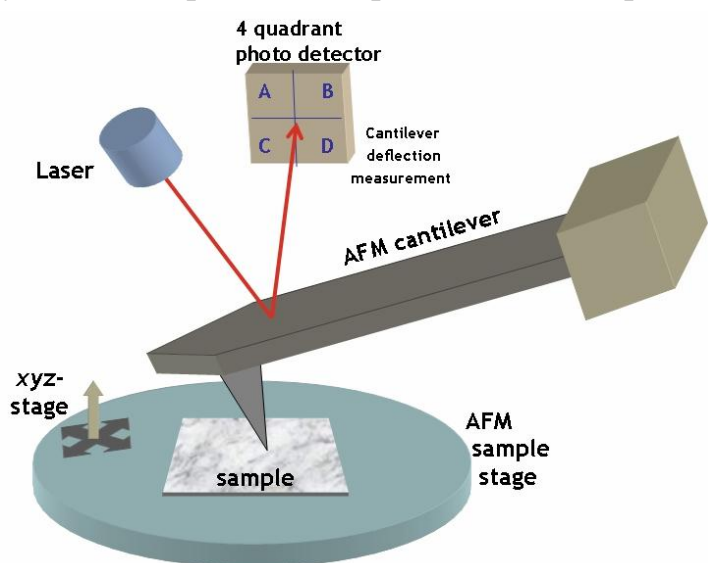


Рисунок 34

значения силы тока от 1 до 1000 пА при расстояниях образец – игла около единиц Å. Главной частью микроскопа является сенсор с высоким пространственным разрешением. Эти сенсоры обычно позволяют измерять расстояния с точностью 0.1 Å. Это обстоятельство обуславливает высокое пространственное разрешение при определении картины поверхности.

Атомно – силовой микроскоп (АСМ, англ. *AFM – atomic-force microscope*) – сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения. Используется для определения рельефа поверхности с разрешением от десятков ангстрем вплоть до атомарного размера. В отличие от сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), с помощью атомного силового микроскопа можно исследовать как проводящие, так и непроводящие поверхности. Из-за опции не только сканировать, но и манипулировать атомами, имеет в названии слово «силовой».

Атомно – силовой микроскоп был создан в 1982 г. Гердом Биннигом, Кельвином Куэйтом и Кристофером Гербером в Цюрихе (Швейцария). АСМ был произведён как модификация изобретённого ранее СТМ (в 1981 г.).

Для определения рельефа поверхностей непроводящих тел используется упругая консоль (*кантилевер*), отклонение которой, в свою очередь, определялось по изменению величины туннельного тока, как в сканирующем туннельном микроскопе. Однако такой метод регистрации изменения положения кантилевера оказался не самым удачным, и двумя годами позже была предложена оптическая схема: луч лазера направляется на внешнюю поверхность кантилевера, отражается и попадает на фотодетектор. Такой метод регистрации отклонения кантилевера реализован в большинстве современных атомно – силовых микроскопов.

Изначально атомно – силовой микроскоп фактически представлял собой *профилометр*, только радиус закругления иглы был порядка десятков ангстрем. Стремление улучшить латеральное разрешение привело к развитию динамических методов. Пьезовибратором возбуждаются колебания кантилевера с определённой частотой и фазой. При приближении к поверхности на кантилевер начинают действовать силы, изменяющие его частотные свойства. Таким образом, отслеживая частоту и фазу колебаний кантилевера, можно сделать вывод об изменении силы, действующей со стороны поверхности и, следовательно, о рельефе исследуемой поверхности.

Дальнейшее развитие атомно – силовой микроскопии привело к возникновению таких методов, как *магнитно – силовая микроскопия, силовая микроскопия пьезоотклика, электро – силовая микроскопия*.

Принцип работы атомно – силового микроскопа основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом. В качестве зонда используется наноразмерное остриё, располагающееся на конце упругой консоли, называемой кантилевером. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Появление возвышенностей или впадин под остриём приводит к изменению силы, действующей на зонд, а значит, и изменению величины изгиба кантилевера. Таким образом, регистрируя величину изгиба, можно сделать вывод о рельефе поверхности.

Под силами, действующими между зондом и образцом, в первую очередь подразумевают дальнедействующие *силы Ван-дер-Ваальса*, которые сначала являются силами притяжения, а при дальнейшем сближении переходят в силы отталкивания. В зависимости от характера действия силы

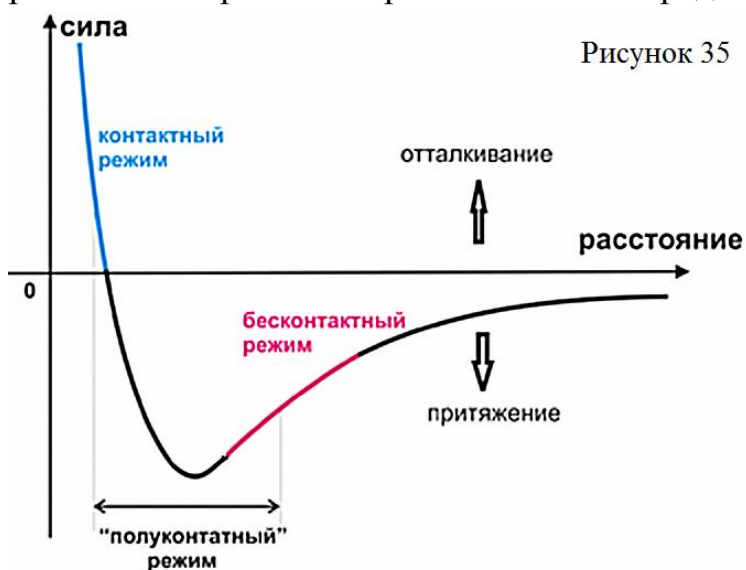
между кантилевером и поверхностью образца выделяют три режима работы атомно-силового микроскопа (рис.35).

1. Контактный режим (англ. *contact mode*).
2. «Полуконтактный» режим (англ. *semi-contact mode* или *tapping mode*).
3. Бесконтактный режим (англ. *non-contact mode*).

Здесь необходимо пояснить, что именно берётся за ноль расстояния во избежание путаницы. На приведённом рисунке ноль соответствует нулевому расстоянию между ядрами атома на поверхности и наиболее выступающего атома кантилевера. Поэтому ноль силы находится на конечном расстоянии, соответствующем границе электронных оболочек этих атомов (при перекрытии оболочек возникает отталкивание). Если взять за ноль границы атомов, то сила обратится в ноль в нуле расстояния.

Контактный режим работы атомно – силового микроскопа.

