ГЛАВА 3. ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

3.1. Строение атомов и межатомные взаимодействия

3.1.1. Классификация конденсированных систем

Конденсированные системы – твердые тела и жидкости вдали от критической точки – характеризуются сжимаемостью в миллион раз меньшей, чем сжимаемость газов. Это объясняется тем, что конденсированные системы в отличие от газов построены на взаимных контактах образующих их частиц, т. е. расстояния между частицами равны их диаметрам. В газах при атмосферном давлении среднее расстояние между частицами в десять раз больше. Принципиально различен характер теплового движения частиц, которое в конденсированных системах является колебательным, а в газах – поступательным. Лишь в редких случаях частицы конденсированной системы совершают трансляционные перескоки в соседние вакантные узлы или в свободные междоузлия. Колебательное движение частиц квантуется, что предопределяет возникновение в твердых телах интересных квантовых явлений, проявляющихся главным образом при низких температурах.

Конденсированные системы имеют определенную плотность ρ и при заданном количестве вещества занимают определенный объем V, в пределах которого удерживаются внутренними силами сцепления частиц без участия внешних сил, тогда как газы стремятся занять весь предоставленный объем. Сказанное выше о константах конденсированных систем (вязкости, плотности и т. д.) относится к обычным давлениям, а при высоких и сверхвысоких давлениях в тысячи и миллионы атмосфер, сопоставимых с противодействующим внутренним давлением, создаваемым силами отталкивания, можно наблюдать сжатие твердых тел с относительным уменьшением объема $\Delta V/V \sim 20$–30%. При этом происходит переход вещества в металлическое, а затем в плазменное состояние, при котором твердое тело как таковое перестает существовать.

В порядке возрастания степени организации атомно-молекулярной структуры можно выделить *пять типов конденсированных систем*: жидкости, стекла, аморфные тела, жидкие кристаллы и кристаллы.

Жидкости – равновесные, изотропные, структурно-неупорядоченные системы, обладающие текучестью φ (φ = 1/η, где η – вязкость), т.е. способностью легко изменять свою форму. Для идеальной жидкости модуль сдвига *G* равен нулю.

Стекла – квазиравновесные, изотропные, структурно-неупорядоченные системы, обладающие механическими свойствами твердых тел. Для них, в частности, модуль сдвига не равен нулю, поэтому стекла обладают упругостью формы, и в них могут распространяться продольные и поперечные упругие волны, а в жидкостях, как и в газах, только продольные.

Аморфные тела – сильно неравновесные, изотропные, структурно-неупорядоченные системы, получаемые при экстремальных условиях. О степени неравновесности можно судить по взрывчатости аморфной сурьмы, самопроизвольному растрескиванию стеклянных «батавских слезок» и так далее.

Жидкие кристаллы – равновесные, анизотропные, частично структурно-упорядоченные системы, обладающие большой текучестью.

Кристаллы – равновесные, анизотропные, структурно строго упорядоченные системы.

3.1.2. Электронное строение атомов и периодическая система

Современная теория строения атомов основана на законах, описывающих движение электронов и других частиц, обладающих весьма малой массой. В основе этой теории лежит представление о *двойственной природе микрообъектов*, которые обладают одновременно корпускулярными и волновыми свойствами.

Впервые такая двойственная природа была установлена для света. В явлениях интерференции и дифракции он ведет себя как волны с частотой ν. В фотоэффекте и эффекте Комптона проявляются

корпускулярные свойства света, причем эти корпускулы имеют энергию $E = h\nu$ и импульсы $p = h/\lambda$. Такие частицы получили название *фотонов*.

Де Бройль высказал гипотезу, что двойственная корпускулярно-волновая природа, присущая квантам света, имеет универсальное значение и свойственна всем микрочастицам: электронам, протонам, нейтронам, атомам и др. Движение любой материальной частицы можно рассматривать как волновой процесс, при этом справедливо соотношение

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m\upsilon}.$$

Предположение де Бройля было блестяще подтверждено экспериментально. Дифракция электронов и нейтронов позволила создать новые методы изучения структуры вещества – электронографию и нейтронографию.

Исследования де Бройля положили начало созданию механики, описывающей движение микрочастиц, – квантовой механики. Законы движения микрочастиц в квантовой механике выражаются уравнением Шредингера. В отличие от теории Бора современная квантовая механика не является искусственным соединением классических представлений с правилами квантования; это стройная теория, основанная на системе понятий, не содержащих противоречий. Все результаты, полученные квантовой механикой для атома водорода, находятся в полном соответствии с экспериментом.

Обычная форма *стационарного уравнения Шредингера*, в котором потенциальная энергия U не зависит от времени t, имеет вид:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)\psi = 0. \qquad (3.1)$$

Оно не выводится из более общих законов, а является следствием эмпирического выбора уравнения для стоячей волны в качестве модели для описания поведения электрона в атоме и включения в это уравнение гипотезы де Бройля. Точные решения этого уравнения могут быть получены только для атома водорода или ионов, содержащих всего один электрон (например, He^+, Li^{2+}, Be^{3+} и т.д.), т.е. в том случае, когда не нужно учитывать межэлектронное взаимодействие.

Функция ψ, входящая в уравнение Шредингера, называется *волновой функцией*. Она не имеет непосредственного физического смысла. Определенный физический смысл имеет только квадрат волновой функции, произведение которого на элемент объема dV равно вероятности нахождения электрона (или другой микрочастицы) в этом элементе объема. Величину квадрата волновой функции называют *плотностью вероятности*.

Волновая функция ψ может быть комплексной, в этом случае плотность вероятности определяется произведением $\psi\psi^*$, где ψ^* – комплексно-сопряженная величина. Величина $\sqrt{\psi\psi^*}$ называется *модулем волновой функции* и обозначается $|\psi|$. Таким образом, вероятность нахождения частицы в объеме $\mathrm{d}V$ в общем случае равна $|\psi|^2 \cdot \mathrm{d}V$.

Для того чтобы решение уравнения Шредингера имело физический смысл, на волновую функцию необходимо наложить следующие условия: она должна быть конечной, непрерывной и однозначной, а также обращаться в ноль там, где частица не может находиться (например, в бесконечности). Кроме того, волновая функция должна иметь непрерывной первую производную и, наконец, должно соблюдаться условие нормировки

$$\int \psi\psi^* \mathrm{d}V = 1 .$$

Последнее условие означает, что во всем рассматриваемом объеме вероятность нахождения частицы равна единице.

Уравнение Шредингера имеет решения, удовлетворяющие перечисленным выше требованиям лишь при некоторых значениях энергии E, которые называются *собственными значениями энергии*, а волновые функции, являющиеся решениями уравнения, называются *собственными функциями*. Каждое из этих решений описывает квантовое состояние, определяемое набором трех квантовых чисел: n, l и m_l.

Решение уравнения Шредингера для атома водорода приводит к следующим основным результатам.

1. Электрон в атоме водорода обладает дискретным энергетическим спектром. Собственные значения энергии определяются формулой (как и в теории Бора)

$$E = -\frac{2\pi^2 e^4 m}{\mathrm{h}^2}\frac{1}{n^2},$$

где n = 1, 2, 3 называется *главным квантовым числом*.

2. Орбитальный момент количества движения электрона M_l может принимать только дискретный ряд значений, пропорциональных $\mathrm{h}/2\pi$ и удовлетворяющих условию:

$$M_l = \frac{\mathrm{h}}{2\pi}\sqrt{l(l+1)},$$

где l = 0, 1, 2…(n – 1) и называется *орбитальным квантовым числом*, которое принимает всего n целочисленных значений.

3. Орбитальный момент количества движения M_l может ориентироваться относительно избранного направления (например, в направлении вектора напряженности приложенного внешнего магнитного поля) лишь так, что проекция M_l на это направление равна целому значению $\mathrm{h}/2\pi$:

$$M_{l_n} = m_l \frac{\mathrm{h}}{2\pi}$$

где $m_l = -l, (-l+1),\ldots 0,\ldots, (l-1)$, l является целым числом, имеет всего $2l+1$ значений и называется *магнитным квантовым числом*.

Таким образом, из решения уравнения Шредингера для атома водорода следует, что состояние электрона в нем определяется тремя квантовыми числами n, l и m_l. Эти состояния описываются собственными волновыми функциями ψ_{nlm_l}. Полное число состояний равно при данном n

$$z = \sum_{0}^{l=n-1}(2l+1) = n^2 .$$

Состояния электрона при l = 0 называются *s*-состояниями, l = 1 – *p*-состояниями; l = 2 – *d*-состояниями; l = 3 – *f*-состояниями; l = 4 – *g*-состояниями и т.д. Перед каждым *s*, *p*, *d*,…- состояниями обычно пишется величина главного квантового числа n. Все сказанное выше можно наглядно представить в виде схемы квантовых ячеек водородного атома (рис. 3.1).

Методы представления плотности электронного облака. В полном соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга

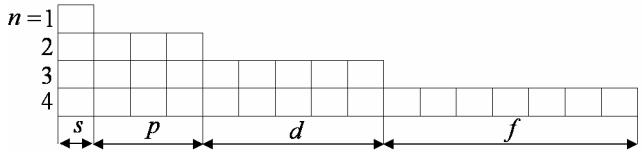


Рис. 3.1. Схема квантовых ячеек водородного атома

решение уравнения Шредингера не дает возможности установить точную траекторию движения электрона в атоме водорода, но позволяет определить вероятность его нахождения в элементе объема dV реального пространства.

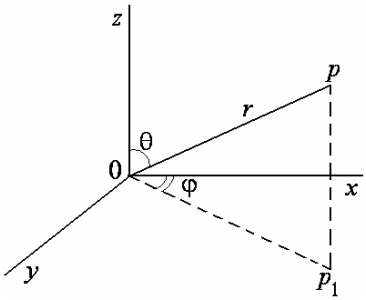


Рис. 3.2. Сферическая система координат

Как было показано выше, такая вероятность определяется произведением $\psi\psi^{*}\mathrm{d}V$. Если воспользоваться сферическими координатами (рис. 3.2), в которых положение точки описывается с помощью радиуса r и двух углов ϑ и φ, то в этом случае волновая функция может быть разложена на произведение трех функций $R(r)$, $\theta(\vartheta)$, и $\Phi(\varphi)$, каждая из которых зависит только от r, ϑ и φ соответственно и определяется только соответственно квантовыми числами n, l и m_l. Тогда

$$\psi\psi^{*}\mathrm{d}V = (R(r)R^{*}(r))\cdot(\theta(\vartheta)\theta^{*}(\vartheta))\cdot(\Phi(\varphi)\Phi^{*}(\varphi))\mathrm{d}V\ .$$

С учетом условия нормировки можно считать, что электрон при своем движении вокруг ядра как бы создает электронное облако. Электронная плотность этого облака в каждой точке пространства может быть выражена как произведение трех величин, одна из которых отвечает расстоянию r от ядра, тогда как две других отвечают только углам ϑ и φ. Радиальный фактор электронной плотности можно наглядно изобразить в виде графика зависимости величины $R(r)R^{*}(r)$ от r. Два угловых фактора можно каждый в отдельности представить в виде так называемых полярных диаграмм: $\theta(\vartheta)\theta^{*}(\vartheta)$ от ϑ и $\Phi(\varphi)\Phi^{*}(\varphi)$ от φ. Комбинация этих двух последних двухмерных диаграмм в одну трехмерную полярную диаграмму позво-

ляет наглядно представить «форму» электронного облака того или иного электронного состояния в атоме водорода. Истинное же значение электронной плотности ρ в любой точке пространства вокруг ядра можно получить путем перемножения величины углового фактора, взятого из трехмерной полярной диаграммы, на величину радиального фактора.

На основании сказанного рассмотрим конкретно некоторые электронные состояния в атоме водорода:

В случае *s*-состояния орбитальное квантовое число $l = 0$ и для любого значения главного квантового числа угловая составляющая волновой функции $A(\vartheta,\varphi) = \theta(\vartheta)\Phi(\varphi) = 1/2\sqrt{\pi}$ не зависит от направления и обладает сферической симметрией. В связи с этим и вся ψ-функция в целом зависит только от одного аргумента *r*. Аналитически решения уравнения Шредингера для *s*-состояния при $n = 1, 2$ и 3 имеют вид

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{\frac{-r}{a}},$$

где $a = 0{,}0529$ нм – радиус первой боровской орбиты;

$$\psi_{2s} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi a^3}} e^{\frac{-r}{2a}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right),$$

$$\psi_{3s} = \frac{1}{3\sqrt{3\pi a^3}} e^{\frac{-r}{3a}} \left(1 - \frac{2r}{3a} + \frac{2r^2}{27a^2}\right).$$

Истинная, электронная плотность ρ в данном случае определяется возведением в квадрат значений ψ-функции. На рис. 3.3 показаны графики зависимости ψ_{1s} от *r*, а также подобный график для $\rho_{1s} = |\varphi_{1s}|^2$.

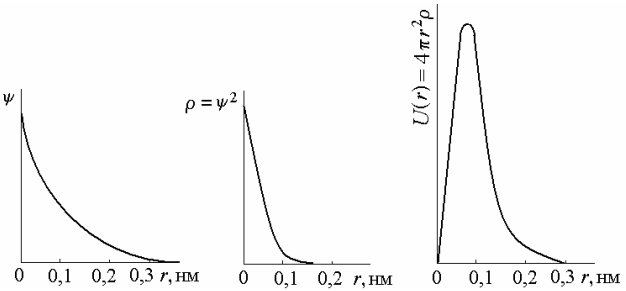


Рис. 3.3. Радиальная электронная плотность 1*s*-состояния

Представляет также особый интерес построение графика зависимости от расстояния r так называемой радиальной электронной плотности $U(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$, т.е. электронной плотности, отнесенной к единице ширины шарового слоя, находящегося на расстоянии r от центра атома. Этот график дает представление о том, какая часть электронного заряда находится на определенных расстояниях от ядра. На рис. 3.3 также представлен такой график.

Из условия $\mathrm{d}U(r)/\mathrm{d}r = 0$ можно легко определить, что максимум радиальной электронной плотности на последнем графике находится для 1*s*-состояния на расстоянии первой боровской орбиты a = 0,0529 нм, что полностью согласуется со старыми боровскими представлениями.

Графики описанных выше зависимостей для 2*s*- и 3*s*-состояний показаны на рис. 3.4.

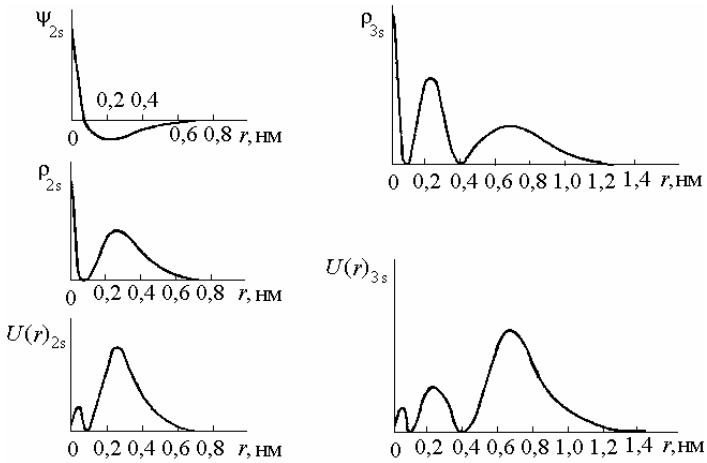


Рис. 3.4. Радиальная электронная плотность 2*s*- и 3*s*-состояний

Крайние справа максимумы на графиках *U(r)* для 2*s*- и 3*s*-состояний находятся примерно на тех же расстояниях, что и предсказывалось ранее для второй и третьей боровских орбит.

Из графиков, приведенных на рис. 3.3 и 3.4 видно, что в 1*s*-состоянии электронная плотность ρ обращается в ноль только в бесконечности, тогда как в 2*s*- и 3*s*-состояниях нулевые значения

электронной плотности ρ, кроме бесконечного расстояния, имеют место и при расстояниях примерно в 0,1 и 0,4 нм. Такие расстояния, кроме бесконечности, на которых электронная плотность обращается в ноль, называются сферическими узловыми поверхностями или просто *сферическими узлами*. Число их зависит от n и для s-состояний равно $(n - 1)$.

Конечно, в действительности один электрон не может создавать несколько «электронных облаков», разделенных сферическими узловыми поверхностями, через которые ему запрещено переходить, так как иначе в них не получится нулевой электронной плотности. Сферические узлы получаются при решении уравнения Шредингера, которое не учитывает наличие у электрона собственного момента количества движения $P_s = (\sqrt{3}/2)(\mathrm{h}/2\pi)$, так называемого *спина*. Проекция спина на избранное направление (например, слабого магнитного поля) может иметь лишь два значения, $P_{s_H} = m_s \mathrm{h}/2\pi$, где $m_s = \pm 1/2$ – *спиновое квантовое число*. Учет четвертого квантового числа, проведенный Дираком, позволил получить точное решение уравнения Шредингера в случае атома водорода, которое для сферических узлов приводило не к нулевым, а к очень малым значениям электронной плотности.

В случае p-состояния радиальный фактор электронной плотности имеет $(n - 2)$ сферических узлов и один узел в центре атома (рис. 3.5); угловой фактор зависит от углов ϑ и φ и не обладает сферической симметрией.

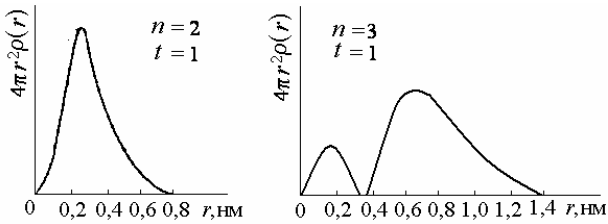


Рис. 3.5. Радиальная электронная плотность 2p- и 3p-состояний

Рассмотрим трехмерные полярные диаграммы для свободного атома, когда вектор орбитального момента количества движения вращается вокруг вектора напряженности слабого магнитного по-

ля, и его проекция на направление магнитного поля, как было сказано выше, принимает дискретные значения $m_l \mathrm{h}/2\pi$. Такое направление принимается за ось *z* реального пространства. Это вращение является причиной появления осевой симметрии электронного облака (рис. 3.6) для трех значений $m_l = -1; 0; 1$.

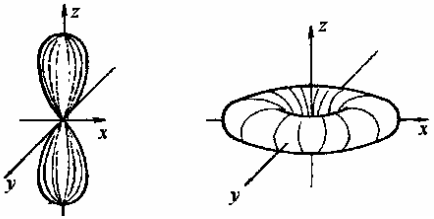


Рис. 3.6. Форма электронного облака *p*-состояний атома водорода

Для двух других координатных осей *x* и *y* реальный физический смысл приобретается только тогда, когда атом подвергается действию одного или более дополнительных полей, как, например, при пребывании его в молекуле или кристалле. Угловые части волновой функции, как правило, комплексные:

$$A_{l,m}(\vartheta,\varphi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \left[\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|!}{l+|m|!}\right]^{1/2} \left[P_l^{|m|}\cos\vartheta\right] e^{im\varphi},$$

где $P_l^{|m|}(x)$ – присоединенный полином Лежандра. Например**:**

$$A_{10} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\cos\vartheta,$$

$$A_{1\pm1} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}}\sin\vartheta e^{\pm i\varphi},$$

$$A_{2\pm1} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}\sin 2\vartheta e^{\pm i\varphi}.$$

Но так как решением уравнения Шредингера являются не только функции ψ_{nlm}, но и их линейные комбинации, то из соображений наглядности переходят к действительным функциям, например**:**

$$\sqrt{1/2}(A_{11} + A_{1-1}) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\sin\vartheta\cos\varphi,$$

т.е. здесь угловая часть является действительной. Тогда угловая составляющая волновой функции для *p*-состояний будет равна**:**

при $m_l = 0$ $\quad A(\vartheta, \varphi) = 1/2\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\vartheta$;

при $m_l = 1$ $\quad A(\vartheta, \varphi) = 1/2\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\vartheta\cos\varphi$;

при $m_l = -1$ $\quad A(\vartheta, \varphi) = 1/2\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\vartheta\sin\varphi$.

Угловой же фактор электронной плотности в трехмерных полярных диаграммах будет при $m_l = 0$ ориентирован вдоль оси *z*, при $m_l = +1$ – вдоль оси *x* и при $m_l = -1$ – вдоль оси *y* (рис. 3.7).

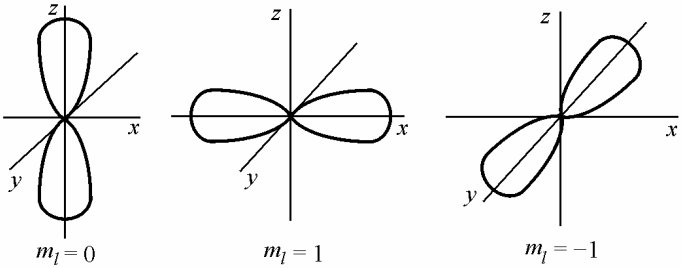


Рис. 3.7. Угловое распределение электронной плотности *p*-состояния

Если теперь попытаться представить форму электронного облака атома водорода для какого-либо значения m_l *p*-состояния, то, как уже упоминалось выше, истинная плотность электронного облака получается умножением углового фактора на радиальный. При отсутствии сферических узлов (для 2*p*-состояния) форма атома может рассматриваться сходной с изображенной на рис. 3.7 (т.е. вытянута вдоль одного из кристаллографических направлений) при условии замены резкой ограничивающей поверхности размытым электронным облаком, плотность которого постепенно спадает при удалении от центра атома. Наличие сферических узлов (при $n > 2$) в большей степени относится к внутренней части атома. Поэтому полярные диаграммы все же дают общее представление о форме атома в конкретном его состоянии.

Необходимо отметить, что наложение друг на друга фигур полярных диаграмм для всех значений m_l данного состояния (например, как на рис. 3.7) делает такое электронное облако сферически симметричным.

При $l = 2$ (*d*-состояние), $l = 3$ (*f*-состояние) и т. д. угловые факторы электронной плотности имеют еще более сложный вид, но общие особенности, отмеченные для *p*-состояния, в целом сохраняются.

Электронное строение сложных атомов. Когда в оболочке атома появляется больше одного электрона, точное решение уравнения Шредингера невозможно, так как невозможен учет взаимодействия электронов оболочки между собой. В этом случае применяют приближенные методы решения, такие, как вариационный, статистический, самосогласованного поля и др. Не рассматривая их подробно, отметим, что они позволяют определить энергетические уровни, на которых могут размещаться электроны сложного атома. Главный вывод, который можно сделать на основании этих приближенных решений, заключается в том, что электронная оболочка многоэлектронного атома состоит из слоев, подобных энергетическим слоям атома водорода (см. рис. 3.1).

При $n = 1$ образуется *K*-слой, при $n = 2$ образуется *L*-слой, при $n = 3$ образуется *M*-слой, при $n = 4$ образуется *N*-слой и т.д.

В каждой энергетической ячейке согласно принципу запрета Паули может разместиться только 2 электрона с противоположно направленными спинами. Отсюда следует, что в каждом слое может разместиться $2n^2$ электронов. Внутри каждого слоя электроны размещены по оболочкам (состояниям), которые различаются орбитальным квантовым числом l. При $l = 0$ электроны находятся в *s*-состоянии, $l = 1$ – в *p*-состоянии, $l = 2$ – *d*-состоянии, $l = 3$ – *f*-состоянии и т.д. В каждом состоянии может разместиться $2(2l+1)$ электронов.

Приближенные решения уравнения Шредингера для сложных атомов показывают, что энергия электронов в многоэлектронных атомах определяется значениями двух квантовых чисел n и l. При этом энергия возрастает как с увеличением главного квантового числа n, так и с увеличением орбитального квантового числа l. За-

висимость энергии от l становится тем более заметной, чем больше электронов содержит атом, что приводит к перекрытию энергетических уровней (n–1)d- или (n–2)f-состояний с уровнями ns-состояний при достижении главным квантовым числом величины 4 и более. Это обстоятельство определяет особенности электронного строения переходных металлов, лантаноидов и актиноидов.

Слоистое строение многоэлектронных атомов может быть также показано чисто экспериментальным путем. Сначала остановимся на изменении потенциалов ионизации всех возможных порядков первых семи элементов периодической системы элементов Д.И. Менделеева (табл. 3.1). Как известно, потенциал ионизации n-го порядка равен работе отрыва электрона от атома, у которого был удален (n–1)-й электрон. Примем потенциал ионизации водорода, равный 13,565 эВ (1 эВ = $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Дж), за единицу.

Выше уже говорилось, что этот потенциал ионизации равен наинизшей энергии атома водорода (в 1s-состоянии). Первый потенциал ионизации гелия $J_{1\mathrm{He}}$ почти вдвое больше $J_{1\mathrm{H}}$, что можно объяснить увеличением в два раза заряда ядра и некоторой экранировкой ядра вторым 1s-электроном гелия. Экранирующие эффекты, которые несколько (но незначительно) изменяют потенциалы ионизации, можно заметить и во многих других случаях.

При переходе к Li его первый потенциал ионизации резко падает по сравнению с $J_{1\mathrm{He}}$. Это связано с тем, что в случае Li отрывается внешний электрон с энергетически более высокой орбиты 2s, и поэтому он слабее связан с ядром (уменьшение J_1 в 4,5 раза). Второй же потенциал ионизации Li резко возрастает (в 14 раз) по сравнению с его первым потенциалом. Это связано с переходом от электронного состояния с n = 2 к n = 1. Такие резкие переходы в таблице всюду отмечены жирными линиями.

Табл. 3.1 также наглядно демонстрирует, что при одном и том же главном квантовом числе (n = 2) переход от s- к p-состоянию, т.е. при изменении орбитального квантового числа l, приводит к некоторому непропорциональному остаточным зарядам ионов уменьшению потенциалов ионизации ($J_{2B} : J_{2A} \approx 3:1$, а не 2:1). Последнее означает, что энергетический уровень 2p располагается выше уровня 2s при

одном и том же n. Такие непропорциональные скачки в таблице отмечены штриховыми линиями.

Из табл. 3.1 также следует, что для одного и того же состояния элемента с учетом небольшого влияния экранировки отношение потенциалов ионизации разных порядков равно отношению номеров этих порядков (например, $J_{4C} : J_{3C} \approx 4 : 3$). В заключение отметим, что самые последние потенциалы ионизации относятся друг к другу как квадраты целых чисел, что полностью отвечает теории водородоподобных атомов с различными зарядами ядер и с одним электроном в оболочке.

Таблица 3.1

Потенциал ионизации (эВ) первых элементов системы Д. И. Менделеева

Элемент	Z	Электронное строение	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6	J_7
H	1	$1s$	1,0						
He	2	$1s^2$	1,8	4,0					
Li	3	$1s^2 2s$	0,4	5,6	9,0				
Be	4	$1s^2 2s^2$	0,7	1,34	11,3	16,0			
B	5	$1s^2 2s^2 2p$	0,61	1,65	2,8	19,3	25,0		
C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$	0,83	1,79	8,52	4,74	29,0	36,0	
N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$	1,07	2,18	3,49	5,43	7,2	40,5	49,0

В качестве другого примера экспериментального доказательства существования групп дискретных энергетических уровней электронов в сложных атомах можно привести рентгеновские спектры поглощения. На рис. 3.8 приведен типичный график зависимости коэффициента поглощения рентгеновских лучей μ от длины волны λ.

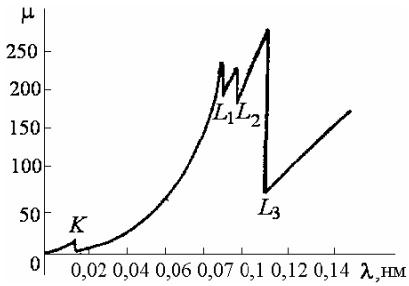


Рис. 3.8. Зависимость коэффициента поглощения рентгеновских лучей от длины волны в сложных атомах

Увеличение энергии излучения (с уменьшением длины волны) сначала приводит к плавному уменьшению μ (согласно зависимости $\mu \approx \lambda^n$), но при достижении пороговой энергии, достаточной для удаления электрона с *L*- или *K*-оболочек, коэффициент μ резко возрастает.

Экспериментальным подтверждением слоистого строения электронной оболочки сложного атома является и группирование в серии рентгеновских атомных спектров испускания – так называемого характеристического рентгеновского излучения. Не вдаваясь в подробности тонкой структуры этих спектров, не касаясь так называемых правил отбора, определяющих возможные переходы между электронными слоями, упрощенно можно представить себе появление этих серий в виде схемы, представленной на рис. 3.9.

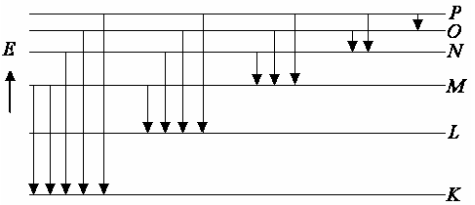


Рис. 3.9. Серии рентгеновских атомных спектров испускания

Как уже отмечалось, энергия квантового состояния многоэлектронного атома не только определяется главным квантовым числом *n*, но также зависит и от значения орбитального квантового числа *l*. По мере заполнения электронных оболочек при увеличении атомных номеров элементов расщепление уровней с одним и тем же значением *n* достигает в итоге величины, достаточной для перекрывания уровней, относящихся к различным значениям *l*. Это обстоятельство создает некоторые особенности в заполнении, энергетических ячеек у много электронных атомов. На основании обобщения экспериментальных данных можно сформулировать определенные правила. В.М. Клечковский предложил пользоваться так называемым правилом *последовательного заполнения* (*n* + l)-групп (рис. 3.10): «с увеличением атомного номера элемента заполнение квантовых уровней электронами происходит последовательно от групп уровней, с меньшим значением *n* + l к группам

уровней с большим значением $n + l$, а в пределах каждой $(n + l)$-группы от ячеек с меньшим n к большим». Это правило можно получить и теоретически на основе статистической модели атома Томаса–Ферми. Правило имеет ряд небольших отклонений, например, для Pd, Cr, Cu и др.

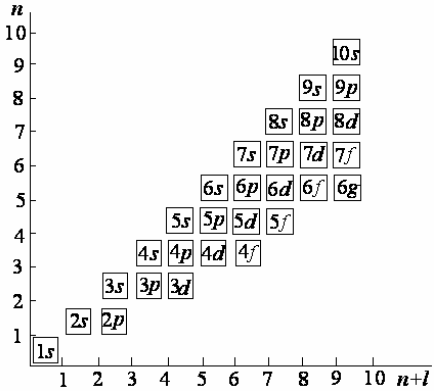


Рис. 3.10. Последовательность заполнения энергетических ячеек многоэлектронных атомов по Клечковскому

Электронное строение атомов и его изменение в пределах периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Строение атома водорода было описано выше. Также сферическую симметрию электронного облака имеет атом следующего за водородом элемента – гелия. Удвоение заряда ядра приводит к значительному уменьшению размеров атома, а пребывание двух электронов в одном и том же 1*s*-состоянии – к резкому возрастанию электронной плотности (рис. 3.11, *а*).

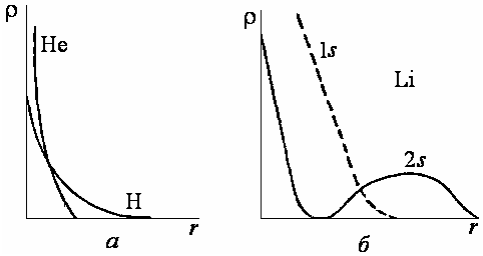


Рис. 3.11. Радиальная электронная плотность: *а* – $1s^2$-состояние He; *б* – 2*s*-состояние Li

Полное заполнение двух состояний для $n = 1$ приводит к появлению очень устойчивой электронной оболочки и, тем самым, превращает его в инертный элемент.

Второй период начинается с Li, у которого появляется третей электрон в 2*s*-состоянии. Плотность электронных облаков в литии отдельно для 2*s*- и 1*s*-состояний показана на рис. 3.11, *б*. Плотность электронного облака в целом получается суммированием ординат обеих кривых, и поэтому на больших расстояниях от ядра всецело обусловлена электроном 2*s*, т.е. валентным электроном. На очень малых расстояниях от ядра плотность электронного облака группы $1s^2$ несравненно больше, чем электрона 2*s*, и можно сказать, что внутренняя часть атома определяется главным образом группой $1s^2$. Надо отметить, что сплошная кривая, относящаяся к валентному электрону 2*s*, имеет в соответствии с общим правилом одну сферическую узловую точку. Дальнейшее заполнение электронных состояний можно проследить на схеме заполнения *квантовых ячеек* (рис. 3.12).

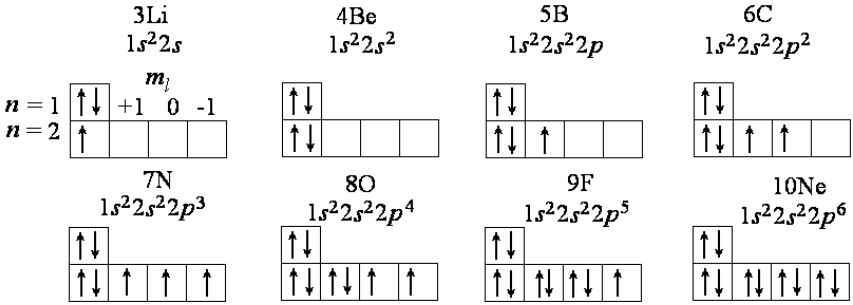


Рис. 3.12. Заполнение электронных состояний элементов второго периода

Последовательность заполнения квантовых ячеек происходит при соблюдении правила Паули, о котором уже говорилось выше, и Хунда. Сущность последнего правила состоит в том, что при одном и том же *n* электроны располагаются в ячейках *p* -, *d*- и *f*-состояний так, чтобы сохранялось наиболее возможное число параллельных спинов. Например, для углерода с учетом этих правил заполнение квантовых ячеек происходит так, как показано на рис. 3.12. Если бы правило Хунда не соблюдалось, то энергия атома была бы на 1,26 эВ больше, чем в первом случае. Невыполнение правила Хунда увеличивало бы энергию системы для азота и кислорода на 2,39 и 1,96 эВ соответственно.

Валентность элементов определяется обычно числом неспаренных электронов. Она изменяется из-за перехода атома в возбужденное состояние, когда происходит переход электрона из полностью занятой энергетической ячейки в незанятую соседнюю с образованием в этих ячейках неспаренных электронов с параллельно направленными спинами. Например, бериллий в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2$, а в возбужденном – $1s^2 2s 2p$. Таким образом, у бериллия вместо нулевой валентности появляется валентность, равная двум. Аналогично одновалентный бор превращается в трехвалентный, а двухвалентный углерод – в четырехвалентный. Переход в возбужденное состояние происходит за счет выделяющейся тепловой энергии химической реакции взаимодействия.

Второй период заканчивается инертным газом неоном, у которого полное заполнение квантовых ячеек $2p$-состояния приводит к сферической симметрии электронного облака и к образованию очень устойчивой электронной оболочки, которая не имеет склонности отдавать или приобретать электроны.

На рис. 3.13 показаны (весьма условно) «формы» электронных облаков элементов второго периода.

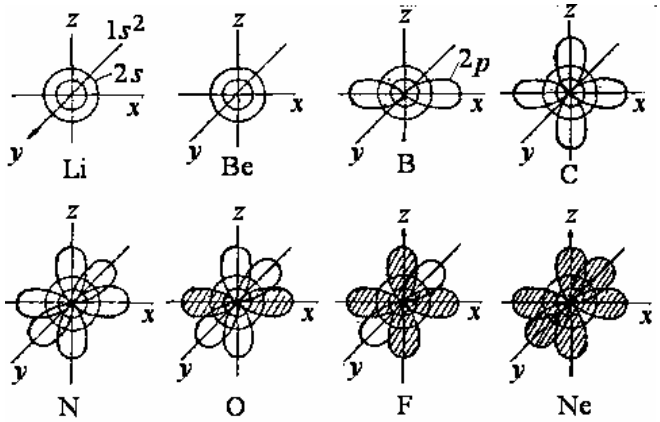


Рис. 3.13. Форма электронных облаков элементов второго периода

На этом рисунке литий, бериллий и неон имеют сферически симметричные электронные облака. Заполнение $2p$-состояний, как

и в атоме водорода, приводит к появлению несимметричных облаков, вытянутых вдоль кристаллографических направлений. Заштрихованная на рисунке часть 2*p*-состояний обозначает их полную занятость двумя электронами с антипараллельными спинами.

Заполнение энергетических состояний у атомов всех элементов периодической системы, данные о которых представлены во многих изданиях по атомной физике, показывает, что элементы, находящиеся в одной и той же вертикальной подгруппе периодической системы, имеют одинаковое строение внешних электронных оболочек. Это приводит к появлению элементов-аналогов. Так, третий период начинается со щелочного металла Na (аналога Li) и заканчивается инертным газом Ar (аналогом Ne). Этот период также состоит из восьми элементов, несмотря на то, что при $n = 3$ должны появляться 3*d*-электроны. Однако, по правилу Клечковского, 3*d*-уровни располагаются энергетически выше 4*s*-уровня, поэтому 3*d*-электроны появляются только в четвертом периоде у так называемых *переходных металлов* после заполнения 4*s*-состояния в атомах K и Ca. Вообще *переходными металлами называются элементы, у которых начинают заполняться внутренние (n–1)d-оболочки при заполненных внешних ns оболочках.*

Можно обратить внимание на то, что в хроме впервые наблюдается аномалия в заполнении квантовых ячеек электронами: у него в 4*s*-состоянии остается только один электрон, второй же переходит в 3*d*-состояние. В следующем элементе – марганце – эта аномалия устраняется.

Недостроенность *d*-оболочки определяет множество характерных свойств переходных металлов. Прежде всего, из-за близости энергетических уровней соседних состояний в химическом взаимодействии могут участвовать как *ns* так и $(n–1)d$-электроны, что обусловливает переменную валентность этих металлов. Участие *d*-электронов во взаимодействии между атомами в кристаллах металлов переходных групп и их сплавов приводит к тому, что именно среди них встречаются наиболее тугоплавкие металлические вещества, металлические фазы с наибольшими теплотами испарения, твердостью и модулями упругости.

Следующей за переходными металлами четвертого периода идет медь, у которой аналогично хрому наблюдается переход одного электрона из 4*s*- в 3*d*-состояние, что приводит к полному заполнению 3*d*-оболочки. Хотя медь, как и щелочные металлы, имеет на внешней 4*s*-оболочке только один электрон при полностью заполненных внутренних оболочках, тем не менее она не имеет свойств щелочных металлов. Это является следствием того, что на свойства меди влияет полное заполнение внутренней 3*d*-оболочки, а у щелочных металлов внешний *s*-электрон следует сразу после инертного газа. Поэтому медь относят к другой подгруппе первой группы периодической системы. У последнего переходного металла следующего пятого периода – палладия – аномалия в застройке 4*d*-оболочки приводит к тому, что оба 5*s*-электрона переходят на 4*d*-уровень, поэтому изолированный атом в Pd основном состоянии имеет только 4*d*-электрона при отсутствии 5*s*-электронов.

В шестом периоде после бария появляется переходной металл лантан с одним 5*d*-электроном, что не согласуется с правилом Клечковского, по которому должна заполняться 4*f*-оболочка. Правда у последующего элемента – церия – эта аномалия исчезает. Заполнение внутренней 4*f*-оболочки 14 электронами приводит к появлению новой группы элементов – лантаноидов. В седьмом периоде при заполнении 5*f*-состояний появляются актиноиды.

Рассмотрев электронное строение атомов по периодической системе, можно провести классификацию элементов. По способности образовывать прочные межатомные связи все элементы можно разделить на две неравные группы: химически инертные и химически активные элементы. В свою очередь, химические активные элементы можно разбить на две категории – металлы и неметаллы.

Металлы разделяются на две подгруппы – истинные металлы и металлы подгруппы В.

К истинным металлам относят металлы подгруппы А периодической системы:

- щелочные металлы от Li до Fr – 6 элементов;
- щелочно-земельные металлы от Be до Ra – 6 элементов;
- переходные металлы от Sc до Ni, от Y до Pd, от Hf до Pt, La, Ac и Ku – всего 26 элементов;

- лантаноиды от Ce до Lu – 14 элементов;
- актиноиды от Th до Lr – 14 элементов;
- металлы группы меди (Cu, Ag, Au).

Всего истинных металлов 69.

Для металлов подгруппы B характерно постепенное изменение свойств от металлических к металлоидным, т.е. эти элементы имеют переходные свойства, но все же они ближе к металлам, чем неметаллам. К этой подгруппе относятся 16 элементов: B, Al, Si, Ga, Ge, As, Tl, Pb, Bi, Po, Zn, Cd, In, Sn, Sb, Hg.

К категории неметаллов относятся 13 элементов: H, C, N, O, F, P, S, Cl, Se, Br, Te, I, At.

К химически инертным элементам относится группа благородных газов, состоящая из 6 элементов: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn.

Всего из 104 элементов по таблице Д.И. Менделеева металлами являются 85 элементов, т.е. более 80%.

Периодичность свойств элементов. Периодичность в изменении электронного строения внешних оболочек атомов определяет периодичность в изменении различных свойств элементов. Ярким примером такой периодичности является изменение с порядковым номером по таблице элементов Д.И. Менделеева первых потенциалов ионизации атомов (рис. 3.14).

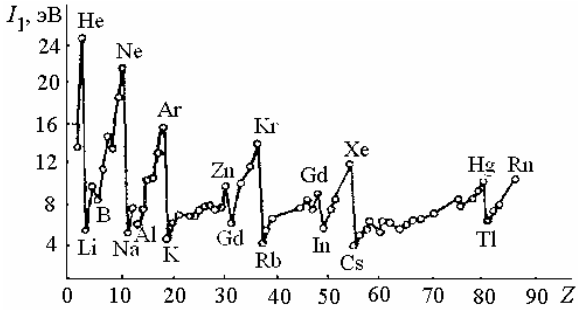


Рис. 3.14. Периодичность изменения первых потенциалов ионизации атомов

Легко заметить, что максимальные величины первых потенциалов наблюдаются у инертных элементов, находящихся в конце всех периодов и имеющих, как было отмечено выше, наиболее устойчивые электронные оболочки. Минимальные же величины потенциа-

лов имеют элементы, начинающие новые периоды, когда после инертных газов заполняются следующие *ns*-оболочки. Этими элементами являются щелочные металлы.

Особенно наглядно проявляется периодичность в изменении свойств у атомов, находящихся в химически связанном состоянии, образующих кристаллическую решетку в твердых телах.

Сначала остановимся на периодичности в изменении размеров атомов. У изолированных атомов точное определение размеров невозможно, так как плотность электронного облака любого состояния, судя по его радиальному фактору, уменьшается с расстоянием сравнительно медленно и теоретически достигает нулевого значения только в бесконечности. Совершенно иначе обстоит дело в твердых кристаллических телах, образованных атомами только одного элемента. За размер атома – его диаметр – можно принять кратчайшее межатомное расстояние в кристаллической решетке. Это расстояние определяется с большой точностью в структурных исследованиях.

Металлы в периодической системе составляют подавляющее большинство элементов, они кристаллизуются в основном в плотных упаковках. В этом случае можно для характеристики размеров атомов использовать только данные по *атомным массам* элементов A и их *плотностям* ρ в твердом состоянии. Отсюда легко находится объем одного грамм-атома (атомный объем) $V_a = A/\rho$, после деления которого на число Авогадро получается объем одного атома, а отсюда и *размер атома*.

Для атомов, не обладающих сферической симметрией формы и поэтому не образующих плотные упаковки, все же можно считать, что атомный объем с некоторым приближением характеризует их размер.

На рис. 3.15 представлен график зависимости *атомных объемов* элементов от их порядкового номера в периодической системе.

Максимальными размерами обладают атомы щелочных металлов, у которых застраивается одним электроном после оболочки инертного элемента новое *s*-состояние. Появление электронов в *p*-состояниях, как правило, увеличивает размер атомов, доводя его до максимума у инертных элементов. Важно отметить, что заполнение

внутренних *d*-состояний при увеличении заряда ядра, вызывает уменьшение размера внешней (неизменной для данного *d*-состояния) *s*-оболочки и тем самым уменьшение размера атома. Этот эффект еще больше усиливается в шестом периоде, когда перед появлением десяти 5*d*-электронов в переходных металлах заполняется еще более глубокими (внутренними) 14 электронами 4*f*-состояния лантаноидов. При этом уменьшение размеров атомов происходит настолько значительно, что золото оказывается по размеру меньшим, чем его аналог из предыдущего пятого периода – серебро, несмотря на то, что у серебра на 32 электрона меньше, чем у золота.

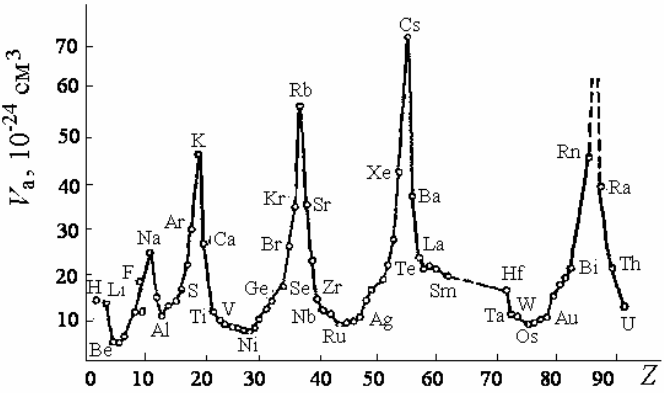


Рис. 3.15. Периодичность изменения атомных объемов элементов

Такое необычное явление называется *лантаноидным сжатием*. Оно приводит к увеличению связи валентных *s*-электронов с ионными остатками атомов.

Как видно из рис. 3.15, наименьшие размеры атомов, наименьшие межатомные расстояния наблюдаются у переходных металлов, которые имеют, как известно, самые высокие температуры плавления. После лантаноидного сжатия в шестом периоде появляются самые тугоплавкие металлы W и Ta ($T_{пл}$ = 3380 и 2996 °C).

Интересно отметить, что если построить график зависимости обратной температуры плавления $1/T_{пл}$ от атомного номера (рис. 3.16), то он оказывается подобным графику на рис. 3.15. То же са-

мое можно сказать и о коэффициенте линейного расширения и сжимаемости.

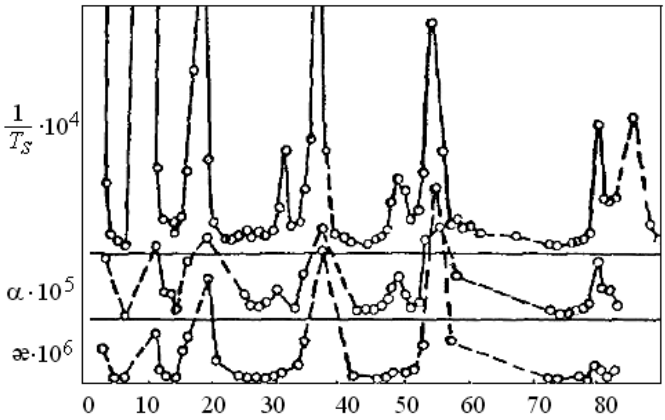


Рис. 3.16. Периодичность изменения обратной температуры плавления, коэффициентов линейного расширения (α) и сжимаемости (æ)

3.1.3. Общая характеристика сил межатомного взаимодействия

При формулировке задачи о межатомном взаимодействии необходимо учитывать волновые свойства микрочастиц и решать приближенными методами соответствующее уравнение Шредингера. В общем случае, если энергия взаимодействующих атомов меньше суммарной энергии изолированных атомов, то между атомами преобладают силы притяжения и эти атомы образуют устойчивую молекулу. Если при сближении атомов энергия системы возрастает, то между атомами преобладают силы отталкивания, и образование устойчивой молекулы в этом случае невозможно.

Между атомами могут действовать *гравитационные, магнитные и электрические* силы. Потенциальная энергия гравитационного взаимодействия ничтожно мала и для тяжелых атомов составляет величину порядка 10^{-32} эВ. Магнитная энергия больше гравитационной и составляет величину порядка $10^{-5}\div 10^{-6}$ эВ. Однако и эта энергия значительно меньше средней энергии связи атомов в кристаллах.

Электростатическая энергия взаимодействия двух элементарных электрических зарядов, находящихся на расстоянии 0,2–0,3 нм составляет:

$$U_{\text{кул}} = e^2 / r \approx -(5 \div 7) \text{ эВ}.$$

Это значение соответствует по порядку величины энергии связи атомов в кристаллах, обусловленной электрическим взаимодействием. При этом связь осуществляется периферийными электронами атомов, называемых *валентными*. Электрическая природа взаимодействия проявляется во всех типах твердых тел и для всех типов связи, классификация которых приведена далее.