При работе в контактном режиме атомный силовой микроскоп является аналогом профилометра. Остриё кантилевера находится в непосредственном контакте между образцом и поверхностью. Сканирование осуществляется, как правило, в режиме постоянной силы, когда система обратной связи поддерживает постоянной величину изгиба кантилевера. При исследовании образцов перепадами высот порядка единиц ангстрем возможно применять режим сканирования при постоянном среднем расстоянии между зондом и



поверхностью образца. В этом случае кантилевер движется на некоторой средней высоте над образцом. Изгиб консоли ΔZ , пропорциональный силе, действующей на зонд со стороны поверхности, записывается для каждой точки. Изображение в таком режиме представляет собой пространственное распределение силы взаимодействия зонда с поверхностью.

График зависимости силы Ван-дер-Ваальса от расстояния между кантилевером и поверхностью образца

Достоинства метода:

- а) наибольшая, по сравнению с другими методами, помехоустойчивость;
- б) наибольшая достижимая скорость сканирования;
- в) обеспечивает наилучшее качество сканирования поверхностей с резкими перепадами рельефа.

Недостатки метода:

- а) наличие артефактов, связанных с наличием латеральных сил, воздействующих на зонд со стороны поверхности;

б) при сканировании в открытой атмосфере (на воздухе) на зонд действуют капиллярные силы, внося погрешность в определение высоты поверхности;

в) практически не подходит для изучения объектов с малой механической жёсткостью (органические материалы, биологические объекты).

Бесконтактный режим работы атомно – силового микроскопа.

При работе в бесконтактном режиме пьезовибратором возбуждаются колебания зонда на некоторой частоте (чаще всего, резонансной). Сила, действующая со стороны поверхности, приводит к сдвигу амплитудно – частотной и фазово – частотной характеристик зонда, и амплитуда и фаза колебаний изменяют свои значения. Система обратной связи, как правило, поддерживает постоянной амплитуду колебаний зонда, а изменение частоты и фазы в каждой точке записывается. Однако возможно установление обратной связи путём поддержания постоянной величины частоты или фазы колебаний.

Достоинства бесконтактного метода: отсутствует воздействие зонда на исследуемую поверхность.

Недостатки бесконтактного режима:

- а) крайняя чувствительность ко всем внешним шумам;
- б) наименьшее латеральное разрешение;
- в) наименьшая скорость сканирования;
- г) данный метод функционирует лишь в условиях вакуума, когда отсутствует адсорбированный на поверхности слой воды;
- д) попадание на кантилевер во время сканирования частички с поверхности образца меняет его частотные свойства и настройки сканирования «плывут» вплоть до «ухода».

В связи с множеством сложностей и недостатков метода, его приложения в АСМ крайне ограничены.

Полуконтактный режим работы атомно – силового микроскопа.

При работе в полуконтактном режиме также возбуждаются колебания кантилевера. В нижнем полупериоде колебаний кантилевер касается поверхности образца. Такой метод является промежуточным между полным контактом и полным бесконтактом.

Достоинства полуконтактного метода:

- а) наиболее универсальный из методов АСМ, позволяющий на большинстве исследуемых образцов получать разрешение 1–5 нм;

б) латеральные силы, действующие на зонд со стороны поверхности, устранены – упрощает интерпретацию получаемых изображений.

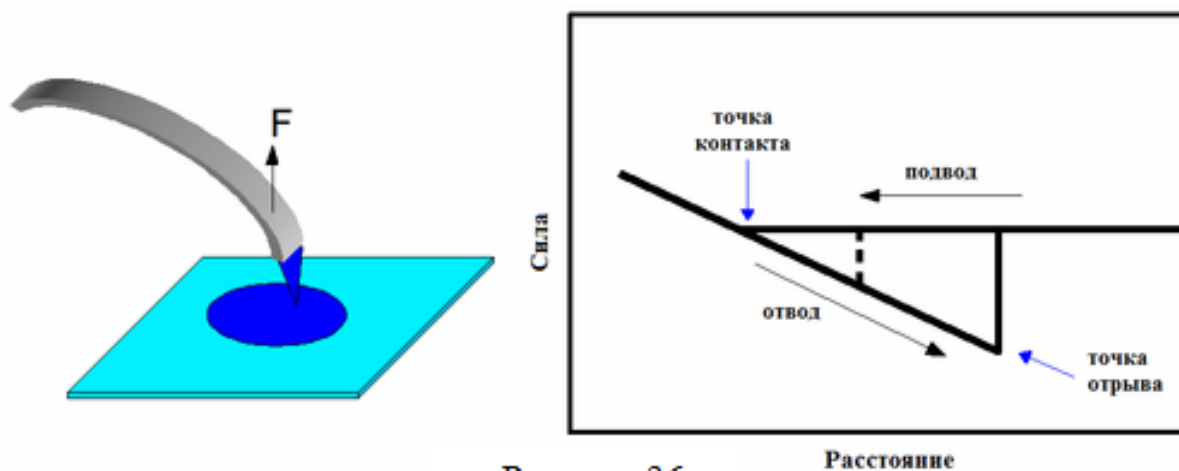


Рисунок 36

Недостатки полуконтактного метода: максимальная скорость сканирования меньше, чем в контактном режиме.

Прочие силы. Несмотря на то, что при описании работы атомно – силового микроскопа, очень часто упоминаются лишь силы Ван-дер-Ваальса, в реальности со стороны поверхности действует ряд взаимодействий, такие как *упругие силы, силы адгезии, капиллярные силы*. Их вклад особенно очевиден при работе в полуконтактном режиме, когда вследствие «прилипания» кантилевера к поверхности возникают гистерезисы, которые могут существенно усложнять процесс получения изображения и интерпретацию результатов. Кроме того, со стороны поверхности возможно действие магнитных и электростатических сил. Используя определённые методики и специальные зонды можно узнать их распределение по поверхности.

Конструкция атомно – силового микроскопа.

Основными конструктивными составляющими атомно – силового микроскопа являются:

1. жёсткий корпус, удерживающий систему;
2. держатель образца, на котором образец впоследствии закрепляется;
3. устройства манипуляции.

В зависимости от конструкции микроскопа возможно движение зонда относительно неподвижного образца или движение образца, относительно закреплённого зонда. Манипуляторы делятся на две группы. Первая группа предназначена для «грубого» регулирования расстояния между кантилевером и образцом (диапазон движения порядка сантиметров), вторая – для прецизионного перемещения в процессе сканирования (диапазон движения порядка микрон). В качестве прецизионных манипуляторов (или сканеров) используются элементы из пьезокерамики. Они способны осуществлять перемещения на расстояния порядка ангстрем, однако им присущи такие недостатки, как *термодрейф, нелинейность, гистерезис, ползучесть (крип)*.