3.1.4. Энергия связи кристаллов

Рассмотрим системы, образованные частицами, между которыми действуют центральные силы. Для двухатомной молекулы потенциальная энергия взаимодействия частиц зависит только от расстояния между ними. Представим потенциальную энергию в виде суммы *потенциалов притяжения и отталкивания*:

$$U(r) = U_{\text{пр}}(r) + U_{\text{от}}(r) = -Ar^{-m} + Br^{-n} .$$

где оба потенциала приближенно представлены в виде степенных функций от r, а постоянные A и B положительны. Чтобы функция имела минимум, необходимо принять, что $n > m$. В случае ван-дер-ваальсовского взаимодействия можно принять $m = 6$, в случае ионного взаимодействия $m = 1$.

Из условия минимума энергии $\mathrm{d}U / \mathrm{d}r = 0$ находим равновесное расстояние между частицами:

$$r_0 = \sqrt[n-m]{\frac{nB}{mA}}$$

и энергию связи двухатомной молекулы:

$$U(r_0) = U_0 = -\frac{A}{r^m}\left(1 - \frac{m}{n}\right).$$

Если предположить, что энергия взаимодействия двух частиц не зависит от других частиц, то потенциальная энергия системы в этом случае равна сумме энергий взаимодействия всех пар частиц:

$$U = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{k=1}^{N}(U_{ik}),$$

где U_{ik} – парные потенциалы межатомного взаимодействия в кристаллической системе с числом частиц N.

3.1.5. Типы связи в твердых телах

Классификация кристаллических твердых тел и химической связи. Нет строго однозначного определения типов твердых тел. Но все же, основываясь на физических, химических, электрических, магнитных и других свойствах, кристаллические твердые тела можно разделить на четыре типа: металлы, ионные кристаллы, валентные кристаллы и молекулярные кристаллы.

Отметим бегло только основные, самые характерные свойства названных типов твердых тел. Более подробное рассмотрение будет проведено далее.

Металлы образуются из атомов электроположительных элементов, обладают большими пластичностью, теплопроводностью и электропроводностью. Переносчиками электричества в них являются электроны. Металлы непрозрачны и имеют металлический блеск. Температуры плавления лежат в широких пределах.

Ионные кристаллы образуются сочетанием сильно электроположительных и электроотрицательных элементов. Они обладают ионной проводимостью, которая увеличивается с повышением температуры в связи с возрастанием диффузионной подвижности. Свободных электронов в них нет, поэтому они прозрачны.

Валентные кристаллы образуются легкими элементами средних столбцов периодической системы. Ионная проводимость в них отсутствует. Как правило, отсутствует и электронная проводимость, но при повышении температуры некоторые кристаллы приобретают полупроводниковые свойства. Они имеют сравнительно большую твердость и хрупкость, в большинстве прозрачны.

Молекулярные кристаллы – это твердые тела, которые образованы атомами инертных элементов или насыщенными молекулами. Они обладают низкими температурами плавления и кипения, испа-

ряются в виде устойчивых молекул, не обладают электропроводностью.

Условность делений всех твердых тел на четыре типа можно подтвердить тем, что существуют вещества, которые нельзя строго отнести только к одному типу. Примером такого вещества является графит. Как видно из рис. 3.17, графит имеет слоистое строение.

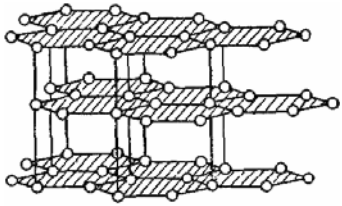


Рис. 3.17. Кристаллическая структура графита

В каждом слое ближайшие расстояния между атомами углерода равны 0,141 нм, причем каждый атом в одном слое имеет трех соседей. Таким образом, как и в валентном кристалле, у атома углерода насыщаются только три связи из четырех. Эти три связи создают как бы огромную однослойную молекулу. Сами слои – молекулы – сдвинуты относительно друг друга на половину периода и связаны между собой в некоторой степени так же, как в молекулярных кристаллах связываются насыщенные молекулы. С помощью четвертого свободного электрона связь между слоями получается аналогичной связи в металлах. Необходимо иметь в виду, что слои отстоят друг от друга на очень больших расстояниях 0,34 нм. Поэтому в свойствах графита отмечается сильная межатомная связь в каждом слое и слабая связь между слоями. Графит имеет металлический блеск и обладает электронной проводимостью.

Аналогично классификации твердых тел современные представления о природе химической связи позволяют условно все виды связи разделить также на четыре типа:

- *ковалентная связь* – гомеополярная, так как образуется между электроотрицательными атомами («–» с «–»);

- *металлическая связь* – гомеополярная связь, образующаяся между электроположительными атомами («+» с «+»);

- *ионная связь*, когда электроположительные атомы соединяются с электроотрицательными, т.е. гетерополярная связь (упрощенно ее можно обозначить: «+» с «–»);

- *силы Ван-дер-Ваальса*, когда связываются инертные атомы или насыщенные молекулы(«0» с «0»).

Ковалентная связь. Типичным примером проявления ковалентной связи является образование молекулы водорода. Однако предварительно сугубо качественно рассмотрим, как образуется положительный ион молекулы водорода. Такие ионы существуют в природе, они обнаружены масс-спектрометрически. Если сближать атом водорода и протон (рис. 3.18, *а*), то на сравнительно больших расстояниях (5 нм) никакого взаимодействия между ними не отмечается. Но уже при сближении на расстояние 0,2 нм будет происходить интенсивный обмен электроном между двумя протонами. При установлении равновесного расстояния 0,106 нм единственный электрон в ионе молекулы водорода оказывается обобществленным. Можно представить движение электрона в ионе схематически, как показано на рис. 3.18, *б*.

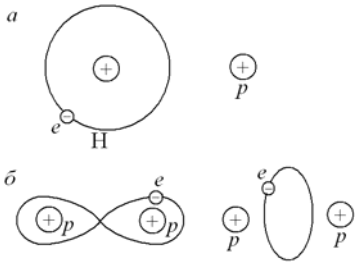


Рис. 3.18. Образование ковалентной связи в молекуле H_2: *а* – изолированный атом водорода и протон; *б* – распределение электронной плотности в молекуле H_2

Конечно, четкие орбиты, изображенные на этом рисунке, являются лишь схемой. На самом же деле можно говорить лишь о вероятности нахождения электрона, о плотности электронного облака. Главный же вывод заключается в том, что электрон находится в основном между протонами, электронное облако как бы втянуто в пространство между протонами и этим самым связывает два протона в ион молекулы водорода. При этом распределение электронной плотности имеет такой характер, что по своему действию на электрон ни одно из ядер не имеет преимущества перед другим.

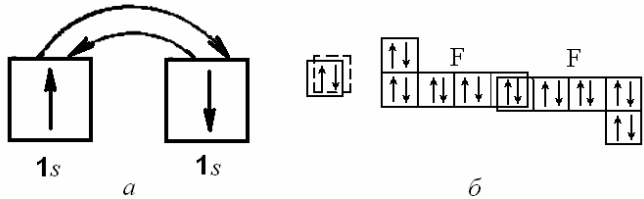
Точно так же можно рассматривать образование молекулы водорода. Известно, что Нильс Бор представлял строение молекулы водорода, как показано на рис. 3.18, *б*, только на круговой серединной орбите в противоположных местах должны находиться два электрона. Следовательно, ковалентная связь является парной, в ее образовании участвует пара электронов – по одному от каждого атома. В результате этого в области пространства между ядрами концентрируется высокая электронная плотность.

Более корректно все выводы о сущности ковалентной связи можно сделать при рассмотрении решений уравнения Шредингера, т.е. с точки зрения квантовой теории. Точного решения уравнения Шредингера для молекул не существует, поэтому здесь в еще большей степени, чем при рассмотрении многоэлектронных атомов, необходимо использовать приближенные методы.

Рассмотрим примеры образования молекул с ковалентной связью.

Молекула F_2 так же, как и молекула водорода, – двухатомная, но в отличие от последней двойная электронная связь в молекуле фтора образуется путем взаимодействия пары 2*p*-электронов.

Если воспользоваться представлениями о квантовых ячейках, то связь в молекуле водорода, осуществляемая с помощью 1*s*-электронов, будет выглядеть, как показано на рис. 3.19, *а*.



а *б*

Рис. 3.19. Образование молекул H_2 (*а*) и F_2 (*б*) с ковалентными связями

Аналогично в молекуле F_2 связь образуется с помощью *2p*- электронов. Как видно из рис. 3.19, *б*, обобществление двух электронов (по одному от каждого атома) происходит в 2*p*-ячейках с $m_l = -1$. Схематически угловая часть электронного облака 2*p*-состояния атома фтора, которая характеризует «форму» атома, может быть изображена в виде полярной диаграммы (рис. 3.20), на которой не показаны полностью занятые 1*s*- и 2*s*-состояния со сферической симметрией электронного облака.

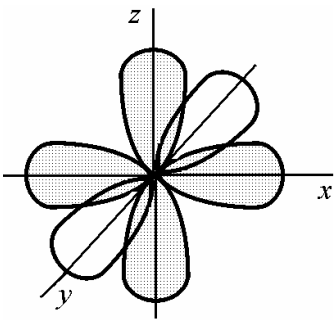


Рис. 3.20. Угловая часть электронного облака 2*p*-состояния атома фтора

Участвовать в образовании связи может только одна «гантель», расположенная вдоль оси *y*. Поэтому при образовании молекулы F_2

два атома фтора должны сближаться вдоль оси *y* (в этом проявляется направленность связи), имея при $m_l = -1$ электроны с противоположными спинами (рис. 3.21, *а*). Во вновь образованной молекуле фтора, в которой произошло перераспределение электронной плотности, большая часть электронного облака оказалась втянутой в пространство между ядрами.

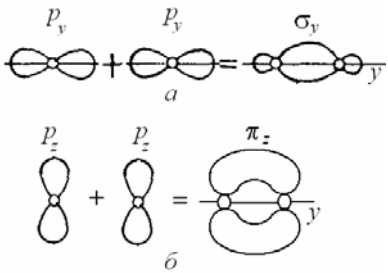


Рис. 3.21. Образование молекул F_2 (*а*) и O_2 (*б*)

Молекула O_2. При образовании молекул H_2 и F_2 молекулярные волновые функции, образованные двумя *s*- или двумя p_y-функциями, обладают аксиальной симметрией, и плотность валентных электронов в этом случае максимальна на оси молекулы (см. рис. 3.21, *а*). Существенно иное распределение электронной плотности получается при взаимодействии двух атомов кислорода, в которых, кроме двух p_y-электронов, дающих перекрывание орбиталей, подобное F_2, взаимодействуют два p_x- или p_z-электрона. Угловые части электронной плотности последних имеют форму гантелей, оси которых направлены перпендикулярно к оси молекулы O_2 (рис. 3.21, *б*). В этом случае образуются две области перекрывания, расположенные по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов, и максимум электронной плотности находится не на оси молекулы, а по обе стороны от нее.

Связи, для которых электронная плотность концентрируется вдоль оси молекул, называются σ*-связями*, а если *электронная плотность концентрируется перпендикулярно оси молекул, то* π*-связями*. При взаимодействии атомов в первую очередь образуются σ-связи, а затем дополнительно одна или две π-связи в зависимости от числа валентных электронов. Соответствующие связи называются двойными или тройными; простые σ-связи называются одинарными. В образовании одинарной связи участвуют два электрона, двойной связи – четыре и тройной связи – шесть электронов.

Молекулы H_2, F_2, O_2, образованные одинаковыми атомами, называются *гомонуклеарными*. Связь в таких, молекулах чисто ковалентная.

Молекула H_2O – *гетеронуклеарная*, так как состоит из разноименных атомов. Как было показано на рис. 3.12, у атома кислорода имеется две 2*p*-ячейки, каждая из которых занята только наполовину, т.е. только одним электроном. Эта две наполовину занятых 2*p*-ячейки можно изобразить с помощью полярной диаграммы в виде двух гантелей, расположенных вдоль осей *y* и *z* (рис. 3.22, *а*). Если вдоль этих осей приближать к кислороду два атома водорода с электронами, находящимися в сферически симметричном 1*s*-состоянии, то в результате образуется молекула воды, у которой в каждой объединенной квантовой ячейке находится по два обобществленных электрона с противоположно направленными спинами (рис. 3.22, *б*).

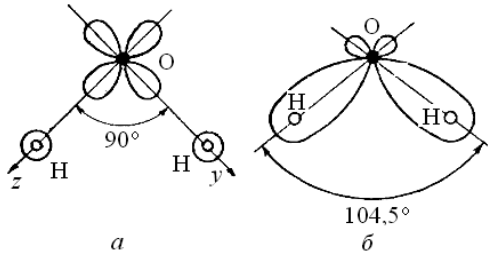


Рис. 3.22. Образование молекулы H_2O: распределение электронной плотности изолированных атомов H и O (*а*) и атомов в молекуле (*б*)

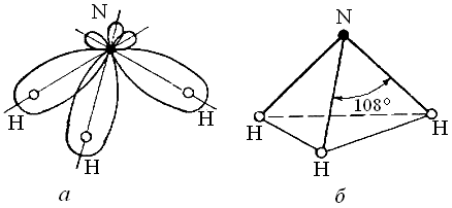
В результате перераспределения электронного облака максимальная электронная плотность будет располагаться между ядрами кислорода и водорода, т.е. электронный заряд отойдет от атомов водорода. Поэтому водородные концы молекулы окажутся электроположительными, а кислородная часть – электроотрицательной. К тому же необходимо учитывать, что кислород по шкале электроотрицательностей более электроотрицателен, чем водород. Все это приводит к появлению у молекулы воды постоянного *дипольного момента.* Отталкивание положительных водородных концов молекулы вызывает увеличение валентного утла от 90 до 104,5 °С

В молекуле воды атом кислорода занимает доминирующее положение и связан с двумя атомами водорода. Длина связей О-Н равна 0,107 нм, что примерно равно сумме ковалентных радиусов атомов кислорода r_O и водорода r_H: $r_O + r_H$ = 0,066 нм + 0,037 нм = =0,103 нм. Расстояние между ядрами водорода (протонами) в молекуле воды составляет примерно 0,16 нм, что более чем в два раза,

превышает соответствующее расстояние в молекуле водорода, где длина связи H-H равна 0,074 нм. Эти результаты показывают, что в молекуле воды между ядрами водорода нет непосредственного взаимодействия, подобного взаимодействию между водородом и кислородом. Основную роль в молекуле воды играют связи O-H.

Таким образом, можно заключить, что многоатомные молекулы следует рассматривать как системы, образованные совокупностью отдельных связей, т.е. в многоатомных молекулах можно выделить атомы, непосредственно связанные друг с другом (например, связи O-H в H_2O) и не связанные (связи H-H в той же молекуле).

Молекула NH_3. Как известно, в атоме азота имеется три наполовину занятые 2*p*-ячейки (см. рис. 3.12). Поэтому, направленно приближая три атома водорода вдоль трех координатных осей, можно получить молекулу аммиака (рис. 3.23, *а*).



а *б*

Рис. 3.23. Образование молекулы NH_3:
а – перекрытие электронных облаков;
б – структура связей N–H

В этой молекуле происходит перераспределение электронной плотности из-за перекрывания электронных облаков при взаимодействии атомов азота и водорода, максимум электронной плотности располагается между ядрами азота и водорода (ближе к азоту). Поэтому в молекуле NH_3, так же как и в молекуле H_2O, из-за образования диполей на связях N-H с положительным концом на водороде происходит отталкивание между водородными частями, и поэтому угол между связями N-H при азотной вершине тетраэдра не 90, а 108° (рис. 3.23, *б*).

Молекула $ZnCl_2$. В отличие от предыдущих примеров, когда отдельные атомы при создании молекулы образовывали связи с помощью электронов только одного типа (только *s*- или только *p* - электронов), в случае молекулы $ZnCl_2$ появляется совершенно иная ситуация. У атома Zn химическая активность обнаруживается только в возбужденном состоянии, т.е. тогда, когда в отличие от основного состояния у цинка один валентный электрон находится в

4*s*-ячейке, а второй – в 4*p*-ячейке. Хлор, как и фтор, имеет один неспаренный электрон в 3*p*-ячейке. Следовательно, из двух связей Zn-Cl в молекуле формально одна связь должна быть (3*p*-4*s*)-типа, а вторая – (3*p*-4*p*)-типа, что должно приводить к возможной неравноценности этих связей. Известно, что *s*-электрон образует более слабую вязь, чем *p*-электрон. Однако опытные данные не подтверждают неэквивалентность этих связей. Отсюда следует одинаковость состояний для обоих валентных электронов в возбужденном состоянии атома цинка.

Этот факт в квантово-механической теории химической связи получает следующее истолкование. В валентном состоянии атома, отвечающем возбужденному электронному *sp*-состоянию, каждый из двух валентных электронов находится не в *s*- или в *p*-состоянии, а в смешанном или так называемом *гибридном состоянии*, получающемся из этих состояний. Это гибридное состояние описывается волновой функцией, представляющей собой линейную комбинацию функций, отвечающих *s*- и *p*-состояниям.

Расчет показывает, что гибридные функции обеспечивают наибольшее перекрывание электронных облаков и, следовательно, наибольшую прочность связи. В общем случае каждая гибридная функция ψ_i и ψ_k должна быть нормирована, т.е. $\int \psi_i^2 \mathrm{d}V = 1$: для этих функций должны соблюдаться условия ортогональности ($\int \psi_i \psi_k \mathrm{d}V = 0$) и эквивалентности.

Таким образом, гибридные электронные функции – это волновые функции, образованные из функций разного типа и удовлетворяющие условию эквивалентности.

Конкретно в случае *sp-гибридизации* орбит (для Zn) теоретический подсчет демонстрирует, что обе гибридные волновые функции имеют одинаковое распределение электронной плотности; угол между связями равен 180°, что объясняет линейную форму молекул типа $ZnCl_2$ и эквивалентность обеих связей Cl-Zn-Cl.

Между прочим, линейный характер молекулы, образованной гибридными *sp*-связями, можно объяснить самыми простыми соображениями: *p*-состояние образует связь вдоль одной из координатных осей, а сферическая симметрия *s*-состояния позволяет второму

атому хлора в силу электростатического отталкивания максимально удаляться от первого; после получения такой линейной формы молекулы создается полная эквивалентность двух гибридных *sp*-состояний, их неразличимость.

Молекула $GaCl_3$. Галлий – трехвалентный элемент, имеющий в возбужденном состоянии один электрон в 4*s*-состоянии и два электрона в 4*p*-состоянии. При образовании молекулы $GaCl_3$ также имеет место гибридизация орбит валентных электронов галлия 4*s*- и 4*p*-состояния. Три гибридные sp^2-связи галлия равномерно распределены на плоскости и образуют друг с другом валентные углы в 120° связи от атома галлия, расположенного в центре равностороннего треугольника (рис. 3.24), направлены к его вершинам, где располагаются атомы хлора.

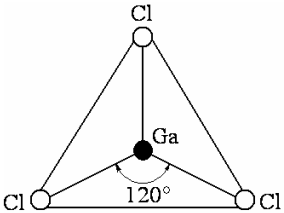


Рис. 3.24. Схема молекулы $GaCl_3$

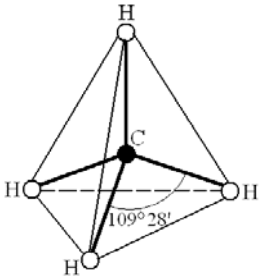


Рис. 3.25. Схема молекулы CH_4

Молекула CH_4. В состоянии с наинизшей энергией углерод двухвалентен (см. рис. 3.12), в возбужденном – четырехвалентен с четырьмя гибридными волновыми функциями sp^3-электронов. Форма молекулы показана на рис. 3.25.

Прочность гибридных sp^3-связей больше прочности всех рассмотренных выше гибридных связей.

Структуры валентных кристаллов. Координационное число в кристаллах (к.ч. – см. п. 1.4), образованных ковалентной связью, подчиняется *правилу октета* или правилу $8 - N$. Здесь N – номер группы периодической системы элементов, а число 8 равно электронной емкости (*s*-*p*)-ячеек. Таким образом, $8 - N$ – это число возможных неспаренных электронов у одного атома, т.е. число атомов, с которыми данный атом должен быть связан для того, чтобы

произошло насыщение его валентностей. Правило 8 – N справедливо только в том случае, если рассматриваемый кристалл образуется исключительно путем создания нормальных ковалентных связей.

VII группа периодической системы. Типичным представителем VII группы является йод (I). Координационное число для элементов VII группы, связанных ковалентной связью, равно 8 – N = 1. Каждый атом йода имеет одного соседа, с которым связан ковалентной связью. Атом йода имеет один неспаренный электрон на 5*p*-оболочке и, следовательно, пара атомов иода образует насыщенную молекулу с ковалентной связью. Эта молекулы образуют цепочки, в которых связь между насыщенными молекулами I_2 образована силами Ван-дер-Ваальса (рис. 3.26, *а*).

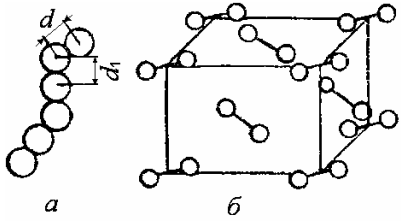


Рис. 3.26. Образование валентных кристаллов галоидов:
а – цепочка молекул;
б – кристаллическая структура

На рисунке d = 0,266 нм – расстояние между атомами в молекуле I_2; d_1 = 0,44 нм – расстояние между насыщенными молекулами I_2; оно значительно больше d. Такого рода цепочки образуют кристаллы. Кристаллы галоидов, в том числе и йода – ромбические гранецентрированные (рис. 3.26, *б*).

VI группа периодической системы. Для элементов VI группы, связанных ковалентной связью, к.ч. = 2. Типичными представителями этой группы являются селен, теллур и сера.

В твердых селене и теллуре атомы располагаются в форме своеобразной винтовой цепочки, в которой каждый атом участвует в образовании электронных пар с двумя ближайшими соседями, находящимися от него на равных расстояниях.

Одна атомная цепочка представлена на рис. 3.27, *а*. Здесь α – валентный угол. У селена α = 105°, а у теллура α = 102 °.

Атомные цепочки такого вида представляют собой насыщенные молекулы и между собой связаны силами Ван-дер-Ваальса. Кри-

сталлические селен и теллур образуют гексагональную сингонию и имеют строение, показанное на рис 3.27, *б*.

У серы в отличие от селена и теллура цепочка атомов, связанных ковалентной связью, не бесконечная, а замкнутая, состоящая из 8 атомов (рис. 3.28).

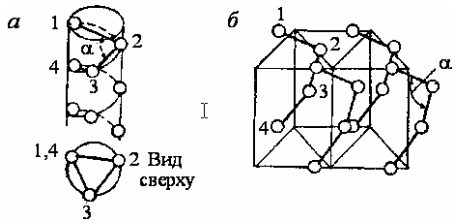


Рис. 3.27. Образование валентных кристаллов Se и Te:
а – атомная цепочка; *б* – кристаллическая структура

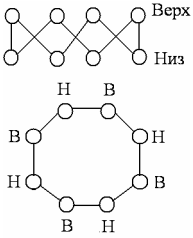


Рис. 3.28. Схема молекулы S_8 (вид сбоку и сверху)

Молекулы серы насыщенные и в кристалле связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса. Расстояние между атомами в молекуле 0,208 нм. Одна молекула от другой отстоит на расстоянии 0,36 нм. На одну элементарную ячейку кристаллической серы приходится 16 молекул, т.е. 128 атомов.

V группа периодической системы. Для элементов V группы, имеющих ковалентную связь, к.ч. = 3. Представителями V группы являются мышьяк, сурьма и висмут. Эти элементы имеют три неспаренных электрона на *p*-оболочках, которые образуют три ковалентные связи, направленные по ребрам трехгранной пирамиды, что приводит к образованию *слоистых кристаллов* мышьяка, сурьмы, висмута, построенных из сдвоенных атомных слоев такого типа (рис. 3.29).