4. Зонд.



5. Система регистрации отклонения зонда. Существует несколько возможных систем:

а) оптическая система (включает лазер и фотодиод, наиболее распространённая);

б) пьезоэлектрическая система (использует прямой и обратный пьезоэффект);

в) интерферометрическая система (состоит из лазера и оптоволокну);

г) ёмкостная система (измеряется изменение ёмкости между кантилевером и расположенной выше неподвижной пластиной);

д) туннельная система (исторически первая, регистрирует изменение туннельного тока между токопроводящим кантилевером и расположенной выше туннельной иглой).

6. Система обратной связи.

7. Управляющий блок с электроникой.

Особенности работы. В сравнении с *растровым электронным микроскопом* (РЭМ) атомный силовой микроскоп обладает рядом преимуществ. Так, в отличие от РЭМ, который даёт псевдотрёхмерное изображение поверхности образца, АСМ позволяет получить истинно трёхмерный рельеф поверхности. Кроме того, непроводящая поверхность, рассматриваемая с помощью АСМ, не требует нанесения проводящего металлического покрытия, которое часто приводит к заметной деформации поверхности. Для нормальной работы РЭМ требуется вакуум, тогда как большинство режимов АСМ могут быть реализованы на воздухе или даже в жидкости. Данное обстоятельство открывает возможность изучения биомолекул и живых клеток. В принципе, АСМ способен дать более высокое разрешение, чем РЭМ. Так, было показано, что АСМ в состоянии обеспечить реальное атомное разрешение в условиях сверхвысокого вакуума. Сверхвысоковакуумный АСМ по разрешению сравним со сканирующим туннельным микроскопом и *просвечивающим электронным микроскопом* (в 1986 г. Бинниг и Рорер за изобретение СТМ и Э.Руск за изобретение

просвечивающего электронного микроскопа были удостоены Нобелевской премии).

К недостатку АСМ при его сравнении с РЭМ также следует отнести небольшой размер поля сканирования. РЭМ в состоянии просканировать область поверхности размером в несколько миллиметров в латеральной плоскости с перепадом высот в несколько миллиметров в вертикальной плоскости. У АСМ максимальный перепад высот составляет несколько микрон, а максимальное поле сканирования в лучшем случае порядка 150×150 квадратных микрон. Другая проблема заключается в том, что при высоком разрешении качество изображения определяется радиусом кривизны кончика зонда, что при неправильном выборе зонда приводит к появлению артефактов на получаемом изображении.

Обычный АСМ не в состоянии сканировать поверхность также быстро, как это делает РЭМ. Для получения АСМ – изображения требуется от нескольких минут до нескольких часов, в то время как РЭМ после откачки способен работать практически в реальном масштабе времени, хотя и с относительно невысоким качеством. Из-за низкой скорости развёртки АСМ получаемые изображения оказываются искажёнными тепловым дрейфом, что уменьшает точность измерения элементов сканируемого рельефа. Для увеличения быстродействия АСМ было предложено несколько конструкций, среди которых можно выделить зондовый микроскоп, названный видео АСМ. Видео АСМ обеспечивает получение удовлетворительного качества изображений поверхности с частотой телевизионной развёртки, что даже быстрее, чем на обычном РЭМ. Однако, применение видео АСМ ограничено, так как он работает только в контактном режиме и на образцах с относительно небольшим перепадом высот. Для коррекции вносимых термодрейфом искажений было предложено несколько способов.

Нелинейность, гистерезис и ползучесть (крип) пьезокерамики сканера также являются причинами сильных искажения АСМ – изображений. Кроме того, часть искажений возникает из-за взаимных паразитных связей, действующих между X , Y , Z – манипуляторами сканера. Для исправления искажений в реальном масштабе времени современные АСМ используют программное обеспечение (например, *особенность – ориентированное сканирование*) либо сканеры, снабжённые замкнутыми следящими системами, в состав которых входят линейные датчики положения. Некоторые АСМ вместо сканера в виде пьезотрубки используют X Y и Z – элементы, механически несвязанные друг с другом, что позволяет исключить часть паразитных связей. Однако в определённых случаях, например, при совмещении с электронным микроскопом или *ультрамикротомами* конструктивно оправдано использование именно сканеров на пьезотрубках.

АСМ можно использовать для определения типа атома в кристаллической решётке.

Обработка полученной информации и восстановление полученных изображений. Как правило, снятое на сканирующем зондовом микроскопе изображение трудно поддается расшифровке из-за присущих данному методу искажений. Практически всегда результаты первоначального сканирования подвергаются математической обработке. Обычно, для этого используется программное обеспечение, непосредственно поставляемое со сканирующего зондового микроскопа (СЗМ), что не всегда удобно из-за того, что в таком случае программное обеспечение оказывается установленным только на компьютере, который управляет микроскопом.

Современное состояние и развитие сканирующей зондовой микроскопии. В настоящее время сканирующие зондовые микроскопы нашли применение практически во всех областях науки. В физике, химии, биологии часто используют в качестве инструмента исследования АСМ. В частности, такие междисциплинарные науки, как *биофизика, материаловедение, биохимия, фармацевтика, нанотехнологии, физика и химия поверхности, электрохимия, исследование коррозии, электроника* (например, МЭМС), *фотохимия* и многие другие широко применяют данный инструмент. Перспективным направлением считается совмещение сканирующих зондовых микроскопов с другими традиционными и современными методами исследованиями, а также создание принципиально новых приборов. Например, совмещение СЗМ с *оптическими микроскопами* (традиционными и *конфокальными микроскопами*), *электронными микроскопами, спектрометрами* (например, спектрометрами *комбинационного (рамановского) рассеяния и флуоресцентными*), *ультрамикротомами* позволяет получать достоверные экспериментальные данные.

Интересные факты. Манипулятор АСМ и СТМ позволяет при габаритах в несколько сантиметров передвигать иглу с разрешением лучше 0.1 \AA . Если бы промышленный робот обладал подобной точностью перемещений при габаритах около метра, то иглой, зажатой в манипуляторах, он мог бы нарисовать окружность диаметром в несколько нанометров.

Температурный коэффициент линейного расширения большинства материалов около 10^{-6} . При размерах манипулятора порядка нескольких сантиметров, изменение температуры на 0.01 градуса приводит к перемещению иглы вследствие теплового дрейфа на 1 \AA .

Магнитно – силовая микроскопия. Прибор представляет собой АСМ, зонд которого покрыт тонкой магнитной плёнкой.