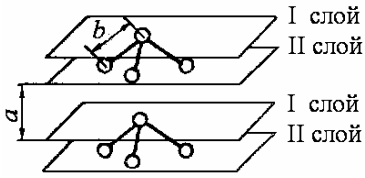


Рис. 3.29. Образование валентных кристаллов As, Sb, Bi

Мышьяк, сурьма и висмут имеют ромбоэдрическую кристаллическую структуру. Кристаллы состоят из двухслойных бесконечных насыщенных молекул, в которых каждый атом посредством ковалентной связи присоединяется к трем своим соседям, находящимся во втором слое на

равном расстоянии b от атома. Двухслойные молекулы удерживаются вместе силами Ван-дер-Ваальса. Расстояние между молекулами определяется величиной a. Количест-венные данные параметров a и b для мышьяка, сурьмы и висмута приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Расстояния между молекулами и слоями в двухслойных упаковках мышьяка, сурьмы, висмута

Элемент	a, нм	b, нм	b/a
As	0,315	0,251	0,08
Sb	0,337	0,287	0,085
Bi	0,347	0,310	0,09

IV группа периодической системы. Для элементов четвертой группы к.ч. = 4. Представителями IV группы являются германий, кремний, олово и алмаз. Эти элементы имеют четыре валентных электрона и могут образовывать четыре ковалентных связи с соседними атомами. Типичной решеткой для этой группы кристаллов является решетка алмаза. Кристалл алмаза имеет кубическую симметрию. Строится элементарная ячейка алмаза следующим образом (рис. 3.30, *а*).

Большой куб делится на 8 частей. Из большого куба атомами углерода строится решетка ГЦК. В центры четырех малых кубиков из восьми (через один) помещаются также атомы углерода. Полученная структура может быть описана как объемноцентрированное тетраэдрическое расположение атомов, в котором любой атом углерода занимает центр тетраэдра и связан с каждым из четырех других атомов углерода, расположенных по его углам. Это хорошо видно, если выделить 1/8 элементарной ячейки (рис. 3.30, *б*).

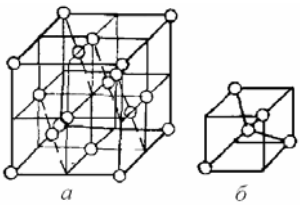


Рис. 3.30. Структура кристалла алмаза (*а*) и одного из четырех малых кубиков с центральным атомом углерода (*б*)

Алмаз – это структура типичного валентного кристалла. Других связей, кроме ковалентных, в алмазе нет.

Кремний, германий, серое олово, атомы которых в кристаллах связаны ковалентной связью, также имеют структуру алмаза.

Металлическая связь. В отличие от ковалентной связи, которая образуется между двумя соседними атомами в результате коллективизации двух валентных электронов, металлическая связь появляется вследствие коллективизации всех валентных электронов. Эти электроны не локализуются у отдельных атомов, а принадлежат всему коллективу атомов. Поэтому они называются *свободными электронами*, перемещающимися по всему объему металла и в каждый момент времени равномерно распределенными в нем. Классическим подтверждением наличия таких свободных электронов в металлах является опыт Мандельштама и Папалекси, когда при резкой остановке вращающейся катушки, сделанной из металлической проволоки, в ней возникал электрический ток. Ярким подтверждением этому являются высокие электро- и теплопроводность металлов.

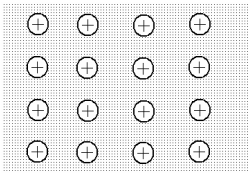


Рис. 3.31. Ионный остов в электронном газе металлического кристалла

Эта *коллективизация наружных валентных электронов приводит к образованию химической связи между системой положительных ионных остатков атомов и отрицательным электронным «газом»*. Последний как бы «цементирует» ионный остов (рис. 3.31).

Кристаллические структуры металлов. После того как при конденсации металлического пара и перехода в твердое состояние атомы отдают в общее пользование 1–3 валентных электрона, оставшиеся положительно заряженные части атомов с полностью заполненными внутренними *sp*-оболочками инертных элементов имеют сферическую симметричную форму электронных облаков. Заполнение внутренних *d* и *f*-электронных орбит не изменяет картины, поэтому не может возникнуть направленности межатомных связей.

Металлическая связь характеризуется также отсутствием насыщения, характерного для ковалентной связи, определяемой валентностью соответствующих атомов. Но в этом случае металлическая связь должна приводить к наиболее плотной упаковке пространства атомами, что будет соответствовать минимуму энергии системы.

Плотные шаровые упаковки. В случае металлической связи вполне правомерно считать, что атом имеет форму шара. Кристаллическую структуру металлов можно понять, решая задачу о плотнейшей упаковке шаров в пространстве (см. п. 1.4). В плоскости плотнейшим образом можно упаковать шары единственным способом так, как показано на рис. 3.32.

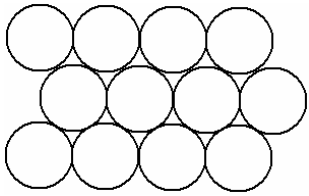


Рис. 3.32. Однослойная плотнейшая упаковка

Очевидно, что для плоского шарового координационное число равно 6. Геометрическая задача о максимальном заполнении трехмерного пространства шарами имеет бесчисленное множество решении. Из них два решения имеют для кристаллографии наибольшее значение – двухслойная и трехслойная упаковки (рис. 3.33).

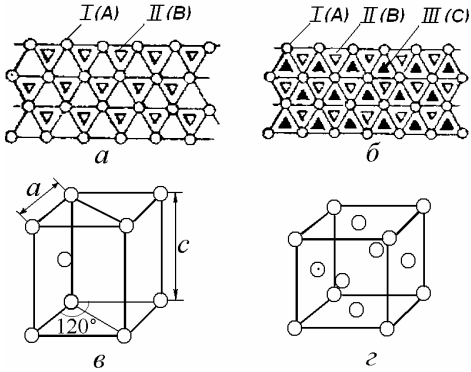


Рис. 3.33. Схемы двухслойной (*а*) и трехслойной (*б*) плотнейших упаковок кристаллов с образованием ГПУ (*в*) и ГЦК (*г*) структур соответственно

На рис. 3.33, *а* показана двухслойная упаковка *ABABAB*… (ГПУ), в ней отношение *c*/*a* = 1,633, базис (000, 1/3 2/3 1/2) (рис. 3.33, *в*). Рис. 3.33, *б* демонстрирует трехслойную упаковку *ABCABCABC*, которая является ГЦК структурой (рис. 3.33, *г*). Базисом этой решетки являются атомы (000, 0 1/2 1/2, 1/2 0 1/2, 1/2 1/2 0). Кроме этих двух плотнейших упаковок для металлов также характерна ОЦК структура (см. рис. 1.62) с базисом (000, 1/2 1/2 1/2).

Последняя решетка по плотности упаковки лишь немного уступает предыдущим двум плотнейшим упаковкам, несмотря на то, что у нее к.ч. = 8, а не 12 (табл. 3.3) .

Таблица 3.3

Компактность заполнения различных типов решеток

Тип решетки	Координационное число	Коэффициент заполнения кристалла шарами
Гексагональная компактная	12	0,74
Гранецентрированная кубическая	12	0,74
Объемноцентрированная кубическая	8	0,68
Простая кубическая	6	0,52
Алмаза	4	0,34
Теллура	2	0,23

Степень компактности, которая определяется коэффициентом заполнения кристалла шарами-атомами (отношением объема шаров к полному объему кристалла), различается у всех трех первых компактных решеток незначительно (0,74 и 0,68). Это происходит потому, что в ОЦК решетке радиус сферы второго координационного слоя (к.ч. = 6) отличается от радиуса первой координационной сферы (к.ч. = 8) всего на 15%, в то же время в ГЦК структуре это отличие составляет 41%. Поэтому иногда условно считают, что ОЦК решетка имеет к.ч. = 14.

Поясним на конкретных примерах, как вычисляется степень компактности кубических решеток. При этом ребро куба элементарной ячейки принимается равным 1, и поэтому ее объем также равен единице. Тогда степень компактности (с.к.) решетки равна объему всех атомных шаров в элементарной ячейке. Объем одного шара $V_{ш}$ определяется из его радиуса $r_{ш}$ по элементарной формуле $V_{ш} = (4/3)\pi r_{ш}^3$:

а) ГЦК структура (рис. 3.33, *г)*: $r_{ш} = \sqrt{2}/4$; с.к. $= 4V_{ш} = 0{,}74$;

б) ОЦК структура (рис. 1.62): $r_{ш} = \sqrt{3}/4$; с.к. $= 2V_{ш} = 0{,}68$;

в) простая кубическая: $r_{ш} = 1/2$; с.к. $= 1V_{ш} = 0{,}52$;

г) решетка алмаза (рис. 3.30, *б*): $r_{ш} = \sqrt{3}/8$; с.к. $= 8V_{ш} = 0{,}34$.

Коротко об отношении радиусов второй и первой координационных сфер ($r_{2к.с} : r_{1к.с}$) ГЦК и ОЦК решеток. Размер ребра куба элементарной ячейки снова принимается равным единице:

а) ГЦК структура: $r_{1к.с} = \sqrt{2}/4;\ r_{2к.с} = 1/2;\ r_{2к.с} : r_{1к.с} = \sqrt{2} = 1{,}41;$

б) ОЦК структура: $r_{1к.с} = \sqrt{3}/4;\ r_{2к.с} = 1/2;\ r_{2к.с} : r_{1к.с} = 2\sqrt{3}/3 = 1{,}15.$

Число атомов в элементарной ячейке легко определяется из расчета доли каждого однотипного атома, приходящейся на элементарную ячейку, и их количества. Например, для ГЦК структуры каждый из 8 атомов, находящихся в вершинах куба, принадлежит только восьмой частью одной элементарной ячейке. Атомы, расположенные в центрах граней, принадлежат 1/2 своей частью элементарной ячейке, а их общее количество равно 6. Отсюда общее число атомов, приходящихся на элементарную ячейку ГЦК структуры равно $4 = (8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2})$.

Периодическая система элементов и структура металлов. Как уже отмечалось, свыше 3/4 всех элементов, входящих в периодическую систему Д. И. Менделеева, представляют собой металлы. Из более чем сотни металлических модификаций элементов (считая и полиморфные) опять же более 3/4 кристаллизуется в трех почти одинаково часто встречающихся вышеназванных типах решеток: ГЦК, ГПУ и ОЦК. Остальные обладают менее симметричными решетками примерно 12 различных типов.

Если проследить изменение кристаллического строения металлов по периодической системе элементов, то следует отметить, что периодический закон в некоторой степени проявляется и в строении металлических кристаллов.

Кристаллическое строение непереходных металлов. В I группе периодической системы все щелочные металлы при нормальных температуре и давлении имеют ОЦК решетку, а все три металла подгруппы меди (Cu, Ag, Au) кристаллизуются в ГЦК решетке.

Металлы II группы с достроенными внутренними электронными оболочками (Be, Mg, Zn и Cd) имеют ГПУ решетку. На примере этих металлов можно заметить, что обычные правильные решетки могут в отдельных случаях значительно искажаться. В то время, как в кристаллической решетке Mg отношение осей *c/a* = 1,624 близко к 1,633 отвечающему плотной упаковке шаров, у Be оно заметно уменьшено (*c/a* = 1,568, что соответствует еще большему сжатию вдоль гексагональной оси). У Zn и Cd, наоборот, это отно-

шение равно 1,85 и 1,89 соответственно, т.е. их элементарные ячейки вытянуты вдоль гексагональной оси. У ртути, наиболее тяжелого элемента II группы с достроенными внутренними электронными оболочками, ромбоэдрическая решетка с к.ч. = 6 (все стороны элементарной ячейки равны, а углы не равны 90°) .

Щелочно-земельные металлы Ca и Sr, у которых полностью незаполненные *d*-состояния, имеют ГЦК решетку, а Ba и Ra – ОЦК решетку, как у щелочных металлов I группы. Последнее можно объяснить слабой связью наружных *s*-электронов (как у щелочных металлов), свидетельством чему являются очень малые первые потенциалы ионизации Ba и Ra, меньшие по величине, чем у Li.

Какую-либо закономерность в структурах металлов III и последующих групп с достроенными внутренними электронными оболочками наметить невозможно. Галлий имеет сложную ромбическую решетку, индий – искаженную ГЦК (c/a = 1,08), таллий – ГПУ. В IV группе олово имеет две модификации: ниже 13,2 °C – серое олово с решеткой алмаза, выше 13,2 °C – белое олово с тетрагональной решеткой, являющейся искаженной решеткой алмаза с отношением осей c/a = 0,55, и с к.ч. = 6 (рис. 3.34).

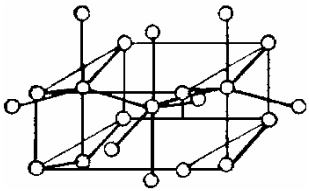


Рис. 3.34. Искаженная тетрагональная решетка алмазного типа для белого олова

Свинец, относящийся к той же группе, имеет типичную металлическую ГЦК решетку. Интересно отметить, что α-полоний, находящийся в VI группе периодической системы, обладает простой кубической решеткой с плотностью упаковки 0,52.

Кристаллическое строение переходных металлов. Переходные металлы как истинные металлы кристаллизуются за очень небольшим исключением в типичные ГЦК, ГПУ и ОЦК структуры. При этом плотнейшие упаковки появляются у начальных и конечных элементов каждого октета переходных металлов, средние же элементы (что соответствует IV, V, VI группам периодической системы) имеют ОЦК модификации. Области существования определенных металлических структур соответствуют одинаковому количеству [$ns + (n - 1)d$] электронов на атом, т.е. располагаются в определенных группах периодической системы.

При наличии полиморфизма ОЦК структура устойчива при предплавильных температурах. Примером этому могут служить реакторные металлы Ti, Zr, Hf, у которых низкотемпературной модификацией является ГПУ структура, а высокотемпературной – ОЦК. Единственным исключением является железо, в котором ОЦК модификация появляется также и в низкотемпературной области.

Характерным исключением из общего правила образования структур переходных металлов является марганец, который имеет четыре модификации:

1) α-Mn, низкотемпературная существует ниже 700 °С; это сложная ОЦК решетка с 58 атомами в элементарной ячейке;

2) β-Mn; 700–1079 °С; сложная ОЦК решетка с 20 атомами в элементарной ячейке;

3) γ-Mn; 1079–1143 °С; тетрагональная гранецентрированная решетка;

4) δ-Mn; 1143-1244 °С ($T_{пл}$); ОЦК.

Кристаллическое строение лантаноидов. Лантаноиды кристаллизуются в основном по типу плотнейших шаровых упаковок. Очень важно отметить, что здесь наблюдается возникновение упаковок с более высокой слойностью. В этих многослойных плотных упаковках сочетаются последовательности чередования слоев, характерные для трехслойных (рис. 3.35, *а*) и двухслойных (рис. 3.35, *б*) упаковок, т.е. для структур типа ГПУ и ГЦК.

Например, α-La образован четырехслойной плотной упаковкой (рис. 3.36, *в*) с одинаковым чередованием ГЦК и ГПУ структур: *ABACABACABAC*. Доля каждой основной плотной упаковки в α-La составляет 50%. Такая последовательность соответствует дефекту упаковки в каждом четвертом слое атомов и ведет к удвоению

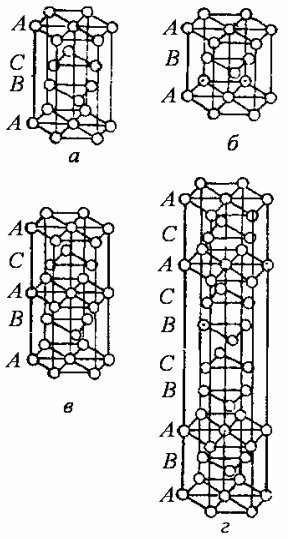


Рис. 3.35. Кристаллические структуры лантаноидов

параметра элементарной ячейки вдоль оси *c*. Такую же структуру имеют β-Ce, α-Pr и α-Nd.

Структура α-Sm представляет собой девятислойную плотную упаковку шаров (рис. 3.35, *г*): *ABABCBCACABABCBCAC*.

Если принять во внимание, что структура Pm до сих пор не уточнена, то из 13 лантаноидов 9 полиморфны, причем все предплавильные модификации у последних имеют ОЦК структуру.

Кристаллические структуры актиноидов. Актиноиды имеют в основном сложные кристаллические решетки, что вызвано близостью расположения на шкале энергий 5*f*-, 6*d*- и 7*s*-уровней. Это, несомненно, приводит при изменении температуры к перераспределению электронов на этих уровнях. Число полиморфных модификаций от тория к плутонию возрастает, достигая своего рода рекордной цифры 6. Рассмотрим лишь два примера кристаллического строения наиболее важных реакторных металлов – урана и плутония.

92-й элемент периодической системы уран имеет три аллотропических модификации:

α-U имеет ромбическую решетку с четырьмя атомами на элементарную ячейку (рис. 3.36). Эта решетка как бы состоит из гофрированных или волнистых слоев, параллельных оси *x*. α-U – низкотемпературная модификация, существующая до 668 °C;

β-U (668–774 °C) имеет сложную тетрагональную решетку с 30 атомами в элементарной ячейке;

γ-U (774–1132 °C) имеет ОЦК решетку.

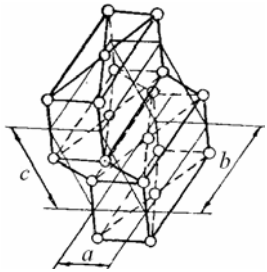


Рис. 3.36. Ромбическая решетка α-U

Плутоний является 94-м элементом периодической системы и имеет 6 полиморфных модификаций:

α-Pu существует до 120 °C, у него моноклинная решетка с 16 атомами на элементарную ячейку;

β-Pu (120–206 °C); моноклинная решетка с 34 атомами на элементарную ячейку. При α→β переходе объем увеличивается на 8,9%, что необычно для металлов;

γ-Pu (206–319 °C); ромбическая, гранецентрированная решетка с 8 атомами на элементарную ячейку;

δ-Pu (319–452 °C); ГЦК решетка с 4 атомами в элементарной ячейке; коэффициент линейного расширения $\alpha = -8{,}6\ 10^{-6}$, т.е. при повышении температуры объем уменьшается;

η-Pu (452–476 °C); тетрагональная объемно центрированная решетка с 2 атомами на элементарную ячейку;

ε-Pu (476–640 °C); ОЦК решетка с 2 атомами на элементарную ячейку.

Следует отметить, что и в U, и в Pu предплавильной модификацией является ОЦК решетка.

Ковалентный и металлический радиусы. С помощью рентгеноструктурного анализа можно легко определить расстояние между ядрами двух атомов одного элемента, связанных ковалентной связью. Для удобства предполагают, что каждый элемент должен иметь одинаковый *ковалентный радиус* во всех своих ковалентных соединениях. Следовательно, если мы знаем, что длина связи в соединении *AB* равна d_{AB} и ковалентный радиус элемента *A* равен r_A, то ковалентный радиус элемента B определяется из соотношения $r_A + r_B = d_{AB}$. Вообще говоря, это соотношение применимо к большому количеству соединений и может быть использовано для получения набора самосогласованных ковалентных радиусов элементов.

Например, расстояние C-C в алмазе равно 0,154 нм и, следовательно, ковалентный радиус углерода равен 0,077 нм. Длина связи C-Cl в хлористом метиле равна 0,176 нм. Поэтому можно предположить, что ковалентный радиус хлора должен быть равен 0,176 – 0,077 = 0,099 нм, что действительно хорошо согласуется с величиной ковалентного радиуса хлора, определенного как половина расстояния Cl-Cl в молекуле Cl_2. Конечно, такие вычисления могут носить лишь приближенный характер, так как предполагается, что связи имеют чисто ковалентную природу. В действительности имеется всегда доля ионной связи, что, естественно, вносит коррективы в размеры атома.

Очень заметно атомный радиус изменяется при изменении типа связи. Так, в кристаллах мышьяка, сурьмы и висмута расстояние между соседними атомами, связанными ковалентной связью, значительно меньше, чем между атомами, связанными силами Ван-дер-Ваальса (см. табл. 3.2).

Металлический радиус – это половина ближайшего расстояния между атомами одного и того же элемента. Он во многом сходен с ковалентным радиусом, но не идентичен ему. Металлический радиус почти всегда больше, чем ковалентный. Например, одновалентные металлические и ковалентные радиусы некоторых элементов различны (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Металлические и ковалентные радиусы некоторых элементов

Металл	$r_{метал}$, нм	$r_{ков}$, нм	Металл	$r_{метал}$, нм	$r_{ков}$, нм
Li	0,155	0,134	Ca	0,197	0,174
Be	0,112	0,090	Sc	0,162	0,144
Na	0,190	0,154	Fe	0,126	0,120

Все $r_{метал}$ приведены к к.ч. = 12, $r_{ков}$ получены из ковалентных соединений металлов. Приведенные данные говорят о том, что металлическая связь заметно отличается от ковалентной.

Если имеется чисто металлическая связь в металлах с искаженной структурой, то межатомные расстояния также изменяются в разных направлениях. Обычно за атомный диаметр принимают либо минимальное расстояние между соседями, либо среднеарифметическое из двух или более значений.

В кристаллах с правильными неискаженными металлическими структурами атомный диаметр определяется однозначно, поскольку все соседи каждого атома находятся на одном и том же расстоянии.

Картина заметно усложняется при наличии полиморфных превращений. Изменяется или не изменяется атомный диаметр при полиморфных превращениях?

Допустим, что при полиморфизме атомный диаметр не изменяется. Предположим, что в ГЦК решетке диаметр атома d = const. Примем объем этого атома за единицу. Как изменится объем кристалла при полиморфном превращении, когда решетка ГЦК переходит в ОЦК?

Степень компактности для этих решеток имеет значения: для ГЦК – 0,74, для ОЦК – 0,68. Объем кристалла, приходящийся на

один атом, для ГЦК равен 1/0,74, для ОЦК – 1/0,68. Отношение этих объемов 0,74/0,68 = 1,09 означает, что если при полиморфном превращении ГЦК→ОЦК считать атомный диаметр постоянным, то при этом объем кристалла должен увеличиться на 9%. Этого конечно нет.

Примером полиморфного перехода ГЦК→ОЦК служит полиморфное превращение γ-Fe→α-Fe, где γ-Fe имеет ГЦК решетку, а α-Fe – ОЦК. Если бы в результате полиморфного перехода γ-Fe→α-Fe объем возрастал на 9%, то по всей вероятности наблюдалось бы отслаивание, разрушение кристалла α-Fe. На самом деле этого не наблюдается. Как показали дилатометрические измерения при переходе γ-Fe→α-Fe объем увеличивается лишь на 0,8%. Остальное уменьшение компактности (т.е. почти 90% уменьшения компактности) компенсируется одновременным уменьшением межатомных расстояний. Следовательно, *при полиморфных превращениях с изменением координационного числа кристалла изменяются и атомные диаметры*; причем, всегда *увеличение координационного числа сопровождается увеличением межатомных расстояний и наоборот*.

Переходные коэффициенты для атомных диаметров при полиморфных превращениях почти всегда бывают одни и те же для данного координационного числа и их можно свести в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Переходные коэффициенты при полиморфных превращениях для различных значений координационного числа

Координационное число	12	8	6	4	3	1
Атомный диаметр	1,00	0,97	0,96	0,88	0,81	0,72

Эта таблица применима в случае, когда тип химической связи при полиморфном превращении не изменяется. Когда же превращение сопровождается изменением типа связи между атомами, то оно приводит к значительным изменениям объема. Например, в олове наблюдается такой полиморфный переход:

Sn белое	→	Sn серое
металлическая связь		ковалентная связь
к.ч. = 6		к.ч. = 4

При таком переходе в олове, несмотря на значительное уменьшение атомного радиуса (на 8%), объем, приходящийся на долю каждого атома, увеличивается более чем на 20%. Вследствие этого в новых кристаллах олова возникают сильнейшие напряжения, которые вызывают разрушение этих очень хрупких кристаллов, и металл рассыпается в порошок – происходит явление так называемой «*оловянной чумы*».

Есть некоторые особенности в определении атомных диаметров в твердых растворах. В качестве примера возьмем твердый раствор замещения, образуемый хромом и никелем. Допустим, что хром растворяется в никеле. Известно, что у никеля ГЦК решетка с к.ч. = 12, а у хрома – ОЦК решетка с к.ч. = 8. Следовательно, ОЦК металл растворяется в ГЦК металле, а так как атомы хрома помешаются в ГЦК решетку никеля, то диаметр хрома при растворении в никеле должен несколько увеличиться.

Таким образом, хром, входя в ГЦК решетку никеля и замещая его атомы, имеет несколько больший атомный диаметр, чем в чистом элементе. Такое увеличение размера атома хрома вызывает некоторое искажение решетки никеля и увеличение параметра решетки твердого раствора.

На практике все диаметры атомов приводят к к.ч. = 12 и составляют специальную таблицу атомных диаметров.

Полиморфизм кристаллов с металлической и ковалентной связью. На примере лантаноидов, урана и плутония было видно, что ряду металлов свойственна не одна, а две и более кристаллические структуры, устойчивые при различных температурах и давлениях. Этими свойствами кристаллы обязаны полиморфизму. *Полиморфизмом называется изменение типа кристаллической структуры при изменении температуры или давления.* Такие структуры называют *полиморфными формами* или *модификациями* вещества, а переход от одной модификации к другой – *полиморфными превращениями*. Например, цирконий имеет две модификации. Низкотемпературная модификация α-Zr имеет ГПУ решетку с

отношением *c/a* = 1,589 и существует до 863 °С; высокотемпературная модификация β-Zr имеет ОЦК решетку и существует в интервале температур 863–1845 °С, т.е. до температуры плавления.

У щелочных металлов долгое время была известна лишь ОЦК решетка. Однако при очень низкой температуре у натрия (при 35 К) и лития (при 78 К) обнаружена также плотнейшая ГПУ структура.

При повышении давления также наблюдаются полиморфные превращения. Кремний и германий, которые при обычных условиях представляют собой полупроводники, при высоких давлениях переходят в металлическую модификацию с решеткой белого олова.

Полиморфный переход от одной модификации к другой сопровождается выделением или поглощением скрытой теплоты превращения и поэтому является *фазовым переходом первого рода*.

Ковалентные кристаллы, кристаллические структуры которых построены по правилу 8-*N*, в обычных условиях не обладают металлической проводимостью. Однако с повышением температуры у некоторых из них (Sb, Bi, Si, Ge, Te) вследствие возрастания энергии внешних электронов вблизи температуры плавления появляется металлическая проводимость, а после плавления все их электроны из валентной зоны переходят в полосу проводимости, и эти элементы из ковалентных кристаллов превращаются в жидкие металлы. Плавление в этом случае сопровождается радикальным изменением типа связи.

У олова такой переход происходит в твердом состоянии. При 13,2 °С алмазоподобная структура α-Sn переходит в тетраэдрически искаженную ОЦК решетку металлического β-Sn.

Некоторые переходные металлы при комнатных и низких температурах имеют признаки ковалентных связей, например α- и β-марганец – очень хрупкий из-за наличия доли направленной ковалентностной связи, но при повышении температуры направленные связи разрушаются и марганец переходит в металлические γ- и δ-модификации с ГЦ тетрагональной и ОЦК решетками соответственно. Тоже самое отмечается и у низкотемпературных модификаций урана, плутония, нептуния.

Общая закономерность такова: *у элементов, как и у соединений, с повышением температуры наблюдаются только переходы от*

ковалентных или ковалентно-металлических структур к металлическим, но никогда не встречаются обратные переходы.

Полиморфизм сильнее всего распространен среди металлов переходных групп, лантаноидов и актиноидов. Эта склонность металлов переходных групп к полиморфизму обусловлена близостью энергетических уровней *ns*- и (*n*–1)*d*-электронов, например 4*s* и 3*d*, 5*s* и 4*d*, и легкостью перехода *s*-электронов в *d*-состояние и, наоборот, *d*-электронов в *s*-состояние при изменении температуры. У лантаноидов и актиноидов имеется также возможность при изменении температуры переходить с неполностью заполненных внутренних *f*-оболочек и *d*-оболочек в *s*- и *p*-состояния. Такие переходы электронов при изменении температуры у переходных металлов, актиноидов и лантаноидов приводят к изменению концентрации электронного газа и заряда ионных остатков, что требует изменения расположения атомов в пространстве, т.е. к изменению строения кристаллической структуры.

Ионная связь. Атомы, стоящие в периодической системе Д. И. Менделеева рядом с инертными газами, обладают склонностью принимать их конфигурацию либо путем отдачи, либо путем принятия электронов. У атомов щелочных металлов, стоящих непосредственно за инертными газами, валентный электрон слабо связан с ядром, так как движется вне заполненного слоя. Поэтому этот электрон может быть легко удален от атома. У галоидов, стоящих непосредственно перед инертными газами, недостает одного электрона для заполнения устойчивого слоя благородного газа. Поэтому галоиды обладают высоким сродством к дополнительному электрону.

Ионная связь образуется при соединении электроположительного элемента с электроотрицательным.

Электроотрицательность элементов характеризует стремление данного атома к присоединению электронов при образовании химической связи. Она является относительной характеристикой. Например, атом *B* при взаимодействии с атомом *A* может захватывать у него электрон и, наоборот, при взаимодействии с атомом *C* – отдавать последнему свой электрон. В этом случае по величине электроотрицательности атомы располагаются в ряд $A<B<C$.

Представим себе, что во взаимодействие вступают атомы A и B и химическая связь осуществляется за счет смещения электрона от одного атома к другому. Допустим, электрон переходит от A к B. Этот процесс связан с выделением энергии ($E_B - J_A$), где E_B – сродство к электрону атома B, а J_A – энергия ионизации атома A. При обратном переходе будет выделяться энергия ($E_A - J_B$). Направление процесса определится максимальным выигрышем энергии, так как выделение энергии стабилизирует систему. Допустим, что фактический переход происходит от атома A к атому B. Это означает, что

$$(E_B - J_A) > (E_A - J_B) \quad \text{или} \quad (J_B + E_B) > (J_A + E_A).$$

Величина $1/2(J+E)$ получила название электроотрицательности. Обозначим ее через χ. Следовательно, $\chi = (J+E)/2$. Таким образом, электрон переместится к атому того элемента, который имеет большую электроотрицательность.

Приведенный способ вычисления электроотрицательности был предложен Мулликеном.

Полинг рекомендовал другой способ определения электроотрицательности. По Полингу электроотрицательность определяется из *энергии диссоциации молекул D*. Разность электроотрицательностей $\Delta\chi$ двух атомов A и B, которые могут образовывать молекулы AB, A_2, B_2 будет равна $\Delta\chi = 0{,}208(D_{AB} - \sqrt{D_{A_2} D_{B_2}})$, эВ.

Всего было предложено около 20 шкал электроотрицательности, в основу которых положены различные свойства веществ (межатомные расстояния, энергии связей и т.д.). Однако относительные значения $\Delta\chi$ для всех шкал близки. Следовательно, качественное совпадение результатов в различных шкалах означает совпадение расположения элементов в ряду электроотрицательностей.

Наиболее четко ионная связь выражена при образовании молекулы из атома с очень большой электроотрицательностью и атома с низким потенциалом ионизации и, следовательно, с малой электроотрицательностью.

Типичными представителями ионных или гетерополярных соединений являются галоидно-водородные соединения типа HCl,

HBr, HI и соединения галоидов с щелочными металлами, например NaCl, KBr и т д.

С классической точки зрения ионная связь между двумя элементами образуется путем безвозвратного перехода электронов от одного элемента к другому, а молекула образуется при взаимодействии ионов этих элементов. Например, молекула NaCl состоит из ионов Na^+ и Cl^-, обладающих электронным строением соответственно неона и аргона. Взаимодействие этих двух противоположно заряженных составных частей молекулы сводится в основном к их электростатическому притяжению.

Проверим, действительно ли это так. Посмотрим, не может ли в случае образования газообразной молекулы NaCl проявиться ковалентная связь. Предпосылки для такой возможности есть, так как на внешней 3*s*-оболочке натрия недостает одного электрона: его электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s$, а у хлора нет одного электрона на 3*p*-оболочке: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

Можно предположить, что в молекуле NaCl взаимодействие между натрием и хлором подобно взаимодействию в галоидных молекулах Cl_2, I_2 и т.д. и в молекулах типа Li_2, Na_2, атомы в которых также связаны ковалентной связью. Было обнаружено существование молекул Na_2, K_2, Li_2, аналогичных молекуле H_2.

Определим, чему равна энергия связи молекулы NaCl в предположении, что здесь ковалентная связь.

В общем виде энергия диссоциации молекулы *AB* (энергия диссоциации соответствует энергии связи), если связь ковалентная, равна $D_{AB} = (D_{AA} + D_{BB})/2$. Проверим, совпадут ли данные по энергии связи для молекулы NaCl, рассчитанные по формуле $U_{NaCl} = (U_{Na_2} + U_{Cl_2})/2$ с экспериментальными данными по энергии связи.

Так, энергии связи молекул из однородных атомов для некоторых элементов, связанных ковалентной связью, следующие (в эВ): Cl_2 – 2,48; Br_2 – 1,96; I_2 – 1,52; Na_2 – 0,74; K_2 – 0,52.

Сравним расчетные и экспериментальные данные по энергии связи для некоторых молекул, составленных из разных, но однотипных атомов, связанных ковалентной связью (в эВ) (табл. 3.6).

Таблица 3.6

Расчетные и экспериментальные данные по энергии связи для молекул с ковалентной связью

Энергия связи	BrCl	ICl	IBr	NaK
$U_{\text{расч}}$, эВ	2,22	2,0	1,74	0,63
$U_{\text{эксп}}$, эВ	2,26	2,13	1,83	0,63

Как видно, вычисленные и экспериментальные результаты хорошо совпадают. Значит, в этих молекулах действительно имеет место ковалентная связь.

Рассмотрим газообразную молекулу NaCl. Расчетные данные по энергии связи $U_{\text{расч}} = (2{,}48+0{,}74)/2 = 1{,}61$ эВ, а эксперимент дает $U_{\text{эксп}} = 4{,}26$ эВ (данные по энергии диссоциации NaCl, полученные спектроскопическим методом).

Если предполагать в молекуле NaCl ковалентную связь, то получается резкое несовпадение расчетных данных по энергии связи с экспериментальными. Таким образом, в молекуле NaCl ковалентной связи нет; следовательно, нет и обмена электронами между натрием и хлором.

Установив отсутствие ковалентной связи в NaCl, считаем, что связь осуществляется путем кулоновского взаимодействия конов. Энергия связи (или, что то же самое, энергия образования ионной молекулы из нейтральных атомов) равна сумме двух слагаемых:

$$E_{\text{NaCl}} = E_{\text{в.и}} + E_{\text{о.и}},$$

где $E_{\text{о.и}}$ – энергия образования ионов, $E_{\text{в.и}}$ – энергия взаимодействия ионов.

Определим энергию образования ионов $E_{\text{о.и}}$, которая складывается из потенциала ионизации J и сродства к электрону $E_{\text{срод}}$.

Сродство атома к электрону – это энергия, которая либо выделяется (+), либо затрачивается (–) при присоединении к нейтральному атому одного электрона. Следовательно, эта энергия по своему характеру противоположна потенциалу ионизации.

Данные по сродству к электрону приведены в табл. 3.7. Из таблицы видно, что электрон легко присоединяется к тем атомам, у которых неполностью заполнены *s*- и *p*-оболочки, особенно если

при этом образуется инертный элемент (например, фтор и хлор). У тех же атомов, которые имеют полностью заполненные оболочки, присоединение *s*- и *p*-электрона на соседнюю *p*- или *s*-оболочку требует большой затраты энергии (например, бериллий и инертные газы неон и аргон).

Таблица 3.7

Сродство атомов некоторых элементов к электрону

Элемент	H	Cu	Li	Be	F	Ne	Na	Cl	Ar
$E_{\text{срод}}$, эВ	0,71	1,0	0,52	–0,61	4,1	–1,22	0,22	3,7	–1,0

Из табл. 3.7 также следует, что присоединять электрон энергетически выгоднее к хлору, чем к натрию. Так, величина потенциала ионизации для натрия $J_{1\text{Na}} = -5{,}12$ эВ, для хлора $J_{1\text{Cl}} = -13{,}04$ эВ.

Для образования ионной молекулы может быть два варианта:

1) $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$: $E_{\text{о.и}} = J_{1\text{Na}} + E_{\text{срод.Cl}} = -5{,}12 + 3{,}7 = -1{,}42$ эВ,

2) $\text{Na}^- + \text{Cl}^+$: $E_{\text{о.и}} = E_{\text{срод.Na}} + J_{1\text{Cl}} = 0{,}22 - 13{,}01 = -13{,}82$ эВ.

Конечно, первый вариант энергетически более выгоден.

Подсчитаем кулоновскую энергию взаимодействия ионов $E_{\text{в.и}}$ в молекуле. Эта энергия одинакова для обоих вариантов и равна

$$E_{\text{в.и}} = \frac{e^2}{r} = 5{,}78 \text{ эВ}.$$

Таким образом, энергия образования ионной молекулы NaCl $E_{\text{NaCl}} = 5{,}78 - 1{,}42 = 4{,}36$ (эВ), а эксперимент дает $E_{\text{NaCl}} = 4{,}26$ эВ. Следовательно, имеется хорошее согласование расчетных и экспериментальных данных, что говорит о правильности последнего предположения.

Структура ионных кристаллов. Так как *анионы* образуются путем присоединения электронов к нейтральным атомам, то они по своим размерам больше последних и, конечно, еще больше *катионов*, у которых электроны отбираются. Поэтому, как правило, *анионы самых разных элементов больше катионов.*

Важно также отметить, что образование ионов приводит к появлению у них электронной структуры инертных элементов, обла-

дающих сферической симметрией электронного облака. Взаимодействие же сферически симметричных ионов является ненаправленным и ненасыщенным.

В ионных кристаллах катионы располагаются обычно в пустотах, образующихся между анионами. Таким образом, *ионная связь образуется благодаря электростатическому взаимодействию между ионами разных знаков*; при этом ближайшими соседями (в первой координационной сфере) у каждого иона являются противоположно заряженные ионы.

Основное заполнение пространства шарами-ионами из-за своих больших размеров осуществляют анионы. В связи с ненасыщенностью и ненаправленностью связи *анионы образуют плотную шаровую упаковку*. *Катионы же размещаются в пустотах*, соответствующих их размерам.

Пустоты в плотных упаковках. В плотнейших упаковках шаров (ГЦК и ГПУ) существуют пустоты трех типов (см. п. 1.4): треугольная, тетраэдрическая и октаэдрическая. За радиус пустоты принимается радиус шара, который можно в нее поместить.

Треугольная пустота расположена между тремя плотноупакованными шарами (рис. 3.37, *а*).

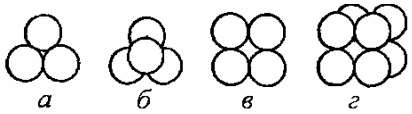


Рис. 3.37. Пустоты в плотных упаковках:
а – треугольная, *б* – тетраэдрическая, в – октаэдрическая; *г* – кубическая

Если радиус атома-шара принять равным 1, то радиус треугольной пустоты

$$r_{\text{т.п}} = \frac{2}{\sqrt{3}} - 1 = 0{,}15 .$$

Тетраэдрическая пустота находится в центре четырех плотноупакованных шаров (рис. 3.37, *б*), т.е. в центре тетраэдра. Ее радиус

$$r_{\text{т.п}} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0{,}22 .$$

Октаэдрическая пустота окружена шестью шарами, образующими правильный октаэдр (рис. 3.37, *в*); $r_{\text{о.п}} = \sqrt{2} - 1 = 0{,}41$.

Для дальнейшего описания структур ионных кристаллов необходимо также познакомиться с кубической пустотой, находящейся

в центре восьми шаров, которые образуют элементарную ячейку простой кубической решетки (рис. 3.37, *г*); $r_{к.п} = \sqrt{3} - 1 = 0{,}73$.

На рис. 1.51 и 1.53 показано, как располагаются тетраэдрические пустоты в ГЦК и в ГПУ структурах, а также октаэдрическая пустота в ГЦК структуре.

На каждый атом в ГЦК и ГПУ решетках приходится одна октаэдрическая пустота и две тетраэдрических. В простой кубической решетке на один атом приходится одна кубическая пустота.

Образование структур ионных кристаллов на основе плотных упаковок. Рассмотрим структуру, в которой небольшой катион окружен несколькими анионами. Ясно, что максимально возможное количество окружающих этот катион анионов определяется относительными размерами обоих ионов и имеет место в том случае, когда анионы находятся в контакте как друг с другом, так и с центральным катионом (рис. 3.38, *а*).

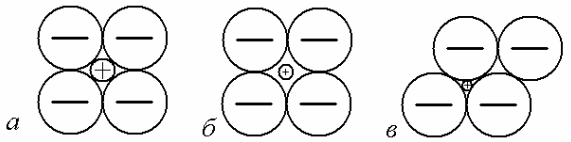


Рис. 3.38. Расположение катионов в пустотах ионных кристаллов:
а – стабильная система; *б* – менее стабильная система; *в* – переход к другой координации

Если значения радиусов анионов больше значений, отвечающих этим условиям, то анионы не находятся больше в контакте с центральным катионом (рис. 3.38, *б*). Такое удаление положительных и отрицательных зарядов друг от друга требует затраты избыточной работы против кулоновских сил притяжения так, что потенциальная энергия системы увеличивается, а ее стабильность уменьшается. Поэтому для данного типа *координации* имеется критическое отношение радиусов, за пределами которого структура перестает быть устойчивой и можно ожидать перехода к другой координации (рис 3.38, *в*).

Если катион относительно велик и раздвигает анионы, то соответствующая конфигурация также будет устойчивой. Однако, если соотношение радиусов катиона и аниона $r_к/r_а$ окажется таким, что

будет возможно соблюдение плотных контактов между катионом и большим числом анионов, то произойдёт перестройка конфигурации в направлении повышения координационного числа.

Предельные значения отношений ионных радиусов $r_к/r_а$ для некоторых наиболее симметричных координаций приведены в табл. 3.8.

Таблица 3.8

Предельные значения отношения ионных радиусов для некоторых симметричных координаций

Координационное число	Координация	$r_к/r_а$
3	Треугольник	0,155–0,22
4	Тетраэдр	0,22–0,41
6	Октаэдр	0,41–0,73
8	Куб	0,73–1,00

Из принципа электронейтральности кристалла, т.е. из равенства сумм положительного и отрицательного зарядов, следует, что некоторые виды пустот могут быть заполнены не полностью.

Рассмотрим некоторые ***примеры структур ионных кристаллов***.

Структура типа NaCl представляет собой плотнейшую ГЦК упаковку анионов хлора Cl^- с заполнением всех октаэдрических пустот катионами натрия Na^+.

Как видно из рис. 1.57, вдоль всех главных осей идет чередование ионов натрия и хлора. Радиусы ионов: $r_{Na^+} = 0{,}098$ нм, $r_{Cl^-} = 0{,}181$ нм, отношение $r_к / r_а = 0{,}54$. Согласно данным табл. 3.7 при таком отношении $r_к / r_а$ выгодно заполнение октаэдрических пустот, что и наблюдается на самом деле. Радиус октаэдрической пустоты $r_{о.п} \cong 0{,}074$ нм, а радиус катиона натрия $r_{Na^+} = 0{,}098$ нм, т.е. $r_к > r_{о.п}$ При таком соотношении будет наблюдаться некоторое расталкивание анионов.

Структура типа NiAs – тоже плотнейшая упаковка ГПУ анионов с катионами, заполняющими все октаэдрические пустоты. Как и в NaCl здесь заполнение идет атом на атом.

Структура типа α-ZnS – ионное соединение, называемое цинковой обманкой или кубическим сфалеритом. Она построена таким образом: анионы серы S^{2-} – образуют ГЦК структуру, а катионы цинка Zn^{2+} располагаются в половине тетраэдрических пустот.

Как видно из рис. 1.59, катионы цинка Zn^{2+} расположены так же, как и в решетке алмаза, т.е. в центре половины маленьких кубиков. Соединение α-ZnS называют алмазоподобным, так как если все атомы цинка и серы заменить на атомы углерода, то структура сфалерита перейдет за структуру алмаза. Структура типа β-ZnS – гексагональный вюрцит (вторая модификация ZnS). У β-ZnS анионы серы расположены в узлах ГПУ решетки, а катионы цинка заполняют половину ее тетраэдрических пустот.

Структура типа CaF_2. Это ионное соединение называют кольцевым шпатом или флюоритом. Размеры ионов: $r_{Ca^{2+}} = 0{,}104$ нм, $r_{F^-} = 0{,}133$ нм. Отношение $r_к / r_а = 0{,}78$ свидетельствует о том, что должны заполняться кубические пустоты. При этом заполняется только половина кубических пустот. Иногда изображают решетку CaF_2 несколько иначе (см. рис. 1.62). В узлах ГЦК решетки помещают ионы кальция Ca^{2+}. Ионы фтора F^- располагаются в центрах восьми маленьких кубиков.

Структура типа CsCl. Размеры ионов цезия и хлора: $r_{Cs^+} = 0{,}165$ нм, $r_{Cl^-} = 0{,}181$ нм. Отношение $r_к / r_а = 0{,}91$ следовательно, должны заполняться кубические пустоты. Решетку простого куба образуют анионы хлора, а катионы цезия заполняют все кубические пустоты (см. рис. 1.58).

Радиусы ионов. Вследствие перераспределения электронной плотности валентных электронов при образовании кристаллов с ионной связью атомы превращаются в ионы. В результате взаимодействия ионов межатомные расстояния становятся равными суммам ионных радиусов и отличаются от сумм атомных радиусов

$$d_{A^+B^-} = r_{A^+} + r_{B^-}.$$

Рассмотрим соединения натрия и калия с галоидами и сравним межплоскостные расстояния, которые были определены рентгено-

графически. Запишем разность межплоскостных расстояний для одинаковых галоидов (в нм):

$$d_{KF} - d_{NaF} = 0{,}036,\ d_{KCl} - d_{NaCl} = 0{,}033,$$
$$d_{KBr} - d_{NaBr} = 0{,}031,\ d_{KI} - d_{NaI} = 0{,}030.$$

Все приведенные в примере ионные соединения имеют структуру типа NaCl. Разность в значениях межплоскостных расстояний для этих соединений имеет примерно одинаковые значения и среднее значение равно 0,033 нм. Эта величина является не чем иным, как разностью радиусов ионов калия и натрия, т.е. $r_{K^+} - r_{Na^+} = 0{,}033$ нм. Поэтому можно заключить, что если тип структуры при замене одного галоида на другой в ионном соединении один и тот же, то размеры ионов не изменяются.

Ионные соединения можно представить как плотный контакт ионов разных знаков. Тогда межплоскостное расстояние в них представляет собой сумму радиусов ионов разных знаков. Межплоскостное расстояние $d_{A^+B^-}$ может быть легко определено при помощи дифракционных методов. Для определения ионных радиусов из их сумм нужно знать значение ионного радиуса хотя бы одного из компонентов или отношение ионных радиусов.

Существуют несколько методов определения радиуса иона или отношения радиусов, с помощью которых были составлены таблицы ионов. Первая таблица ионных радиусов была опубликована Гольдшмидтом. В основу своей таблицы он положил экспериментально определённые значения радиусов ионов кислорода и фтора. У Гольдшмидта эти ионы имели такие значения радиусов $r_{O^{2-}} = 0{,}132$ нм, $r_{F^-} = 0{,}133$ нм. Значения ионных радиусов во всех таблицах приведены к к.ч. = 6.

Полинг составил таблицу, в основу которой он положил значения радиусов ионов кислорода $r_{O^{2-}} = 0{,}140$ нм и фтора $r_{F^-} = 0{,}136$ нм.

У нас в стране таблицу радиусов ионов впервые составили Г. Б. Бокий и Н.В. Белов. Основанием для таблицы послужили средние значения радиусов ионов кислорода и фтора между данными Гольдшмидта и Полинга.

Значения ионных радиусов для к.ч. = 6, приведенные в таблицах, составленных различными авторами, совпадают в пределах ошибки в ±3%.

Если проследить за такими элементами, как ^{11}Na, ^{12}Mg, ^{13}Al, ^{14}Si, которые следуют один за другим в периодической таблице, то при удалении у них внешних валентных электронов все вновь образовавшиеся катионы приобретают одинаковое электронное строение – структуру инертного неона. Однако радиусы этих катионов оказываются не одинаковыми. Хотя оболочка этих ионов одна и та же по количеству электронов и их энергетическому состоянию, но размеры ионов различны и уменьшаются с увеличением числа отобранных электронов при ионизации. Это явление объясняется тем, что при увеличении числа отобранных электронов в этих элементах увеличивается заряд ядра. Следовательно, оставшиеся электроны сильнее притягиваются к ядру.

Во всех группах периодической системы радиусы одинаково построенных ионов возрастают с увеличением атомного номера элемента, но за счет лантаноидного сжатия радиусы ионов элементов шестого периода оказываются приблизительно равными радиусам ионов элементов пятого периода.

Изоморфизм и морфотропия. Рассмотрим несколько ионных соединений щелочных металлов с галоидом бромом: LiBr, NaBr, KBr, RbBr и CsBr. Первые четыре соединения имеют решетку типа NaCl, а пятое соединение CsBr кристаллизуется в решетке типа CsCl.