Для разделения магнитного изображения и изображения рельефа поверхности используют двухпроходную методику.

Магнитный силовой микроскоп способен фиксировать в образце магнитные области размером до 10 нм . Метод позволяет с высоким разрешением исследовать магнитную доменную структуру, проводить сверхплотную запись и считывание информации в магнитной среде, исследовать процессы магнитного перемагничивания и т.д. При совмещении методов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного

магнитного резонанса (ЯМР) с магнитно – силовой микроскопией получают трёхмерные изображения отдельных биологических молекул (магнитно – резонансная силовая микроскопия).

Электросиловая микроскопия. Этот метод использует электрическое взаимодействие между зондом, имеющим проводящее покрытие, и поверхностью образца, представляющей собой тонкий слой полупроводника или диэлектрика на проводящей подложке. В данном случае определяются и изучаются локальные диэлектрические свойства поверхностных слоёв образца (распределение поверхностного потенциала). Разрешение метода составляет ~10 нм.

Ближнеполюсная оптическая микроскопия. Законы оптики устанавливают дифракционный предел – минимальный размер объекта, изображение которого может быть построено оптической системой при использовании излучения с определённой длиной волны. Для оптического диапазона дифракционный предел составляет 200–300 нм. В ближнеполюсной оптической микроскопии используются другие принципы построения изображения объекта, которые позволяют преодолеть специфику дифракции света. В этом методе используют явление прохождения света через отверстия, диаметр которых много меньше длины волны падающего излучения – *субволновые диафрагмы*. Электромагнитное поле в области диафрагмы имеет сложную структуру. На расстоянии $R < 100d$ от неё (d – диаметр диафрагмы) располагается так называемая ближняя зона, в которой электромагнитное поле существует, в основном, в виде мод, локализованных вблизи поверхности диафрагмы. В области расстояний $R > 100d$ располагается дальняя зона, в которой наблюдаются лишь излучательные моды. Если поместить исследуемый объект непосредственно за отверстием в ближней зоне, то вследствие взаимодействия локализованных мод с образцом часть энергии электромагнитного поля переходит в излучательные моды, интенсивность которых может быть зарегистрирована оптической фотосистемой. Таким образом, ближнеполюсное изображение формируется при сканировании исследуемого образца диафрагмой с субволновым отверстием и регистрируется в виде распределения интенсивности оптического излучения, зависящего от положения диафрагмы. При этом достигается пространственное разрешение на уровне 10 нм и выше, что значительно ниже дифракционного предела.

Картина взаимодействий в общем случае достаточно сложна и определяется свойствами зонда, образца и среды (воздух, жидкость), в которой проводится исследование. При измерениях в высоком вакууме точность данных значительно возрастает.

Далее мы расскажем о некоторых дополнительных экспериментальных методах исследования поверхностей. В целях устранения неточностей перевода изложение сути будем вести как на русском языке, так и на английском языке (языке оригинала).

Приложение

Experimental Arrangement of Angle-Resolved (Inverse) Photoelectron Spectroscopy (ARPES) or k -Resolved Inverse Photoemission Spectroscopy (KRIPES).

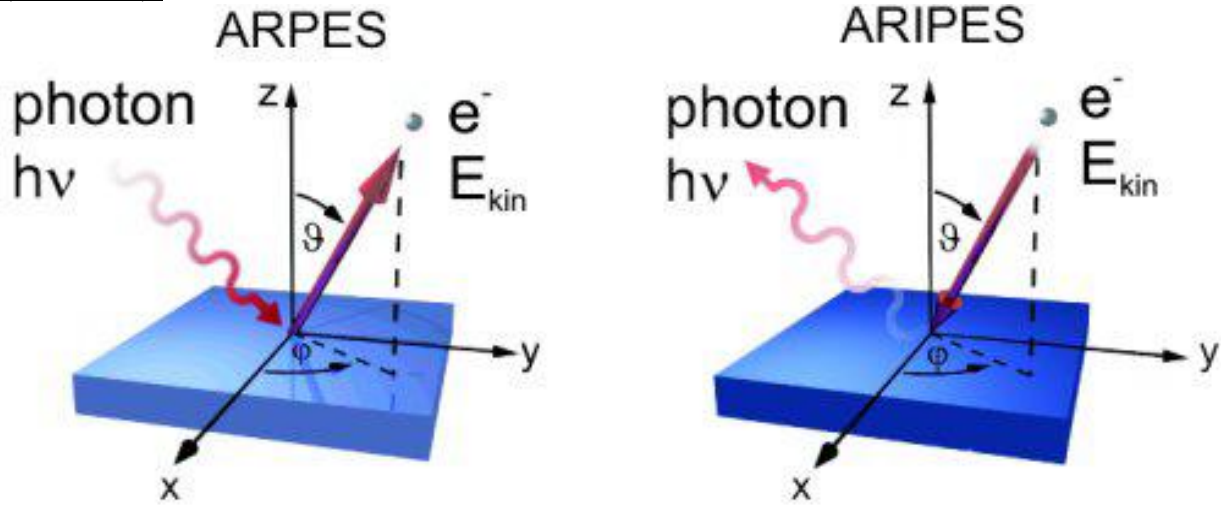


Figure 38: *Schematic illustration of the arrangement of the (inverse) photoemission experiment. ϑ and φ are polar angle and azimuth of the outcoming (incident) electrons, respectively.*

A typical experimental arrangement is shown in Figure 38. Photons of energy $h\nu$ are incident at the surface of a single crystalline material. Photoemitted electrons are detected at a polar angle ϑ and azimuth φ and their kinetic energy distribution is measured. With incident electrons and outcoming light, you have the set-up of an inverse photoemission experiment.

What is actually measured in an inverse photoemission or photoemission experiment is the spectral function $A(E, \vec{k})$, which is the probability of finding the system with an extra electron or hole in a state with energy E and wave vector \vec{k} . The spectral function has peaks corresponding to the quasiparticle energy bands with the form

$$A(E, \vec{k}) \propto \frac{\text{Im}\{\Sigma\}}{(E - E_0(\vec{k}) - \text{Re}\{\Sigma\})^2 + (\text{Im}\{\Sigma\})^2}, \quad (109)$$

where $E_0(\vec{k})$ is the density functional or *Hartree – Fock* band structure and Σ is defined as the self – energy. The real part of the self – energy gives the energy shift of the bands and the imaginary part gives the lifetime broadening. Σ is energy dependent and there is a dispersion relationship between the real and imaginary parts, so that any real shift in energy bands has to be accompanied by lifetime effects. The spectral function generally contains additional structure, for example, satellites and quasiparticle peaks.

The Experimental Methods for Study of Unoccupied States.

An Overview of the Spectroscopies

Optical Spectroscopies

X-ray Absorption Spectroscopy (XAS);
since ~ 1913,
at present there are a lot of modifications,
energies of X-rays are from ~ 800 eV up to 10 000 eV (1989),
extra step in development due to *SR*, *UHV* and *grating monochromators*,
two ways of function: *Transmission Mode* and *Photoyield Mode* for the soft X-ray region (200-2000 eV).

Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy (BIS);

since ~ 1917,

energy is ~ from 100 eV up to ~1500 eV,

step in development due to *UHV*.

Isochromat Mode: one varies the kinetic energy of the incident electrons, and by measuring the intensity of light at one frequency one obtains information on the number and position of states above the *Fermi level*.

Constant initial state mode: one keeps the incident electron energy constant and measures the photon spectrum.

BIS is Oldest Brother as method and Oldest Sister as spectroscopy for *IPS*

Inverse Photoemission Spectroscopy (IPS);

since ~1970,

energy is no more 50 eV, \vec{k} – conservation is important and from angle-resolved experiments one may obtain information relating to the dispersion of the bands. In particular, the unoccupied states in the region between the *Fermi level* E_F and the vacuum level E_V can be investigated.

Appearance Potential Spectroscopies (APS)

In this case electrons of a monochromatic beam fall into unoccupied states with simultaneous excitation of a core electron to another unoccupied state. The transitions are monitored by the radiative or non – radiative decay of the excited states. Clearly the decay can only be monitored when the energy of the incoming beam is high enough to create the core hole, i.e. above a certain *appearance potential* which gives the technique its name. The *APS* transition matrix elements are short ranged so that the spectra in principle carry information on the local *DOS* at the core ionized atom. However the information is complicated by the fact that the spectra involve a self – convolution of the *DOS*, as well as the interaction between the two extra valence electrons and between valence electron and the core hole. Thus although *APS* may have its uses in special cases, it cannot compete seriously with *XAS* and *IPS* in investigations of unoccupied states.

Two – Photon Photoemission Spectroscopies

More greater resolution than in *KRIPES*. In this experiment, electrons are excited from below E_F into the surface state by absorbing the first photon, and are then ionized by the second photon and measured.

The intrinsic width of the first two image states on Ag (001) has been measured by using this method as 21 and 5.5 meV respectively [S.Schuppler, N.Fischer, Th.Fauster, W.Steinmann: To be published].

These extraordinarily precise measurements give energies of -0.57eV for the $n=1$ state and -0.18eV for the $n=2$ image state at $K=0$ on $\text{Cu}(001)$ [K.Giesen, F.Nage, F.J.Himpsel, H.J].

Summary:

IPES is an empty state technique. It is used to study the unoccupied electronic states between the *Fermi level* and *Vacuum level* in solids and their surfaces.

The instrument can be operated in two modes: *isochromat mode* keeping $h\nu$ constant and sweeping the incident energy, is most effective but at the cost of resolution; *constant initial state mode*, measuring photons of varying wavelength but keeping incident energy constant. It is costlier but offers better resolution.

This technique has an upper hand over other empty state techniques as there is no core hole formation, is a single electron process can be angle resolved and works at very low energies.

It can be used to study the spin properties of magnetic samples, angle resolved properties of surfaces and to study the adsorption on surfaces.

Photothermal Deflection Spectroscopy (*PDS*)

The aim of the *PDS* experiment is to determine the absorption coefficient of thin layers of amorphous hydrogenated silicon ($a\text{-Si:H}$) and silicon suboxides ($a\text{-SiO}_x\text{:H}$) in the visible and infrared spectral range.

In amorphous materials the optical and electronic properties are significantly influenced by electronic states which lie close to the band edges or in the middle of the band gap. Therefore it is necessary to obtain detailed information about their density, their energetic position and distribution. The lack of crystal structure, i.e., the disorder in the amorphous solids, leads to a broadening of the band edges which decay exponentially into the band gap. In addition, coordination defects such as silicon dangling bonds produce a significant amount of defect states located approximately in the middle of the optical gap which have a deteriorating effect on transport and luminescence properties.