В первых четырех случаях наблюдается явление *изоморфизма* – сохранение типа структуры при замене одних структурных частиц на другие, химически родственные. Но при переходе от Rb к Cs отмечается изменение типа структуры, наблюдается явление *морфотропии.*

Геометрическую основу явления морфотропии можно легко увидеть из данных табл. 3.9. Как видно из таблицы, у соединений LiBr, Nabr, KBr и RbBr отношение $r_к / r_а$ находится в пределах 0,41–0,73, т.е. в тех пределах, когда энергетически и геометрически наиболее выгодно заполнение октаэдрических пустот. Правда, у соединения RbBr это отношение (0,76) находится на пределе и, как будет ясно далее при рассмотрении явления полиморфизма, при

определенных условиях в соединении RbBr может наблюдаться изменение структуры.

Таблица 3.9

Геометрическая основа явлений изоморфизма и морфотропии в ионных кристаллах

Ионы	Ионный радиус, нм	$r_к/r_а$	Ионы	Ионный радиус, нм	$r_к/r_а$
Li^+	0,078	0,40	Rb^+	0,149	0,76
Na^+	0,098	0,50	Cs^+	0,165	0,84
K^+	0,133	0,68	Br^-	0,196	-

Только для одного, из этих соединений, а именно для CsBr отношение $r_к / r_а = 0{,}84$, т.е. значительно выше 0,73, поэтому для него наиболее выгодным является заполнение кубических пустот катионами.

Полиморфизм. Как было отмечено выше, отношение $r_к / r_а$ для соединения RbBr лежит выше морфотропного перехода, однако кристалл RbBr при нормальных условиях сохраняет структуру типа NaCl с октаэдрической конфигурацией. Однако под влиянием давления соединение RbBr испытывает полиморфное превращение. Рентгеновские исследования показали, что при высоких давлениях соединение RbBr имеет структуру типа CsCl, т.е. катионы Rb^+ уже располагаются в кубических пустотах, а не в октаэдрических. Такая перестройка вызвана тем, что изменение координационного числа от 6 до 8 сопровождается значительным увеличением компактности, от 50 до 68%, при этом объем уменьшается примерно на 15%. Такого типа полиморфные превращения наблюдаются и в соединениях RbCl, RbI.

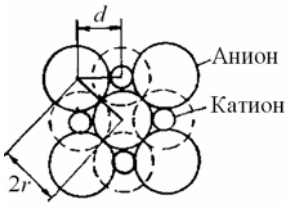


Рис. 3.39. Расположение анионов и катионов в веществах со структурой NaCl

Полиморфные превращения в ионных соединениях могут наблюдаться и при изменении температуры. Так, низкотемпературная модификация CsCl имеет структуру типа NaCl, когда катионами Cs^+ заполняются октаэдрические, а не кубические пустоты (рис. 3.39).

Это явление объясняется тем, что при изменении температуры радиусы различных ионов в соединении изменяются по-разному и отношение также изменяется. При этом если отношение $r_к / r_а$ при нормальных условиях было близко к критическому, возможно такое изменение отношения $r_к / r_а$ при изменении внешних условий, что более выгодным будет заполнение пустот другого вида.

Силы Ван-дер-Ваальса. Структуры молекулярных кристаллов. Число кристаллов, образованных силами Ван-дер-Ваальса, достаточно велико. Эти силы действуют в кристаллах инертных элементов и в кристаллах, состоящих из насыщенных молекул, которые сами образованы из отдельных атомов с помощью ковалентной связи.

Происхождение сил Ван-дер-Ваальса обусловлено наличием поляризации нейтральных атомов или молекул под действием электрического поля и возникновением дипольных электрических моментов.

Необходимо отметить, что эта связь самая слабая из всех рассмотренных выше типов химической связи. К примеру, энергия связи атомов в молекуле водорода, которая может характеризоваться энергией диссоциации, равна примерно 4,35 эВ. Для разрушения же кристалла, состоящего из молекул водорода и образованного силами Ван-дер-Ваальса, достаточно затратить теплоту сублимации, которая в 200 раз меньше энергии диссоциации. Однако силы Ван-дер-Ваальса, создающие межмолекулярную связь, являются важнейшими, определяющими свойства вещества в твердом состоянии,

Силы Ван-дер-Ваальса характеризуются тремя эффектами: *ориентационным, индукционным и дисперсионным.* Все эти эффекты объединяет одно общее качество – электростатическое взаимодействие между собой электрических диполей.

Ориентационный эффект представляет самый простейший вид взаимодействия молекул, имеющих постоянные электрические дипольные моменты. Наличие у молекул, образованных с помощью ковалентной связи, постоянных дипольных моментов легко себе представить, если учесть различную электроотрицательность взаи-

модействующих атомов и часто встречающуюся несимметричность расположения атомов в пространстве. Последнее приводит у таких молекул к появлению некоторой доли ценности связи. Типичным примером такой молекулы может служить молекула аммиака NH_3.

Если теперь расположить молекулы так, чтобы отрицательные половины одних диполей находились рядом с положительными половинами других, т.е. если создать упорядоченное правильное чередование диполей, то появится притяжение между молекулами (рис. 3.40, *а*).

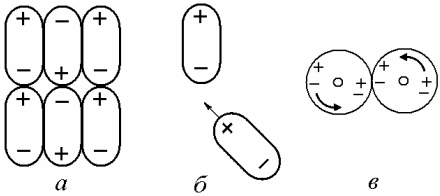


Рис. 3.40. Эффекты сил Ван-дер-Ваальса: ориентационный (*а*), индукционный (*б*) и дисперсионный (*в*)

Энергия такой кристаллической структуры будет значительно меньше энергии хаотического расположения, а говоря более точно, будет наблюдаться минимум энергии системы.

Второй эффект не имеет самостоятельного значения, он является дополнением к первому и отражает то обстоятельство, что дипольные моменты изолированных молекул меньше дипольных моментов тех же молекул при их попадании в кристаллическую решетку. В последнем случае они находятся в окружении электрических зарядов соседних диполей. Когда же к данному диполю приближается другой электрический заряд, то в силу большой подвижности электронного облака в молекуле наводится (индуцируется) дополнительный дипольный момент, который суммируется с первоначальным (рис. 3.40, *б*).

Наряду с описанными выше эффектами в молекулярных кристаллах всегда присутствует третий эффект – дисперсионный. Он приобретает основную роль, когда связь Ван-дер-Ваальса образуется между симметричными атомами или молекулами. Так, атомы инертных элементов не образуют молекул и обладают сферически симметричными электронными облаками. Никаких постоянных дипольных моментов у них, конечно, нет. Однако из-за невозможности постоянно поддерживать динамическое строго сферически

симметричное расположение электронов в любой момент времени у таких атомов всегда будут существовать мгновенные дипольные моменты (наподобие существования такого момента у простейшего атома – водорода). Если расположить атомы инертных элементов на реальном для кристалла межатомном расстоянии, то энергия такой системы уменьшится при условии, что положение в пространстве мгновенных дипольных моментов во времени будет изменяться одинаково, синхронно (рис. 3.40, *в*). При этом должно наблюдаться взаимное притяжение атомов.

Дисперсионные силы являются универсальными силами, которые действуют не только между атомами с заполненными оболочками (инертными), но и между любыми атомами, ионами и молекулами. При наличии сильного взаимодействия (химической связи) дисперсионное взаимодействие играет роль небольшой добавки, которая часто не учитывается. В остальных случаях дисперсионное взаимодействие составляет значительную долю общего межмолекулярного взаимодействия, а в случаях, аналогичных взаимодействию атомов инертных элементов, дисперсионные силы являются единственным типом сил притяжения между частицами.

Уже отмечалось, что прочность связей в случае сил Ван-дер-Ваальса невелика по сравнению с другими видами связей. В некоторой степени мерой характеристики сил связи могут служить температуры плавления и кипения. В табл. 3.10 приведены данные по $T_{пл}$ и $T_{кип}$ для некоторых инертных элементов.

Таблица 3.10

Температуры плавления и кипения инертных элементов

Элемент	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Элемент	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C
Ne	–248,7	–246,3	Kr	–156,9	–152,9
Ar	–189,3	–185,6	Xe	–111,8	–108,0

Как видно из данных табл. 3.10, инертные элементы имеют очень низкие температуры плавления и кипения, что подтверждает слабость связи в кристаллах этих элементов. Следует также отметить, что при переходе от неона к ксенону $T_{пл}$ и $T_{кип}$ заметно повы-

шаются. Такое изменение температур плавления и кипения связано с тем, что при переходе от неона к ксенону растет общее число электронов на оболочках этих элементов и, следовательно, большее количество электронов может участвовать в создании дисперсионных сил притяжения.

В кристаллах, связанных силами Ван-дер-Ваальса, направленности и насыщаемости связей нет. Поэтому с помощью связи этого типа образуются кристаллы с плотнейшими ГЦК и ГПУ решетками, так как в этом случае энергия системы тем меньше, чем ближе атомы друг к другу.

Например, неон и аргон кристаллизуются в ГЦК структуру, насыщенная молекула азота N_2 – в ГПУ, молекулы CH_4 – в ГЦК.

3.2. Основы электронной теории кристаллов

Электронная теория кристаллических твердых тел изначально разрабатывалась применительно к металлам. Металлы занимают особое положение в физике твердого тела, обнаруживая ряд отличительных свойств, отсутствующих у других твердых тел. Металлы обладают высокой тепло- и электропроводностью, уникальными термоэлектрическими и гальваномагнитными свойствами, сильным парамагнетизмом и ферромагнетизмом, ковкостью и пластичностью, металлическим блеском и непрозрачностью. Необходимость объяснения подобных свойств металлов стимулировала создание современной электронной теории твердого тела. Для объяснения свойств неметаллических твердых тел было необходимо понять свойства металлов.

С начала прошлого века физики пытаются построить простые модели металлического состояния, которые позволили бы качественно и даже количественно объяснить характерные металлические свойства. Интерпретация свойств металлов, основанная на модели свободных электронов, была развита задолго до создания квантовой механики Друде (см. п. 3.5.1). На этом пути классическая теория имела ряд выдающихся успехов и одновременно несколько серьезных провалов. К успехам относился вывод закона Ома и соотношения Видемана–Франца (см. п. 3.7.3). В то же время класси-

ческая теория оказалась полностью неспособной объяснить температурное поведение теплоемкости и парамагнитной восприимчивости электронов проводимости. Кроме того, модель Друде приводила к ряду концептуальных трудностей, что и определило круг вопросов, с которыми теории металлов пришлось иметь дело в последующий период развития. Требовалось ответить на вопросы, почему конденсированная среда «прозрачна» для электронов проводимости и почему электроны проводимости ведут себя в этом отношении как газ невзаимодействующих частиц. Они нашли свое разрешение лишь после создания квантовой теории твердого тела. В последующих разделах кратко рассматриваются основные положения современных квантовых моделей теории свободных электронов (Зоммерфельд) и зонной теории (Блох-Бриллюэн).

3.2.1. Квантовая теория свободных электронов

В квантовой теории свободных электронов не учитывается структура металла и предполагается, что металл содержит некоторое число делокализованных валентных электронов, движущихся свободно, как будто они являются частицами *электронного газа*. Электростатическое отталкивание между электронами также не учитывается (так называемое приближение независимых электронов): делается допущение, что металл содержит равномерно распределенный положительный заряд, нейтрализующий заряд электронов. Конечно, такое допущение является чрезмерным упрощением задачи, поэтому теория дает удовлетворительные результаты только для щелочных металлов. Для остальных металлов она не дает хороших результатов, однако используется при их изучении благодаря сравнительно простой математической трактовке и возможности легко получить основу, облегчающую рассмотрение более сложных теорий.

Модель свободных электронов, учитывая, что положительный заряд в металле распределен с равномерной плотностью, предполагает поле с постоянным положительным потенциалом W, а следовательно, и постоянной потенциальной энергией $U = -eW$. Эта энергия резко возрастает у поверхности металла и тем самым пре-

пятствует выходу электронов наружу. Такая модель позволяет рассматривать металл как потенциальный ящик (рис. 3.41).

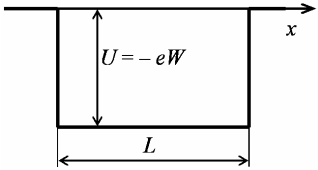


Рис. 3.41. Энергетическая модель металла (U_0 – скачок потенциальной энергии у поверхности металла, L – размер куска (обычно в форме куба) металла)

Сопоставление с экспериментальными данными показывает, что для большинства металлов U порядка 10 эВ. Вне металла, как это ясно из схемы, *потенциальная энергия электронов* принимается равной нулю. Поэтому энергия электрона в металле $E = –U + m\upsilon^2/2$, так как *кинетическая энергия свободного электрона* равна $m\upsilon^2/2$, где υ – его скорость.

Для многих целей в выражении для *полной энергии электрона* E не обязательно учитывать постоянный член U, и свободному электрону, находящемуся в металле, приписывается нулевое значение потенциальной энергии. В этом случае за полную энергию электрона принимается чисто кинетическая энергия.

Одним из наиболее замечательных выводов теории свободных электронов является то, что она простейшим образом показывает различие между «электронным газом» при плотностях, соответствующих существованию электронов в твердых телах, и обычным молекулярным газом, подчиняющимся законам классической статистики Максвелла–Больцмана. Это отличие связано с тем, что электронный газ подчиняется не классической, а *квантовой статистике Ферми–Дирака*, характерной для частиц с *нецелочисленным спином.*

В квантовой статистике Ферми-Дирака *шестимерное фазовое пространство* и пространство импульсов также применяются, но при этом учитываются ограничения, налагаемые *принципом неопределенности Гейзенберга* и *принципом запрета Паули*.

Электроны, образующие газ свободных электронов, обладают *волновыми свойствами*, и их движение описывается волновым уравнением Шредингера. Следствием этого является то, что энергия электрона в твердом теле становится *квантованной*, т.е. может

принимать лишь строго определенные значения. Каждое такое значение соответствует определенному квантовому состоянию электрона в твердом теле.

Действительно, если в предположении свободных электронов в металле положить потенциал металла W равным нулю, то уравнение Шредингера для свободного электрона в случае одномерного потенциального ящика можно записать в виде

$$-(\hbar^2/2m)(\mathrm{d}^2\Psi/\mathrm{d}x^2) = E\Psi. \qquad (3.1)$$

Так как электрон не может свободно покидать металл, то волновая функция на его границах в точках $x = 0$ и $x = L$ должна обращаться в нуль $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$. Уравнению Шредингера при таких граничных условиях отвечает набор функций типа *стоячих волн* $\Psi_n(x) = A\sin(2\pi x/\lambda_n)$, где длина волны λ_n такова, что на отрезке L укладывается целое число n полуволн, т.е. $\lambda_n n/2 = L$, тогда $\Psi_n(x) = A\sin\left(\dfrac{\pi n}{L}x\right)$. Подставим это выражение в уравнение Шредингера (3.1)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\Psi_n}{\mathrm{d}x^2} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[-A\left(\frac{\pi n}{L}\right)^2\sin\left(\frac{\pi n}{L}x\right)\right] = E_n A\sin\left(\frac{\pi n}{L}x\right). \qquad (3.2)$$

Отсюда следует $E_n = \dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{(\pi n)^2}{L^2}$. Таким образом, энергия электрона не представляется непрерывной функцией, а может принимать лишь определенные значения, называемые *собственными*, и поэтому энергетический спектр свободных электронов в металле является *дискретным*.

Наличие у электрона волновых свойств вследствие принципа неопределенности Гейзенберга исключает возможность различить состояние (x, y, z, p_x, p_y, p_z) и состояние $(x + \mathrm{d}x,\ y + \mathrm{d}y,\ z + \mathrm{d}z,\ p_x + \mathrm{d}p_x,\ p_y + \mathrm{d}p_y,\ p_z + \mathrm{d}p_z)$, если произведение $\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$ оказывается меньше h^3. Принцип неопределенности утверждает, что можно различить два состояния, если $\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z \geq \mathrm{h}^3$. Так как произведение $\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$ представляет элемент шес-

тимерного фазового пространства, то из соотношения неопределенностей следует, что различным элементам фазового пространства будут соответствовать различные состояния электрона только в том случае, если размер этих элементов не меньше h^3. Поэтому в квантовой статистике за элементарную ячейку 6-мерного фазового пространства принимается предельно минимальный объем, равный h^3. Для одного направления, например, вдоль оси x, в предельном случае можно записать $dx dp_x = h$ или $\Delta x \Delta p_x = h$. Отсюда $\Delta p_x = h / \Delta x$.

В теории свободных электронов, как об этом было сказано выше, используется представление об электронах в потенциальном ящике, причем в реальном пространстве металл берется в виде куба с длиной ребра L. В этой теории нет необходимости определять любую из трех координат каждого электрона в реальном пространстве точнее, чем L. Поэтому, полагая $\Delta x = \Delta y = \Delta z = L$, размеры энергетических ячеек в *пространстве импульсов* по различным координатным осям будут определяться как $\Delta p_x = h / L$; $\Delta p_y = h / L$ и $\Delta p_z = h / L$. Таким образом, объем каждой ячейки, характеризующей отдельное *электронное состояние в пространстве импульсов*, равен $\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = h^3/V$, где $V = L^3$ (рис. 3.42).

В соответствии с принципом Паули в каждой элементарной ячейке h^3/V пространства импульсов, может находиться только два электрона с противоположными спинами. Поэтому общий объем в том же пространстве импульсов, который занимают N свободных электронов, равен $(N/2)(h^3/V)$. Этот объем электронный газ занимает при абсолютном нуле температуры. Напомним, что все импульсы молекул идеального газа в классической статистике при абсолютном нуле равны нулю.

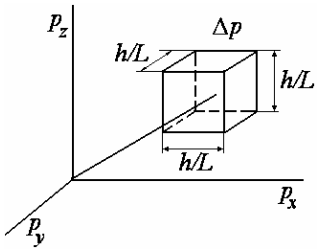


Рис. 3.42. Объем энергетической ячейки в пространстве импульсов

Объем $(N/2)(h^3/V)$ в пространстве импульсов будет соответствовать минимуму энергии системы в том случае, когда его форма будет сферой. Такую сферу называют *сферой Ферми* (рис. 3.43).

Радиус этой сферы p_F определяется из равенства $4\pi p_F^3/3 = N\mathrm{h}^3/2V$, откуда

$$p_F = h\sqrt[3]{\frac{3N}{8\pi V}}.$$

Если объем h^3/V каждой энергетической ячейки, из совокупности которых состоит сфера Ферми, зависит от общего объема металла, то радиус сферы Ферми от объема не зависит, так как в формулу для p_F входит удельный объем, приходящийся на один атом – *V/N*.

Уравнение Шредингера для свободного электрона, находящегося в трехмерном потенциальном ящике (кубе с ребрами длиной *L*) и бесконечно высокими барьерами на его стенках, имеет вид

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2 m}{\mathrm{h}^2} E\Psi = 0. \qquad (3.3)$$

Если граничные условия записать в виде $\Psi_x(-L/2) = \Psi_x(L/2) = 0$, $\Psi_y(-L/2) = \Psi_y(L/2) = 0$, $\Psi_z(-L/2) = \Psi_z(L/2) = 0$, то обобщая волновую функцию, полученную ранее для одномерного случая, на трехмерный случай, получим волновую функцию в виде *стоячей волны*

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = A\sin\left(\frac{\pi n_x}{L}x\right)\sin\left(\frac{\pi n_y}{L}y\right)\sin\left(\frac{\pi n_z}{L}z\right).$$

При рассмотрении кристаллов чаще вместо указанных граничных условий вводят *периодические граничные условия* $\Psi(x, y, z) = \Psi(x + L, y, z) = \Psi(x, y + L, z) = \Psi(x, y, z + L)$. При таких граничных условиях волновая функция выбирается в виде *плоской бегущей волны* $\Psi_k(\boldsymbol{r}) = A\exp(i\boldsymbol{kr})$, где $\boldsymbol{k}$ – волновой вектор. Подставляя выражение для $\Psi_\mathrm{k}(\boldsymbol{r})$ в граничные условия, получим

$$A\exp\left[i(k_x x + k_x L + k_y y + k_z z)\right] = A\exp\left[i(k_x x + k_y y + k_y L + k_z z)\right] =$$
$$= A\exp\left[i(k_x x + k_y y + k_z z + k_z L)\right] = A\exp\left[i(k_x x + k_y y + k_z z)\right]$$

Отсюда вытекает, что $\exp(ik_x L) = \exp(ik_y L) = \exp(ik_z l) = 1$. Учитывая, что $\exp(z) = 1$ только в том случае, когда $z = 2\pi ni$, где *n* – целое число, находим, что компоненты волнового вектора $\boldsymbol{k}$ должны иметь вид

$$k_x = 0, \pm 2\pi n_x / L; k_y = 0, \pm 2\pi n_y / L; k_z = 0; \pm 2\pi n_z / L,$$

где n_x, n_y, n_z – целые положительные или отрицательные числа, или ноль. Из этого условия следует, что на каждые два состояния, отвечающие двум электронам с противоположными спинами, приходится объем $(2\pi/L)^3 = 8\pi^3 / V$, где $V = L^3$ - объём металла.

Если принять, как об этом говорилось ранее, потенциальную энергию свободных электронов в металле равной нулю, то полная энергия каждого электрона будет равна кинетической и составит

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

Так как объем энергетической ячейки h^3 / V оказывается конечным, то свободные электроны, относящиеся в пространстве импульсов к окрестностям начала координат, не могут иметь нулевую энергию, а максимальная энергия электронов, соответствующая поверхности сферы Ферми – *энергия Ферми* – определяется из выражения

$$E_F = \frac{P_F^2}{2m} = \frac{\mathrm{h}^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}. \qquad (3.4)$$

Обычно берут в качестве N число Авогадро N_A, вместо V подставляют объем 1 моля металла V_a, определяемого по формуле $V_a = A / \rho$, где A – атомная масса, а ρ – плотность. Тогда по формуле для E_F можно расчетным путем определить энергию Ферми одновалентных металлов (табл. 3.11)

Таблица 3.11

Энергия Ферми одновалентных металлов

Элемент	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au
E_F, эВ	4,74	3,16	2,06	1,79	1,53	7,10	5,52	5,56

Расчет энергии Ферми для двух- и трехвалентных металлов можно провести таким же путем, только число Авогадро необходимо умножать соответственно на 2 или 3 (табл. 3.12).

Таблица 3.12

Энергия Ферми двух- и трехвалентных металлов

Элемент	Be	Mg	Ca	Zn	Cd	Al	Ga	In
E_F, эВ	14,14	7,13	4,68	9,39	7,46	11,63	10,35	8,60

Сравнение значений E_F, рассчитанных по теории свободных электронов, с экспериментально наблюдаемой шириной полос испускания металлов, полученных при исследовании спектров металлов в мягких рентгеновских лучах, показывает довольно хорошее согласование теоретических и экспериментальных данных.

Само собой разумеется, что по экспериментальным значениям *ширины полосы испускания* мягких рентгеновских лучей можно производить обратный подсчет количества электронов от каждого атома, являющихся свободными. Если в формуле для E_F вместо энергии Ферми подставить ширину полосы испускания ΔE, а число свободных электронов обозначить в виде произведения $n_c \cdot N_A$, где n_c – число свободных электронов от каждого атома, то

$$\Delta E = \frac{h^2}{2m} \cdot \left(\frac{3 n_c N_A}{8\pi V_a} \right)^{3/2},$$

$$n_c = \frac{8\pi (2m)^{3/2}}{3Nh^3} \Delta E^{3/2} = 3{,}8 \cdot 10^{3/2} \Delta E^{3/2} \cdot \frac{A}{\rho}.$$

Здесь ΔE подставляется в эргах.

Теория свободных электронов позволяет легко получить аналитические выражения для плотностей распределения по энергиям *электронных состояний* $N(E)$ и *электронов* $n(E)$. Из определения, что $n(E)\mathrm{d}E$ равно числу электронов, приходящихся на единицу объема, в полосе энергетического спектра, ограниченного энергиями E и $E+\mathrm{d}E$, следует, что $\int_0^{E_F} n(E)\mathrm{d}E = N$, т.е. общему числу свободных электронов в металле; одновременно $\int_0^{E_F} N(E)\mathrm{d}E = N/2$. Отсюда $n(E) = \mathrm{dN}/dE$, а $N(E) = \mathrm{d}(N/2)/\mathrm{d}E$.

При этом ***N*** определяется из уравнения для энергии E при $V = 1$ $N = (8\pi/3\mathrm{h}^3)(2m)^{3/2}E^{3/2}$. Тогда

$$n(E) = (4\pi/\mathrm{h}^3)(2m)^{3/2}\sqrt{E}\ ,$$

$$N(E) = (2\pi/\mathrm{h}^3)(2m)^{3/2}\sqrt{E}\ . \quad (3.5)$$

Из этих выражений следует, что $N(E)$ так же, как и $n(E)$, имеют параболическую зависимость от энергии E (рис. 3.44).