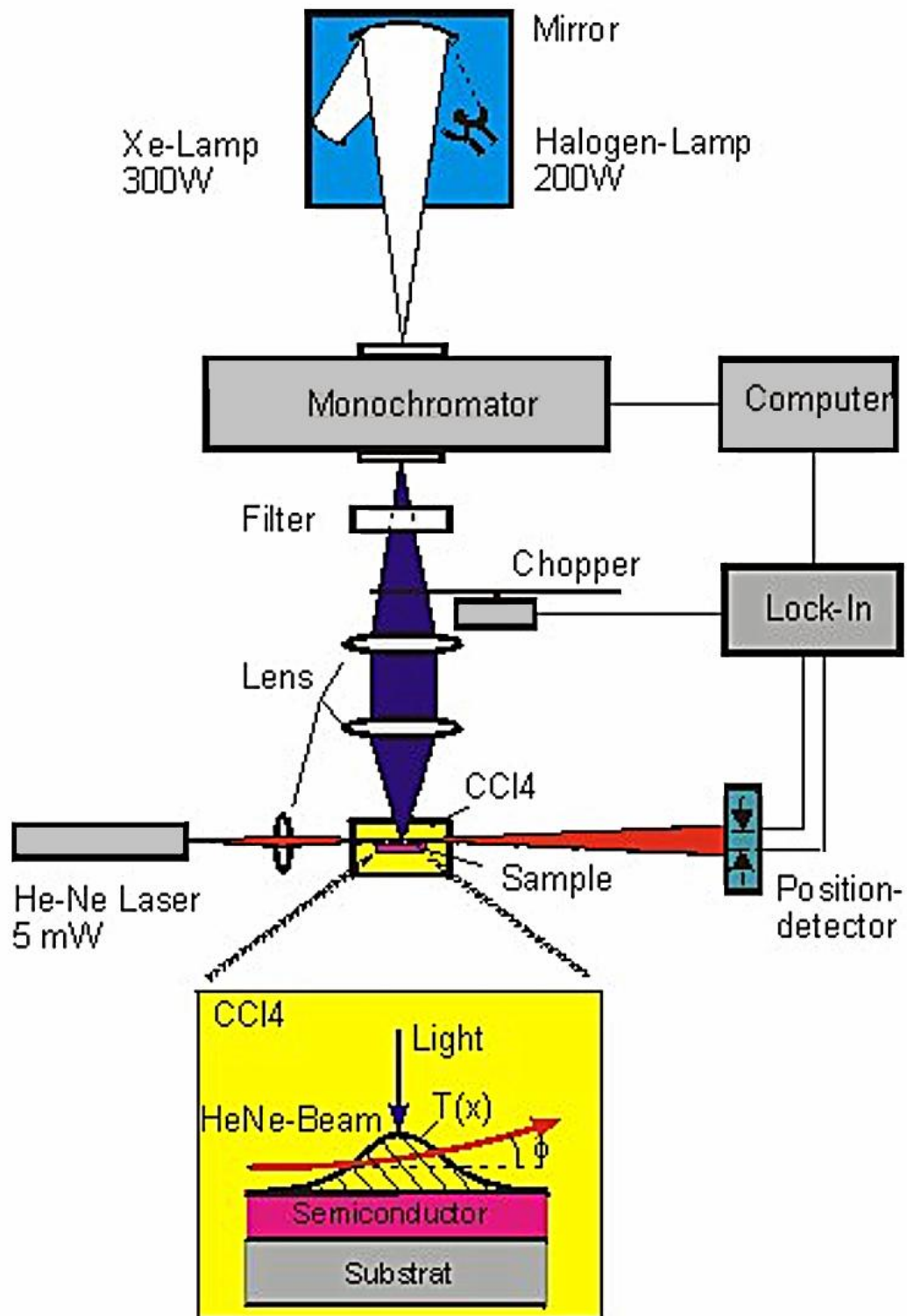


Figure 39

Conventional transmission measurements with the *UV/VIS* spectrometer provide only limited information in spectral regions with weak absorption. Due to the noise background of the lamps used, this direct measurement of transmission is not able to provide precise data about the absorption in the region of the band gap.

PDS is a technique which is very sensitive over several orders of magnitude in regions of weak absorption. With *PDS*, the absorption of the film is transformed into the deviation of a probe beam which can be registered by a position sensitive detector (*PSD*). All optical absorption processes are detected by the energy

dependent thermal heating of the examined layers. The pump light is spectrally resolved by a monochromator and illuminates the sample under normal incidence. The sample itself is situated in a weakly absorbing liquid (e.g., C_6F_{14}) with a strongly temperature dependent temperature *refractive index*. Any heating of the C_6F_{14} due to light absorption in the sample results in a change of its refractive index which leads to a deflection of the probe beam. The deviation angle can be detected by a position detector and a lock-in amplifier and the absorption coefficient a can be calculated as follows:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \cdot \ln(1 - K\Delta\varphi), \quad (110)$$

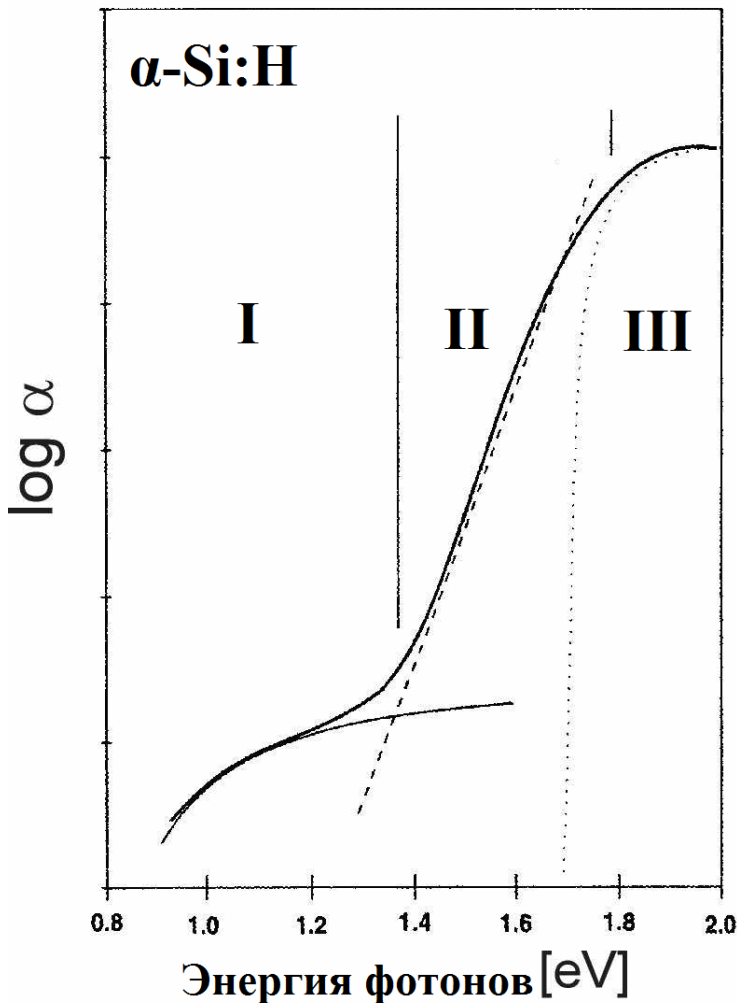
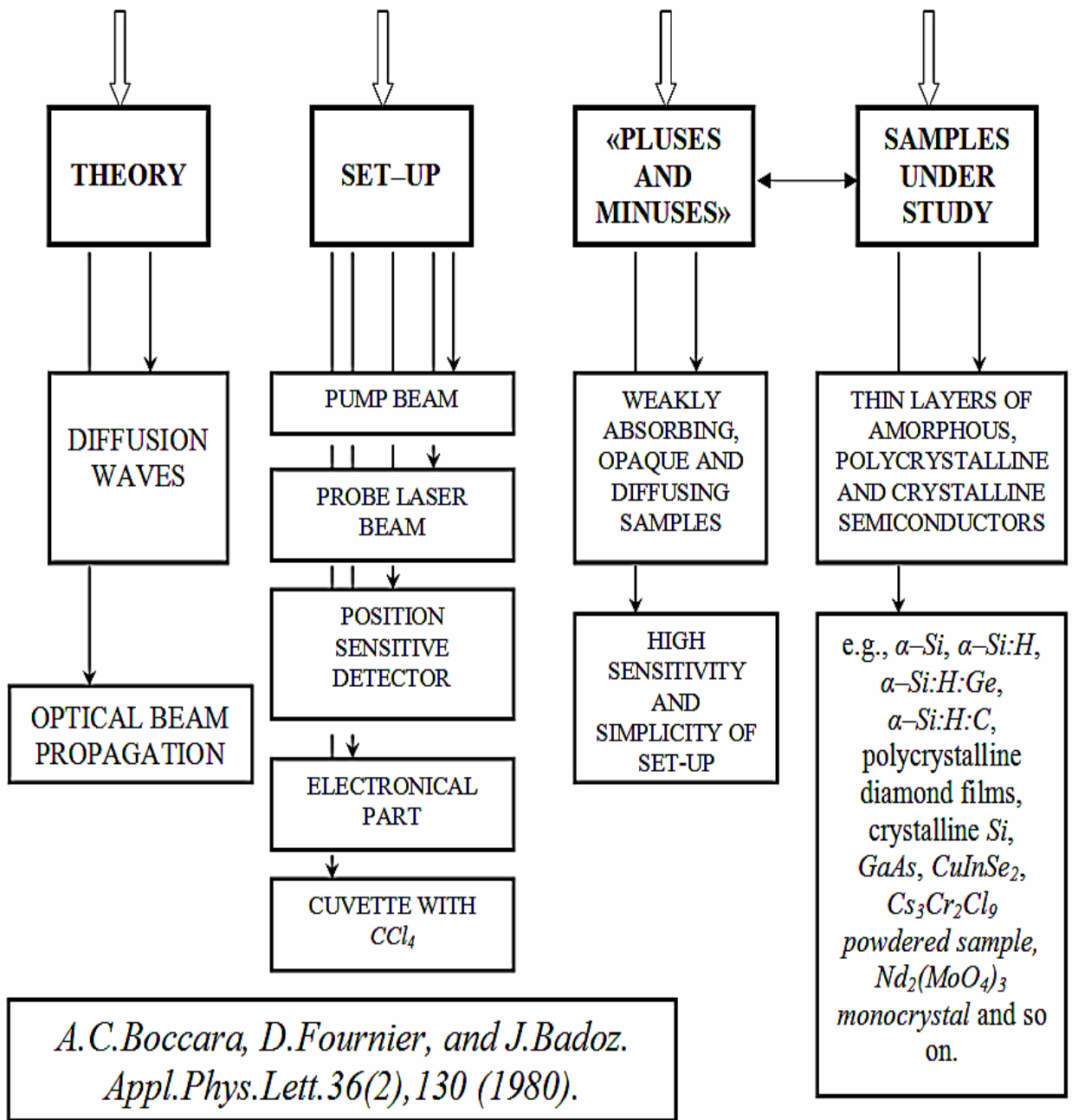