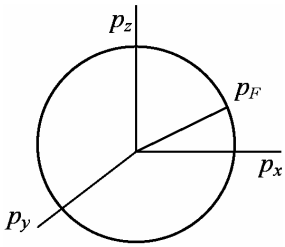


Рис. 3.43. Вид сферы Ферми в пространстве импульсов

Средняя энергия одного электрона равна отношению энергии всех электронов к их полному числу:

$$E_{\text{ср}} = \frac{\int_0^{E_F} En(E)dE}{\int_0^{E_F} n(E)dE} = \frac{\int_0^{E_F} E^{3/2}dE}{\int_0^{E_F} E^{1/2}dE} = \frac{\frac{2}{5}E_F^{5/2}}{\frac{2}{3}E_F^{3/2}} = \frac{3}{5}E_F\ .$$

Рассмотрим теперь распределение электронов по энергиям с повышением температуры от абсолютного нуля. Это распределение задается функцией *распределения статистики Ферми–Дирака*:

$$f = \frac{1}{\exp\left[(E-\mu)/\mathrm{k}T\right]+1},$$

где μ – *химический потенциал*.

Функция распределения выражает вероятность заполнения электронами энергетических ячеек объемом h^3/V в пространстве импульсов. Так, ячейки, для которых f = ½, заполнены в среднем наполовину, ячейки, для которых f = 1, заполнены целиком (двумя электронами с противоположными спинами) и т.д.

При абсолютном нуле температуры химический потенциал $\mu = E_F$ и выражение для f принимает вид: $f = 1/\left(\left[\exp\left(E - E_F\right)/kT\right]+1\right)$.

Тогда при $E \le E_F$ f = 1, а при $E > E_F$ f = 0. При этом электронный газ находится в полностью *вырожденном состоянии.*

На практике, как известно, имеют дело с температурами в сотни и тысячи градусов Кельвина. С повышением температуры электроны подвергаются тепловому возбуждению, кинетическая энергия электронного газа увеличивается. Однако не все электроны могут

при этом повышать свою энергию. В самом деле, при реальных температурах, к примеру при 1000 К, величина энергии теплового возбуждения kT оказывается на два порядка меньше энергии Ферми (kT ~ 0,1 эВ; E_F ~ 10 эВ). Поэтому повышать свою энергию могут только те электроны, которые находятся вблизи энергии Ферми ($E \geq E_F -$ kT).

Электроны, энергия которых ниже этих значений, должны были бы переходить в энергетические ячейки, уже полностью заполненные двумя электронами с противоположными спинами, что невозможно в силу действия принципа запрета Паули.

В общем виде при любой температуре химический потенциал выражается через энергию Ферми следующим образом:

$$\mu = E_F - \frac{\pi}{12}\frac{\mathrm{k}^2T^2}{E_F}.$$

Тогда функция распределения приобретает вид:

$$f = \frac{1}{\exp\left[\left(E - E_F + \frac{\pi^2}{12}\frac{\mathrm{k}^2T^2}{E_F}\right)\frac{1}{\mathrm{k}T}\right] + 1}. \qquad (3.6)$$

График температурной зависимости функции распределения представлен на рис. 3.45. Масштаб графика по оси абсцисс не соблюден, так как kT/E_F ~ 0,01 для обычных температур.

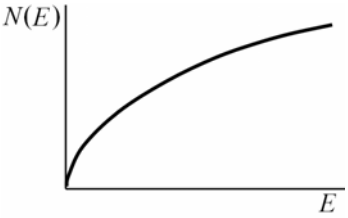


Рис. 3.44. Зависимость плотности состояний электронов от энергии

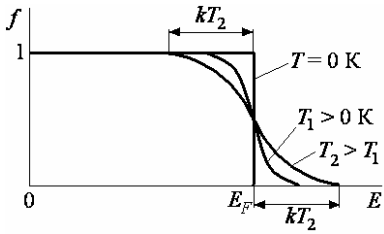


Рис. 3.45. Распределение Ферми–Дирака

Снятие вырождения с электронного газа будет происходить при десятках тысяч градусов, когда будет достигнуто равенство kT =E_F. Однако тогда все металлы будут находиться в газообразном состоянии. При $E = E_F$ с учетом того, что kT/E_F ~ 0,01, f = 1/2. Из рис. 3.45

также видно, что теория свободных электронов хорошо объясняет размытие высокоэнергетических краев рентгеновских полос испускания в металлах. С повышением температуры экспериментально определенная степень размытия увеличивается, что также подтверждает справедливость теории свободных электронов.

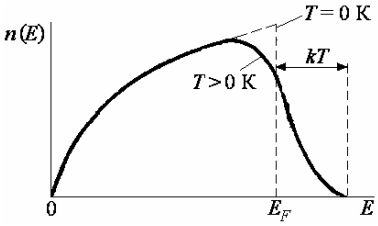


Рис. 3.46. Температурное размытие кривой плотности состояний

Если воспользоваться представлением о плотности распределения электронов по энергиям $n(E)$, то с учетом теплового размытия в области E_F график зависимости $n(E)$ в теории свободных электронов будет иметь вид, показанный на рис. 3.46.

3.2.2. Зонная теория металлов

Устойчивому состоянию металлов отвечает кристаллическое строение, характеризующееся периодическим расположением ионов в узлах кристаллических решеток.

В реальных кристаллах электроны, составляющие электронный газ, не являются полностью свободными, на их движение существенное влияние оказывает периодически меняющееся *поле решетки*.

Теория зон, в отличие от теории свободных электронов, учитывает реальное распределение положительного заряда в кристалле. Благодаря периодическому атомному строению кристалла потенциал также изменяется периодически.

Для описания энергетического спектра электронов в металле с учетом периодического поля кристалла необходимо так же, как и в теории свободных электронов, использовать волновые свойства электрона. При этом удобнее воспользоваться для описания электронных состояний не пространством импульсов, а пространством волновых чисел, в котором тремя координатами являются компоненты *волнового числа* (k_x, k_y, k_z). Связь между импульсом и волновым числом в соответствии с уравнением де Бройля выражается соотношением $\boldsymbol{p} = \boldsymbol{k}\hbar$.

Поскольку потенциальная энергия в модели свободных электронов предполагается всюду равной нулю, то (как показано в п. 3.2.1)

соотношение между энергией электрона и его волновым числом в этом случае имеет вид $E = \hbar^2 k^2 / 2m$, где $k^2 = k^2_x + k^2_y + k^2_z$. График этой зависимости приведен на рис. 3.47.

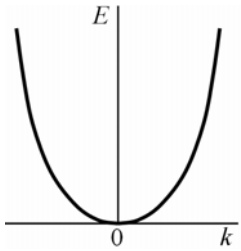


Рис. 3.47. Зависимости энергии электрона от волнового числа

Таким образом, энергия свободных электронов является квадратичной функцией волнового числа *k*, причем парабола в этом случае является квазинепрерывной из-за того, что между энергетическими подуровнями имеются очень малые расстояния, удовлетворяющие *принципу неопределенности.*

Влияние кристаллической решетки на движение электрона. Необходимо отметить, что потенциал отдельного иона решетки металла оказывается более короткодействующим, чем кулоновский потенциал эквивалентного изолированного иона. Короткодействие потенциала иона решетки металла вызвано тем, что благодаря наличию коллективизированных валентных электронов, заполняющих решетку, наблюдается экранирование потенциала отдельных ионов. Истинный потенциал $U(\boldsymbol{r})$, в котором движется электрон в кристаллической решетке, представляет собой периодическое повторение экранированных потенциалов отдельных ионов. Движение электрона в таком поле $U(\boldsymbol{r})$ описывается уравнением Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\boldsymbol{r})\right]\Psi = E\Psi\,. \qquad (3.7)$$

Рассмотрим особенности волновой функции электронов в металле. Периодический характер потенциала $U(\boldsymbol{r})$, являющийся следствием периодической структуры кристалла, приводит к условию *трансляционной инвариантности* для волновой функции электрона $\left|\Psi(\boldsymbol{r})\right|^2 = \left|\Psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{a})\right|^2$, где $\boldsymbol{a} = n_1\boldsymbol{a}_1 + n_2\boldsymbol{a}_2 + n_3\boldsymbol{a}_3$; $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$ – векторы основных трансляций в решетке, n_1, n_2, n_3 – целые числа.

Условие трансляционной инвариантности соответствует тому, что плотность вероятности нахождения электрона представляет собой периодическую функцию с периодом решетки *a*. Это означа-

ет, что поведение электрона в данной ячейке кристалла ничем не отличается от его поведения в любой другой ячейке.

Волновая функция электрона в решетке в самом общем случае может быть представлена в виде $\Psi(\boldsymbol{r}) = U(\boldsymbol{r})\exp(i\boldsymbol{kr})$, т.е. является произведением уравнения плоской бегущей волны $\exp(i\boldsymbol{kr})$, описывающей движение свободного электрона в поле с постоянным потенциалом, на периодическую функцию $U(\boldsymbol{r})$, зависящую от волнового числа k и имеющую тот же период, что и период потенциала $U(\boldsymbol{r})$. Тот факт, что волновую функцию электрона в кристалле можно записать в виде произведения $U(\boldsymbol{r})\exp(i\boldsymbol{kr})$, является общим следствием трансляционной симметрии решетки (см. п. 1.2), и составляет содержание, теоремы Блоха, а функцию $\Psi(\boldsymbol{r})$ в этом случае называют *функцией Блоха*. Исходя из вида функции Блоха следует отметить, что электрон может с одинаковой вероятностью находиться в эквивалентных местах каждой элементарной ячейки. Это означает, что он не локализован около одной определенной частицы решетки, а принадлежит кристаллу в целом.

Спектр энергии электронов можно определить, подставляя волновую функцию $\Psi(\boldsymbol{r}) = U(\boldsymbol{r})\exp(i\boldsymbol{kr})$ в стационарное уравнение Шредингера и вводя те или иные граничные условия. Однако общая задача отыскания собственных волновых функций и собственных значений энергии электрона, движущегося в периодическом поле с произвольно заданным потенциалом, является весьма сложной. Но многие характерные черты поведения электрона в таком поле можно установить на простейшей линейной модели кристалла, впервые рассмотренной Р. Кронигом и Дж. В. Пенни.

Рассмотрим эту модель на примере одномерной решетки с периодически изменяющимся потенциалом в одном измерении вдоль оси x. В этой модели вместо реального периодического потенциала рассматривается *периодический потенциал Кронига–Пенни*, в котором каждый атом кристалла представлен прямоугольной потенциальной ямой шириной a; на протяжении всей ямы потенциальная энергия электрона равна нулю. Атомы отделены друг от друга потенциальными барьерами высотою U_0 и шириною B, причем $U_0 > E$, где E – энергия электрона (рис. 3.48).

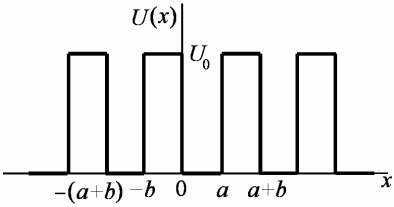


Рис. 3.48. Периодический потенциал Кронига–Пени

Таким образом, периодический потенциал Кронига–Пенни имеет только два значения – нуль и $U_0 > E$. Движение электрона в таком поле описывается уравнением Шредингера:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \left(\frac{8\pi^2 m}{\mathrm{h}^2}\right)(E-U)\Psi = 0.$$

Решением этого уравнения является волновая функция типа $\Psi(x) = U(x)\exp(ikx)$. Если подставить выражение для $\Psi(x)$ в уравнение Шредингера, то получим дифференциальное уравнение, выраженное через функцию $U(x)$:

$$\frac{\mathrm{d}^2U(x)}{\mathrm{d}x^2} + 2ik\frac{\mathrm{d}U(x)}{\mathrm{d}x} + \frac{B\pi^2 m}{\mathrm{h}^2}(E-U-W_k)U(x) = 0,$$

где $W_k = \dfrac{h^2k^2}{8\pi^2 m}$.

Внутри потенциальной ямы ($0 < x < a$) при $U = 0$ решение этого уравнения имеет вид

$$U_1(x) = Ae^{i(\alpha-k)x} + Be^{-i(\alpha+k)x},$$

где $\alpha = \dfrac{2\pi}{h}\sqrt{2mE}$.

Внутри барьера ($a < x < a + b$) при $U = U_0$, $U_0 > E$ решение имеет вид:

$$U_2(x) = Ce^{(\beta-ik)x} + De^{-(\beta+ik)x},$$

где $\beta = \dfrac{2\pi}{\mathrm{h}}\sqrt{2m(U_0-E)}$.

Из этих уравнений следует, что внутри потенциальной ямы волновая функция $\Psi(x) = A\exp(i\alpha x) + B\exp(-i\alpha x)$, а внутри потенциального барьера $\Psi(x) = C\exp(\beta x) + D\exp(-\beta x)$.

Постоянные A, B, C, D определяются из условия, что как $U(x)$, так и первая производная $\mathrm{d}U(x)/\mathrm{d}x$ должны быть непрерывны в местах скачка потенциала и обладать периодичностью решетки. Для этого должны выполняться условия: $U_1(0) = U_2(0)$ и $U_1'(0) = U_2'(0)$ для непрерывности; $U_1(a) = U_2(-b)$ и $U_1'(a) = U_2'(-b)$ для периодичности.

С учетом выражений для $U_1(x)$ и $U_2(x)$ эти условия имеют вид:

$$A + B = C + D\ ;\ i(\alpha - k)A - i(\alpha + k)B = (\beta - ik)C - (\beta + ik)D\ ;$$

$$Ae^{i(\alpha-k)a} + Be^{-i(\alpha+k)a} = Ce^{-(\beta-ik)b} + De^{(\beta+ik)b}\ ;$$

$$i(\alpha - k)Ae^{i(\alpha-k)a} - i(\alpha + k)Be^{-i(\alpha+k)a} =$$

$$= (\beta - ik)Ce^{-(\beta-ik)b} - (\beta + ik)De^{(\beta+ik)b}.$$

Эта система из четырех уравнений, линейных и однородных по A, B, C, D, имеет отличные от нуля решения, если ее определитель равен нулю, т.е. если выполняется условие

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta}\mathrm{sh}(b\beta)\sin(a\alpha) + \mathrm{ch}(b\beta)\cos(a\alpha) = \cos\left[k(a+b)\right].$$

Это равенство можно рассматривать как соотношение между энергией и волновым числом k, которое зависит от параметров a, b и U_0.

Однако если не вводить упрощающих условий, то установление связи между энергией электрона и волновым числом k – задача довольно сложная. Чтобы упростить это выражение, надо рассмотреть предельный случай, когда ширина потенциального барьера стремится к нулю ($b \to 0$), а высота потенциального барьера стремится к бесконечности ($U_0 \to \infty$), но таким образом, чтобы площадь $U_0 b$ оставалась постоянной. При выполнении этих условий равенство приводится к более простому виду:

$$P\frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a) = \cos(ka)\,,$$

где $P = \lim\limits_{\substack{b\to 0 \\ U_0 \to \infty}} \left(\dfrac{4\pi^2 mabU_0}{\mathrm{h}^2} \right)$ – мера эффективной площади каждого периодически повторяющегося барьера и характеризует *прозрач-*

ность потенциальных барьеров. Так, $P = 0$ означает переход к свободным электронам, а при $P \to \infty$ имеется совокупность совершенно изолированных потенциальных ям.

Равенство $P\sin(\alpha a)/\alpha a + \cos(\alpha a) = \cos(ka)$ определяет значения волнового числа k и отвечающие им значения энергии $E(\alpha)$, для которых уравнение Шредингера имеет решения. В правой части этого равенства cos (ka) может принимать только значения, заключенные между +1 и –1 и, следовательно, в левой части величина αa может принимать только такие значения, при которых выражение $P\sin(\alpha a)/\alpha a + \cos(\alpha a)$ не выходит из пределов от +1 до –1. В этом случае можно найти постоянные A, B, C, D, которые удовлетворяют условиям непрерывности и периодичности и, значит, уравнение Шредингера имеет решение. Если же левая часть равенства выходит за пределы от +1 до –1, то равенство невозможно, и уравнение Шредингера не имеет решений.

Рассмотрим пример графического решения этого уравнения для частного случая, когда $P = 3\pi/2$. На графике, приведенном на рис. 3.49, по оси абсцисс откладываются значения αa, а по оси ординат $P\sin(\alpha a)/\alpha a + \cos(\alpha a)$.

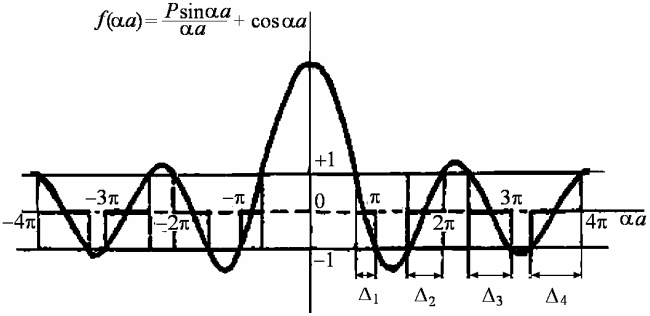


Рис. 3.49. Вид функции $f(\alpha a)$ по Кронигу–Пени

Как и следовало ожидать, решения уравнения Шредингера существуют не в любой энергетической области. Из графика на рис. 3.49 видно, что имеется αa-область, где левая $|f(\alpha a)| > 1$ часть равенства больше единицы и, следовательно, равенство не выполняется и уравнение Шредингера не имеет решений. Возможные зна-

чения αa показаны на рис. 3.49 жирными отрезками Δ_1, Δ_2, Δ_3, Δ_4. Для этих областей существуют решения уравнения Шредингера и в соответствии с выражением $\alpha = (2\pi / \mathrm{h})\sqrt{2mE}$ они определяют разрешенные значения энергии электрона. Зоны разрешенных энергий отделены друг от друга *полосами запрещенных энергий.*

На основании этих данных можно построить график зависимости энергии от параметра $\alpha a = (2\pi a / \mathrm{h})\sqrt{2mE}$. На рис. 3.50 разрешенным значениям энергии (заштрихованные области) отвечают значения αa , соответствующие Δ_1, Δ_2, Δ_3, Δ_4. Исходя из графика зависимости энергии электрона от αa, можно показать, как выражается зависимость энергии электрона E от волнового числа k, если электрон движется в периодическом поле линейной цепочки прямоугольных потенциальных ям.

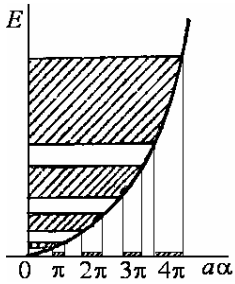


Рис. 3.50. Зависимость энергии электрона от параметра αa

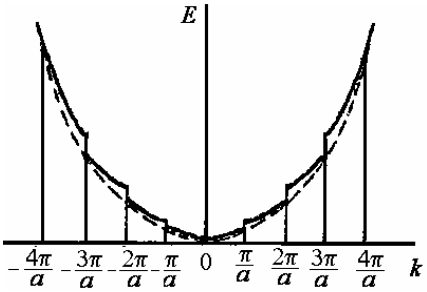


Рис. 3.51. Зависимость энергии электрона от волнового числа

Внутри первой полосы разрешенных энергий функция cos(ka) меняется от +1 до –1. Этому соответствует изменение аргумента ka в пределах от 0 до $\pm\,\pi$ (изменение волнового числа k в пределах от $-\pi/a$ до $+\,\pi/a$), рис. 3.51.

Внутри второй энергетической зоны функция cos(ka) также изменяется от +1 до –1. Этому соответствует изменение волнового числа k от $-\pi/a$ до $-2\pi/a$ и от $+\pi/a$ до $+2\pi/a$ и т.д. Таким образом, в точках, где соблюдается условие $ka = n\pi$ ($n = \pm1, \pm2,\ldots$) энергия $E(k)$ претерпевает *разрыв*, приводящий к образованию *запрещенных зон энергий для электрона*, движущегося в периодическом поле кристалла, и следовательно, квазинепрерывности в зависимости $E(k)$ не наблюдается.

Количественная оценка для электрона, находящегося на поверхности сферы Ферми и имеющего энергию $E \sim 5$ эВ, показывает, что длина электронной волны ($\lambda \sim 0{,}5$ нм) того же порядка, что и межатомные расстояния в кристалле ($a \sim 0{,}1$ нм). В этом случае кристаллическая решетка может служить в качестве дифракционной решетки, и движение электронов через кристалл можно представить как процесс распространения электронных волн. Если при этом выполняются условия отражения Вульфа–Брэгга $n\lambda = 2d\sin\theta$, то возникает интерференция электронов проводимости, рассеянных пространственной решеткой.

Подставив значение волнового числа $k = 2\pi/\lambda$ в выражение $ka = n\pi$ ($n = \pm1, \pm2, \ldots$), можно получить условие, при котором происходит нарушение непрерывности функции $E(k)$ и возникновение запрещенных зон в виде $n\lambda = 2a$. Последнее выражение есть не что иное, как условие брэгговского отражения волн от атомных плоскостей решетки, когда волновой вектор перпендикулярен отражающей плоскости ($\theta = 90^\circ$), и электроны с соответствующим волновым числом не могут проходить сквозь решетку, что приводит к нарушению непрерывности кривой $E(k)$. *Следовательно, физической причиной разрывов энергии является образование стоячих волн вследствие отражения Вульфа–Брэгга от плоскостей кристаллической решетки.* В точках, соответствующих значениям волновых чисел, для которых выполняется условие отражения, имеются два значения энергии, различающихся на величину ΔE. Таким образом, области квазинепрерывного хода кривой $E(k)$ представляют собой энергетические зоны, которые разделены интервалами шириной ΔE.

В случае двумерной решетки с периодом a роль отражающей системы плоскостей играют семейства (I, II, III и т.д.) параллельных прямых, показанных на рис. 3.52. Расстояние между соседними прямыми одного семейства, которое отвечает межплоскостному расстоянию d, легко выражается через период решетки a. Пусть электронная волна распространяется в направлении x. Для семейства плоскостей I согласно уравнению Вульфа–Брэгга $n\lambda = 2d\sin\theta$, отражение будет иметь место при $\lambda = 2a$, так как $\theta = 90^\circ$ и $d = a$, $n = 1$. Для семейства II имеем $d = a/\sqrt{2}$ и $\theta = 45^\circ$, отражение в этом

случае происходит при $\lambda = a\sqrt{2}\cdot\sqrt{2}/2 = a$; для семейства III ($\sin\theta = 2/\sqrt{3}$ и $d = a/\sqrt{5}$) при $\lambda = 4a/5$.

Таким образом, для волны, распространяющейся в направлении x, зависимость энергии $E(k)$ от волнового числа будет иметь разрывы при $k_{x\mathrm{I}} = \pi/a$, $k_{x\mathrm{II}} = 2\pi/a$, $k_{x\mathrm{III}} = 5\pi/2a$. Для другого направления электронной волны эти точки разрыва будут лежать при других значениях k. Если, например, электронная волна распространяется под углом 45° к оси x, то в этом случае для семейства I и II

$$k_{45^\circ\,\mathrm{I}} = k_{45^\circ\,\mathrm{II}} = \pi\sqrt{2}/a\,.$$

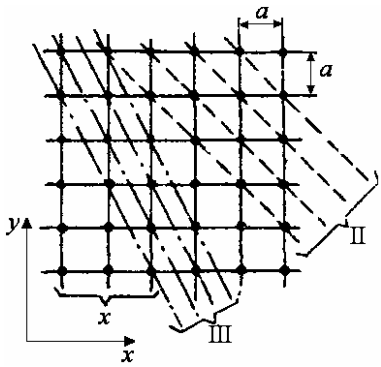


Рис. 3.52. Системы отражающих плоскостей для двумерной решетки с периодом a

Принципы построения зон Бриллюэна. Выше были рассмотрены случаи одномерной периодической цепочки и двумерной решетки. В общем случае трехмерной решетки также можно определить те значения волнового вектора $\boldsymbol{k}$ в энергетическом спектре $E(\boldsymbol{k})$, при которых происходит скачкообразное изменение энергии. Для этого необходимо найти волновые векторы $\boldsymbol{k}$ электронов, которые удовлетворяли бы условию отражения Вульфа–Брэгга в рассматриваемой пространственной решетке.