Рисунок 40. Типичный PDS спектр поглощения для α -Si:H. В I области поглощение обусловлено наличием дефектов, во II области поглощение связано с остальными состояниями, III регион показывает переходы между зонами

where d is the sample thickness, $\Delta\varphi$ is the deflection angle and K is a constant depending on the experimental setup. PDS measurements provide relative results which have to be matched with the absolute values from transmission spectroscopy. A schematic view of the setup is shown in fig. 39. Fig.40 displays a typical PDS absorption curve of intrinsic amorphous hydrogenated silicon (α -Si:H) determined by PDS. The absorption in region III is caused by transitions from the valence into the conduction band. In region II an exponential decay towards lower photon energies is detected. This results from transitions between band tail states which are caused by disorder in the amorphous structure. The optical band gap is

defined as the energy that separates extended states from localized states. The absorption of region I is due to transitions from silicon dangling bonds into the valence and conduction band. PDS allows to derive information about defects, disorder and band gaps with unmatched accuracy.

PHOTOTHERMAL DEFLECTION SPECTROSCOPY



ЛИТЕРАТУРА

1. П.Г.Плотников, Л.В.Плотникова. Изучение полупроводников в курсе физики твердого тела. 2015 г.,
<http://books.ifmo.ru/file/pdf/1776.pdf>
2. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твёрдые тела: учебное пособие для вузов / В.Г. Цирельсон. – 3-е изд., испр. – М.:БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 495 с.: ил. – (Учебник для высшей школы).
3. А.И.Шерстюк. Физика твёрдого тела. Письменные лекции. 2001 г.,
<http://window.edu.ru/catalog/pdf2txt/415/25415/8028>
4. Е.Ю.Перлин, Т.А.Вартамян, А.В.Фёдоров. Физика твёрдого тела. Оптика полупроводников, диэлектриков, металлов. 2008 г.
<http://books.ifmo.ru/file/pdf/277.pdf>
5. Е.И.Василевская. Конспект лекций по курсу «Химия поверхности». 2010 г.
www.bsu.by/Cache/pdf/364143.pdf
6. В.П.Плотников. Физика проводников и диэлектриков. Тамбов, ТГТУ, 2004 г.
www.tstu.ru/book/elib/pdf/2004/plotnikov.pdf
7. Л.Д.Ландау, Е.М.Лившиц, Статистическая физика, часть 1, Москва, 1976 г.
8. В.П.Дмитриев. Феноменологическая теория фазовых переходов. 2011 г.
[ins.pnpi.spb.ru>media/fks2011/Dmitriev_lecture.pdf](http://ins.pnpi.spb.ru/media/fks2011/Dmitriev_lecture.pdf)
9. <http://table-mendeleev.ru>
10. <http://www.inorg.chem.msu.ru/pdf/xrd.pdf>
11. Другие Интернет – ресурсы: статьи в Википедии.

Миссия университета – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях быстро меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

КАФЕДРА ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Кафедра химии входила в состав первых 14 кафедр ЛИТМО, сформированных в 1930 году. В 1930–1960 годах кафедра работала в рамках факультета Точной механики; в период деятельности Инженерно-физического факультета (ИФФ) с 1946 года по 1954 год кафедра входила в состав ИФФ. С 1933 года – кафедру возглавлял известный специалист в области оптического стекла профессор В.Г. Воано, позже – известный русский ученый-химик профессор С.А. Щукарев. С 1954 по 1972 год кафедру возглавлял доцент Г.С. Кошурников.

С момента второго рождения инженерно-физического факультета в 1976 г. кафедра химии вошла в его состав. В это время на кафедре стали развиваться, в основном, три научно-технологических направления: создание новых композиционных оптических материалов; разработка химических сенсоров; технология оптического волокна.

В последующие годы сотрудники кафедры, прежде всего, профессора Новиков А.Ф. и Успенская М.В., существенно переработали методику преподавания курса химии, адаптировав ее к активно внедрявшейся тогда в Университете системе дистанционного обучения. В результате, преподавание курса химии в Университете ИТМО вышло на новый более высокий уровень.

В дальнейшем на кафедре под руководством профессора М.В. Успенской активно развивалось научно-техническое направление в области химии и физики сорбирующих полимерных материалов и нанокompозитов. В частности, на основе акриловых супервлагоабсорбентов разработан ряд новых материалов многофункционального назначения: сенсоры, жидкие линзы, раневые повязки, искусственные почвы для сельского хозяйства, огнестойкие конструкционные элементы и др.

В связи с этим в 2011 году данная кафедра (исторически – кафедра химии) позиционировала себя как отдельное структурное подразделение Национального исследовательского университета ИТМО в качестве кафедры “Информационных технологий топливно-энергетического комплекса”.

С переходом отечественных предприятий на международные стандарты продукции, повышением требований к охране окружающей среды и внедрением сложных аналитических автоматизированных систем контроля качества и мониторинга, с 2008 года в рамках направления «Техническая

физика» кафедра проводит подготовку магистров и бакалавров по профилю «Физико-технические аспекты аналитического приборостроения».

Подготовка включает в себя следующие разделы:

- Компьютерные комплексы для автоматизированного контроля физических, химических, механических, термических, реологических и некоторых других свойств нефтяного сырья и продуктов нефтепереработки;
- Встроенные микропроцессорные комплексы для управления технологическими процессами и измерением широкого круга параметров энергетических установок и систем энергоснабжения;
- Физико-математическое моделирование технологических процессов нефтепереработки и топливно-энергетического комплекса;
- Информационно-аналитические системы и комплексы различного профиля, адаптированные под специфические условия работы на предприятиях ТЭК.

Уникальная программа обучения сочетает фундаментальную подготовку в области информационных систем, физической оптики, молекулярной спектроскопии, аналитической и физической химии, компьютерной метрологии, общехимической технологии и автоматики.

В рамках специальных дисциплин изучаются приборы и методы контроля качества продукции и принципы построения автоматизированных анализаторных систем для предприятий ТЭК, нефтяной и химической промышленности.

Такие системы как основа информационных технологий контроля качества и мониторинга безопасности могут успешно применяться практически на всех предприятиях и лабораториях химического и нефтехимического профиля, а также в металлургической, пищевой и фармацевтической промышленности.

Выпускники кафедры имеют широкие перспективы трудоустройства в современных крупных компаниях ТЭК, таких как Роснефть, ПТК, Газпром, Киришинефтеоргсинтез, Лукойл, ТНК-ВР, а также на предприятиях и лабораториях пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Практика эксплуатации предприятий ТЭК подтверждает необходимость создания и применения эффективных систем контроля за безопасностью и систем экологического мониторинга.

В связи с этим с 2011 года были разработаны и открыты бакалаврская и магистерская программы по направлению подготовки 241000 " Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии ". Основной целью образовательной магистерской программы "Информационные ресурсосберегающие технологии и экологические аспекты на предприятиях ТЭК" является подготовка высококвалифицированных специалистов, соответствующих современным требованиям к выпускникам вуза, с учетом потребностей рынка труда Санкт-Петербурга и регионов России. Будущие магистры будут способны для

описания различных физических и физико-химических процессов, для контроля качества продукции нефтепереработки, работать на современном оборудовании в научных, научно-производственных и производственных лабораториях по исследованию выпускаемой продукции и т.д.

Основными направлениями научной деятельности в рамках магистерской программы являются:

- Создание приборов и датчиков физических величин и физико-химических параметров углеводородного сырья и продуктов (в том числе на основе нанотехнологий);
- Разработка приборов для измерения параметров качества нефтепродуктов и пищевых продуктов на основе компьютерных технологий;
- Создание эффективных информационных систем контроля качества продукции и коммерческого учета на предприятиях ТЭК на основе приборов и устройств различного назначения;
- Создание эффективных информационных систем мониторинга безопасности эксплуатации объектов ТЭК.

Подготовка магистров ведется с участием ряда промышленных предприятий, научно-производственных объединений, научно-исследовательских институтов и вузов Санкт-Петербурга, что дает возможность получить отличные знания и неоценимый опыт в различных сферах деятельности: производственной, научно-исследовательской, административной и т.д.

Биотехнология и биоинженерия являются приоритетными направлениями современной науки и промышленного производства. Продукты биотехнологии и биоинженерии востребованы в медицине, фармации, биологии, и других высокотехнологичных отраслях народного хозяйства. Разработка новых источников энергии, создание биосовместимых материалов и синтез биологически активных веществ – главные составляющие этих двух наук и отраслей производства. В частности, интенсивно развиваются производство и применение ферментов в переработке различных видов сырья и в получении биопрепаратов. Ферментные технологии имеют преимущества с экономической, технологической и экологической точек зрения, поэтому годовой оборот ферментных препаратов составляет десятки миллионов долларов США и он непрерывно растёт. По объёму производства ферментные препараты занимают третье место после аминокислот и антибиотиков. Ферментативные процессы, применяемые в технологиях, аналогичны природным, но они более безопасны и для здоровья человека и для окружающей среды.

Развитие этих отраслей сдерживается недостатком специалистов высшего уровня, подготовленных в области информационного обеспечения и средств измерения живых систем и биологических структур.

Для решения проблемы подготовки магистров на стыке информационных технологий, биологии и инженерии объединены усилия двух кафедр: Кафедра химии и молекулярной биологии ИХиБТ и кафедра

ИТТЭК, имеющих опыт подготовки специалистов бакалавров и магистров в информационных технологиях и биотехнологии.

В учебный план предлагаемой программы включены, наряду с общеобразовательными, дисциплины по информационной, биологической, химической, технологической подготовке и ряду других отраслей знаний, необходимых в подготовке специалистов заявленного уровня.

В настоящее время на каф. ИТТЭК под руководством проф. Успенской М.В., ведутся работы по направлениям, связанных с созданием материалов для фармакологии и регенеративной медицины, предметов санитарно-гигиенического назначения, а также биосовместимых и биodeградируемых материалов.

Также на кафедре под руководством проф. Неелова И.М. активно развивается моделирование полимеров и биополимеров, начиная от структуры веществ и физико-химических процессов, протекающих в живых организмах до физико-механических и эксплуатационных характеристик материалов и биосистем.

Профессорско-преподавательский состав на кафедре насчитывает 18 человек, из них 6 профессоров и докторов наук.

В настоящее время на базе кафедр НИУ ИТМО создан Международный научно-исследовательский институт биоинженерии, возглавляемый проф. М.В. Успенской, что значительно расширяет экспериментальную базу и научный потенциал кафедр и способствует повышению уровня подготовки кадров высшей категории.

В настоящее время на кафедре трудятся 18 преподавателей, шестеро из них являются докторами наук, профессорами, признанными на международном уровне, членами ученых советов в России и за рубежом.

Плотников Петр Геннадьевич
Плотникова Людмила Валерьевна

Актуальные темы физики твёрдого тела

Учебное пособие

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49