Эту задачу достаточно просто можно решить, если воспользоваться понятием обратной решетки (см. п. 1.2.4), так как переход от обратного пространства к пространству волновых чисел осуществляется просто изменением масштаба в 2π по всем трем осям координат. Согласно уравнению Вульфа–Брэгга, отражение электронов от атомных плоскостей должно происходить при условии $n\lambda = 2d\sin\theta$, откуда $k = 2\pi/n\lambda = \dfrac{2\pi}{2d\sin\theta} = \dfrac{2\pi}{\sin\theta}\dfrac{H}{2}$, где $H = \dfrac{1}{d}$ – модуль вектора обратной решетки $\vec{H}$, а порядок отражения n учитывается в межплоскостном расстоянии d. Таким образом, закон Вульфа–Брэгга, записанный в виде $k\sin\theta = 2\pi(H/2)$, указывает на

то, что геометрическое место векторов $\boldsymbol{k}$, удовлетворяющих этому закону в $\boldsymbol{k}$-пространстве, изображается двумя параллельными плоскостями *MM* и *NN* (рис. 3.53), проходящими на расстоянии $2\pi\frac{H}{2} = 2\pi\frac{1}{2d}$ от начала координат. Следовательно, в этом случае имеют место уже пространственные условия, при которых возникают щели в энергетическом спектре. Очевидно, что в реальных кристаллических решетках в различных направлениях расстояние между атомами, по которым проходит электронная волна, различно и поэтому потенциальный рельеф будет отличаться в зависимости от направления движения электрона по кристаллу, что отразится на форме пространственной зоны, ограниченной отражающими плоскостями.

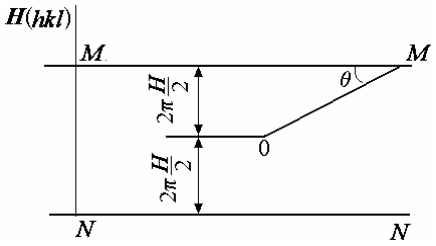


Рис. 3.53. Условие отражения электронов от атомных плоскостей в пространстве обратной решетки

Рассмотрим конкретные типы кристаллических решеток.

Простая кубическая решетка. Чистые металлы не имеют простой кубической решетки (корме α-Po), но она лежит в основе подрешеток некоторых сплавов и соединений (например, упорядоченная β-латунь, хлористый цезий).

Для простой кубической решетки в пространстве волновых чисел необходимо построить плоскости (похожие на плоскости *MM* и *NN* на рис. 3.53), при переходе через которые должен быть разрыв в энергии электронов, так как выполняется условие отражений Вульфа–Брэгга. Из условий $k\sin\theta = 2\pi(H/2)$ и $H/2 = 1/2d$ следует, что таким свойством, в первую очередь, должны обладать плоскости, имеющие в прямой решетке максимальное межплоскостное расстояние $d_{\text{макс}}$. Для простой кубической решетки это – семейство плоскостей $\{100\}$, имеющих $d_{\text{макс}} = a$, где a – параметр решетки.

Таких отражающих плоскостей всего шесть. В пространстве волновых чисел они располагаются параллельно плоскостям прямой решетки и образуют куб, ограниченный плоскостями, перпендикулярными к осям x, y, z и находящимися на расстоянии π/a от начала координат k-пространства. Таким образом, фигура, представленная на рис. 3.54, является *первой зоной Бриллюэна* для простой кубической решетки.

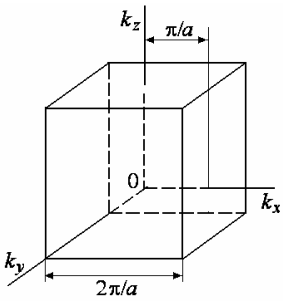


Рис. 3.54. Первая зона Бриллюэна для простой кубической решетки

Зона Бриллюэна – это объем в пространстве волновых чисел, находясь в котором, электрон изменяет свою энергию непрерывно. При переходе через границу зоны Брюллюэна энергия электрона изменяется скачком. Первая зона Бриллюэна - это совокупность точек в k-пространстве, которых можно достичь из начальной точки, не пересекая ни одной брэгговской плоскости; n-я зона Бриллюэна – совокупность всех точек, для достижения которых из начальной точки необходимо пересечь ровно n–1 брэгговскую плоскость. Размеры и форма зон полностью определяются кристаллической структурой и постоянной решетки.

Вторая зона Бриллюэна для простой кубической решетки должна быть ограничена второй отражающей плоскостью, которая представляет собой семейство плоскостей {100} с межплоскостным расстоянием $d = a\sqrt{2}$. Тогда $2\pi\dfrac{H}{2} = 2\pi\dfrac{\sqrt{2}}{2a} = \dfrac{\sqrt{2}\pi}{a}$ – расстояние от начала координат в k-пространстве до отражающих плоскостей второй зоны Бриллюэна.

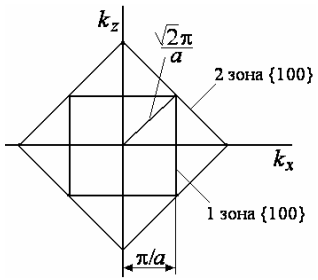


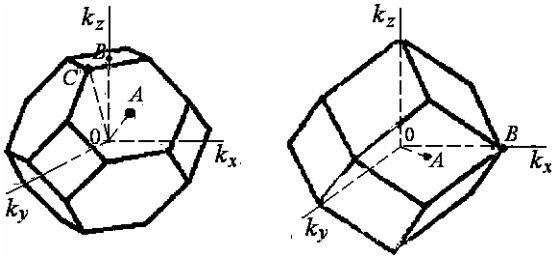
Рис. 3.55. Первая и вторая зоны Бриллюэна для простой квадратной решетки

В двумерном пространстве положение первой и второй зон для простого куба показано на рис. 3.55.

Гранецентрированная кубическая (ГЦК) решетка. Такую решетку имеют,

например, золото, серебро, медь. В случае ГЦК решетки первыми отражающими плоскостями является семейство плоскостей $\{111\}$, которые имеют максимальное межплоскостное расстояние $d = a/\sqrt{3}$. В пространстве волновых чисел они дадут восемь плоскостей разрыва энергии, отстоящих на $\sqrt{3}\pi/a$ от начала координат и образующих октаэдр.

Для ГЦК решётки плоскость {111} в пространстве волновых чисел не единственная отражающая плоскость первой зоны Бриллюэна. Есть вторая отражающая плоскость – {100}. Это семейство в *k*-пространстве имеет шесть плоскостей, перпендикулярных осям k_x, k_y, k_z и отстоящих от начала координат на расстоянии $2\pi/a$. Таким, образом, восемь плоскостей первого типа (с периодом $2\sqrt{3}\pi/a$) и шесть плоскостей второго (с периодом $4\pi/a$), пересекаясь между собой, ограничивают объем первой зоны Бриллюэна ГЦК решетки, которая представляет собой кубооктаэдр (рис. 3.56, *а*).



а *б*

Рис. 3.56. Первые зоны Бриллюэна для ГЦК (*а*) и ОЦК (*б*) решеток

В табл. 3.13 приведены результаты расчета энергии для некоторых точек симметрии (точки *A*, *B*, *C* на рис. 3.56, *а*) зоны Бриллюэна ГЦК металлов.

Энергия E_F подсчитывалась следующим образом (на примере меди): параметр ГЦК решетки a = 0,36 нм; волновое число для точки *B* $k_B = 2\pi/a$; энергия, которая соответствует точке *B* $E_B = k^2_B\pi^2/2m$. Тогда

$$E_B = \frac{6{,}6^2 \cdot 10^{-54} \cdot (2 \cdot 3{,}14)^2}{3{,}6^2 \cdot 10^{-16} \cdot 2 \cdot 9{,}1 \cdot 10^{-28} \cdot (2 \cdot 3{,}14)^2} = 18{,}5^{-12}\ \text{эрг} = 11{,}52\ \text{эВ}.$$

Таблица 3.13

Расчет энергии для некоторых точек симметрии зоны Бриллюэна ГЦК металлов

Точки на поверхности	*A*	*B*	*C*	Радиус сферы, равной по объему ½ зоны
Волновое число в единицах $2\pi/a$	0,866	1	1,118	0,782
E_F, эВ Cu	8,64	11,52	14,40	7,04
E_F, эВ Ag	6,746	9,2	11,27	5,51
E_F, эВ Au	6,79	9,06	11,32	5,53

Подобно этому проводился расчет для других точек зоны Бриллюэна меди и остальных металлов группы меди.

Объемноцентрированная кубическая (ОЦК) решетка. Такую решетку имеют одновалентные щелочные металлы при комнатной температуре. ОЦК решетка имеет первую отражающую плоскость $\{110\}$. Это семейство плоскостей образуется в прямой решетке диагональными плоскостями, которые расположены на наибольшем удалении друг от друга. Расстояние между этими диагональными плоскостями равно $a/\sqrt{2}$. В пространстве волновых чисел пересечение двенадцати плоскостей $\{110\}$ ограничивает объем первой зоны Бриллюэна, которая представляет собой ромбический додекаэдр (см. рис. 3.56, *б*). Центры всех граней ромбического додекаэдра расположены на одинаковых расстояниях от начала координат в *k*-пространстве, равных $\sqrt{2}\pi/a$.

В табл. 3.14 приведены значения E_F для некоторых, точек симметрии (точки *A*, *B* на рис. 3.56, *б*) зоны Бриллюэна щелочных металлов Li, Na и K. Энергия E_F рассчитывалась так же, как и в случае металлов группы меди.

В теории металлов важное значение приобретает вопрос о том, какое количество квантовых состояний составляет зону Бриллюэна и сколько электронов может приходиться на один атом для полного заполнения зоны?

Таблица 3.14

Расчет энергии для некоторых точек симметрии зоны Бриллюэна ОЦК щелочных металлов

Точки на поверхности	*A*	*B*	Радиус сферы, равной по объему ½ зоны
Волновое число в единицах $2\pi/a$	0,707	1	0,62
E_F, эВ Li	6,12	12,25	4,71
E_F, эВ Na	4,05	8,11	3,12
E_F, эВ K	2,77	5,55	2,13

Для определения числа квантовых состояний в зоне надо объем всей зоны Бриллюэна разделить на объём одного квантового состояния. В простой кубической решетке объем первой зоны равен $(2\pi/a)^3$, так как ребро куба первой зоны $2\pi/a$. Объем одного квантового состояния $(8\pi^3/V)$ (V – объем кристалла). Таким образом, количество квантовых состояний в зоне равно $(8\pi^3/a^3)/(8\pi^3/V) = V/a^3$. Так как a^3 – объем элементарной ячейки, а на каждую ячейку в простой кубической решетке приходится один атом, то V/a^3 показывает, что число квантовых состояний в зоне для простой кубической решетки равно числу атомов. Исходя из принципа Паули, в каждом квантовом состоянии могут находиться два электрона с противоположными спинами, и поэтому в зоне может содержаться в два раза больше электронов, чем атомов. Следовательно, для полного заполнения зоны Бриллюэна для простой кубической решетки на каждый атом приходятся два электрона.

Для ГЦК и ОЦК решеток получаются такие же результаты: каждая зона в этих решетках содержит от каждого атома два электрона с противоположными спинами. В случае ГПУ решетки зоны Бриллюэна не содержат простого целого числа квантовых состояний. Их действительное количество зависит от соотношения, осей элементарной ячейки и, например, для цинка в первой зоне при соотношении осей c/a = 1,86 на один атом приходится только 1,792 электрона.

В случае одновалентных непереходных металлов, имеющих ОЦК или ГЦК решетку, электронами заполняется только половина состояний первой зоны Бриллюэна. Радиусы сфер, равных по объему 0,5 зоны Бриллюэна, и значения E_F на поверхности этих сфер для некоторых одновалентных металлов приведены табл. 3.13 и 3.14. Эти данные для Cu, Ag, Au, Li, Na, K дают хорошие совпадения с расчетными данными, проведенными по формулам теории свободных электронов (см. табл. 3.11).

Представляет интерес определение количества электронов, приходящихся на один атом в сфере Ферми, впервые касающейся поверхности зоны Бриллюэна. Для ОЦК решетки радиус сферы Ферми вписанной в первую зону, $r = (\sqrt{2}\pi)/a$, а объем этой сферы $V_C = (4\pi/3)(2^{3/2}\pi^3/a^3)$. Объем первой зоны Бриллюэна в ОЦК решетке равен $2(2\pi/a)^3$, следовательно, объем сферы Ферми от него составляет только 0,74. Тогда концентрация электронов на атом в сфере Ферми будет не 2, как в зоне Бриллюэна, а $2 \cdot 0{,}74 = 1{,}48$.

Радиус сферы, вписанной в первую зону Бриллюэна металлов с ГЦК решеткой, равен $r = \sqrt{3}\pi/a$, соответственно ему объем сферы $V_C = (4\pi/3)(3^{3/2}\pi^3/a^3)$. Так как объем первой зоны в этом случае равен $4(2\pi/a)^3$, то объем сферы Ферми составляет только 0,68 объема зоны, а, следовательно, и электронная концентрация составит $2 \cdot 0{,}68 = 1{,}36$ электрона на атом.

Заполнение электронами зоны Бриллюэна. В теории свободных электронов установлено, что энергия электронов в зависимости от волнового числа изменяется квазинепрерывно по параболическому закону (см. рис. 3.47). В теории зон, когда электрон движется в периодическом поле кристалла при определенных значениях волновых чисел, энергия электрона изменяется скачком и оказывается равной двум значениям: максимальному в первой зоне и минимальному во второй. Между этими значениями существует энергетический разрыв ΔE (рис. 3.57).

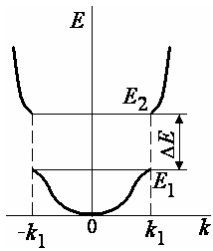


Рис. 3.57. Образование энергетического разрыва

Как показывают расчеты, по мере приближения волнового числа k, к граничным значениям k_1 электронная волна тормозится решеткой; ее скорость уменьшается. Это приводит к отклонению зависимости $E(k)$ от параболы $k^2\hbar^2/2m$ в сторону меньших значений энергии. Поскольку при $k = k_1$ скорость электрона обращается в нуль, кривая $E(k)$ должна подойти к границе нулевым наклоном касательной.

В теории зон сфера Ферми во многих случаях становится *изоэнергетической* поверхностью сложной формы.

Рассмотрим, как будет изменяться поверхность Ферми при увеличении числа электронов в первой зоне Бриллюэна для простой кубической решетки. Ранее было показано, что первая зона Бриллюэна для простого куба в двумерном пространстве представляет собой квадрат со стороной $2\pi/a$, расположенный симметрично по отношению к началу координат в k-пространстве. В центре первой зоны Бриллюэна находится минимум энергии, поскольку при $|\boldsymbol{k}| = 0$ энергия также равна нулю.

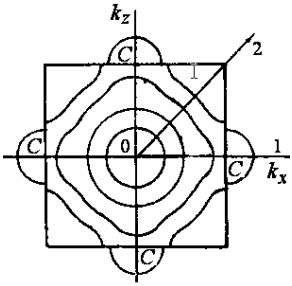


Рис. 3.58. Заполнение зон электронами

Выберем два направления из центра зоны (рис. 3.58): направление 1 – к ближайшей точке C на границе (это направление совпадает с направлением осей k_x и k_z), а направление 2 – к наиболее удаленной точке границы зоны Бриллюэна по направлению диагонали квадрата.

Вблизи центра первой зоны при малых значениях волнового числа k изменение энергии происходит по параболическому закону $E > k^2\hbar^2/2m$, а изоэнергетические поверхности $E(k)$ = const имеют форму окружностей с радиусом $k = \sqrt{2mE}/\hbar$. Следовательно, электроны с такими волновыми числами подобны свободным электронам. По мере удаления от центра k-пространства сферы начинают искажаться. Вблизи границ зоны зависимость $E(k)$ отклоняется от параболической зависимости $E > k^2\hbar^2/2m$.

Расстояния от начала координат до границ первой зоны Бриллюэна по двум выбранным направлениям 1 и 2 соответственно

равны π/a и $\sqrt{2}\pi/a$. Зависимости $E(k)$ вдоль каждого из направлений показаны на рис. 3.59.

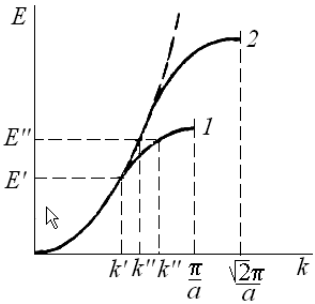


Рис. 3.59. Перекрытие зон по различным направлениям k-пространства

В направлении 1 граница зоны расположена в $\sqrt{2} \approx 1{,}41$ раз ближе, чем в направлении 2. Поэтому отклонение функции $E(k)$ от параболы в первом случае происходит при меньших значениях волнового числа. В области малых значений волнового числа, когда k меньше некоторого значения k', которому соответствует энергия электрона E', кривые 1 и 2 на рис. 3.65 практически совпадают друг с другом и с параболой $E = k^2\hbar^2/2m$. При $k = k'$ кривая 1 идет ниже кривой 2 так, что одной и той же энергии, например $E = E''$, вдоль направления 1 соответствуют большие волновые числа k'', чем вдоль направления 2 волновые числа k_2''. Таким образом, при $k > k'$ одному и тому же значению энергии в разных направлениях в зоне Бриллюэна соответствуют разные волновые числа k_1'' и k_2''. При этом, чем ближе поверхность зоны в направлении 1, тем разница в волновых числах больше. Это означает, что изоэнергитические поверхности начинают как бы притягиваться к середине границ зоны Бриллюэна, расположенных наиболее близко к центру зоны.

При увеличении концентрации электронов выступы искаженной сферы Ферми приближаются к границам во всех эквивалентных направлениях 1. Поскольку касание поверхности Ферми с границей зоны Бриллюэна невозможно, то при некотором малом расстоянии между выступами и границей в точках C должна произойти качественная перестройка изоэнергетической кривой. В результате этой перестройки кривая, бывшая замкнутой, разрывается и пересекает границу под прямым углом. При этом замкнутая односвязная изоэнергетическая кривая переходит в *многосвязную*. Характер дальнейшего изменения линии Ферми при увеличении концентрации электронов зависит от величины разрыва энергии ΔE на границе

зоны. Задача перестает быть однозначной. Появляются две различные возможности. Первая возможность – разрыв энергии ΔE настолько велик, что минимум энергии во второй энергетической зоне $E^{II}_{\text{мин}}$ лежит выше максимума энергии в первой энергетической зоне $E^{I}_{\text{макс}}$ (рис. 3.60, *а*). Максимумы энергии в первой зоне Бриллюэна расположены в ее углах, а минимумы энергии во второй зоне находятся в четырех эквивалентных точках *C* (см. рис. 3.58). В этом случае при увеличении концентрации электронов энергетически выгодным является заполнение всех разрешенных состояний в первой зоне. В этом случае кристалл должен быть или диэлектриком, или полупроводником, в зависимости от величины разрыва энергии ΔE.

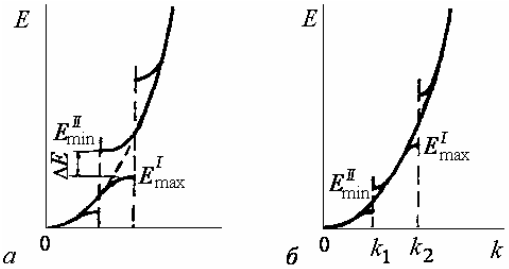


Рис. 3.60. Разрыв (*а*) и перекрытие (*б*) в энергетическом спектре зон

Вторая возможность – разрыв энергии ΔE невелик. Минимум энергии во второй зоне лежит ниже максимума энергии в первой зоне (рис. 3.60, *б*).

Это случай перекрытия зон. Здесь заполнение первой зоны происходит только до уровня энергии *E*, равного $E^{II}_{\text{мин}}$. А при больших значениях *E* энергетически выгодным становится заполнение свободных состояний во второй зоне Бриллюэна около точек *C*, соответствующих минимальным значениям во второй зоне. Углы первой зоны при этом остаются незаполненными. При такой ситуации двухвалентные вещества являются проводниками.

В металлах особый интерес представляет поверхность Ферми-*изоэнергетическая* поверхность, которая (в одноэлектронной модели) разделяет занятые и свободные состояния при температуре абсолютного нуля. Природа поверхности Ферми зависит от двух факторов: от структуры кристаллов и числа электронов, подлежащих распределению по состояниям в зоне.

Рассмотрим зависимость поверхности Ферми от структуры кристаллов на примере щелочных металлов и металлов группы меди. Все щелочные металлы имеют при комнатной температуре решетку ОЦК и, следовательно, первая зона Бриллюэна - ромбический додекаэдр. В щелочных металлах N валентных электронов заполняют половину объема первой зоны. В зонной теории для большинства металлов не характерна идеальная форма сферы Ферми. Лишь для щелочных металлов поверхность Ферми приблизительно сферическая, замкнутая. Это связано с тем; что радиус сферы Ферми составляет примерно 88% минимального расстояния от начала координат до граней первой зоны Бриллюэна, и поэтому искажающее влияние этих граней на форму поверхности Ферми невелико. Однако искажение реальной изоэнергетической поверхности в щелочных металлах имеет место и носит характер двенадцати выпуклостей, расположенных в направлениях кратчайших расстояний от центра зоны до ее граней. Подсчитано, что отклонение от сферы для щелочных металлов не превышает 1,5%.

Металлы труппы меди (Cu, Ag, Au) имеют ГЦК решетку. Первая зона Бриллюэна в этом случае является кубооктаэдром, который менее симметричен, чем ромбический додекаэдр. Кубооктаэдр также наполовину по объему заполнен электронами, но радиус идеальной сферы, равный по объему половине зоны, почти подходит к ближайшим отражающим плоскостям (90,3%). Кроме того, вследствие более сложного строения ионных остовов потенциал этих металлов превосходит потенциал щелочных металлов. Все это должно вызвать существенное искажение поверхности Ферми вблизи центров шестиугольных граней кубооктаэдра. Экспериментально установлено, что поверхность Ферми вблизи этих точек раскрывается и как бы присасывается к границам зоны (рис. 3.61).

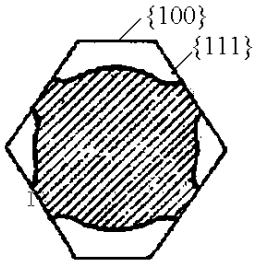


Рис. 3.61. Образование открытой поверхности Ферми в ГЦК решетке

Поверхность Ферми из закрытой односвязной поверхности становится открытой. Диаметр «шеек» между сферами сильно зависит от величины потенциала. Очевидно, что в зависимости от кристаллической структуры

возможны и другие типы поверхности Ферми с различными связностями.

Природа поверхности Ферми также в сильной степени зависит от числа электронов, подлежащих распределению по состояниям в зоне. Поверхности Ферми многовалентных металлов и особенно переходных, лантаноидов и актиноидов имеют сложный вид и пока известны не для всех металлов. Например, у алюминия, который имеет ГЦК решетку при трех валентных электронах на атом, можно было бы ожидать, что первая зона Бриллюэна и половина следующей окажутся целиком заполненными. На самом деле, как показывает расчет, заполненными оказываются четыре зоны. Заполнение области второй, третьей и четвертой зон совместно образуют поверхности Ферми.

Топологические свойства поверхности Ферми оказывают существенное влияние на физические свойства металла. Связность поверхности может изменяться в результате изменения соответствующего ей значения энергий. А это может произойти, например, вследствие теплового возбуждения, дефектов, примесей и легирования, которые изменяют структуру энергетических зон и изменяют число электронов на атом.

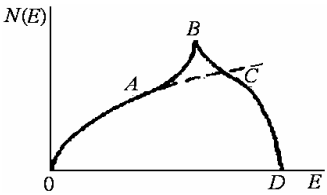


Рис. 3.62. Плотность состояний электронов в зонной теории

В теории свободных электронов было показано (см. рис. 3.44), что плотность состояний $N(E)$ для свободного электрона изменяется по параболическому закону в зависимости от энергии. В зонной теории в связи с наличием зон Бриллюэна характер этой кривой изменяется (рис. 3.62).

Кривая $N(E)$ в области OA совпадает с параболическим законом и характеризует заполнение состояний электронами с низшей энергией.

Когда начинают заниматься состояния, близкие к границе зоны Бриллюэна, то энергия электронов растет очень медленно при увеличении волнового числа и плотность состояний заметно увеличивается, что приводит к отклонению от параболической зависимости на участке AB. В точке B существует разрыв производной $\mathrm{d}N(E)/\mathrm{d}E$,

и точка B указывает на изменение связности поверхности Ферми. После этого остается только возможность заполнения углов зоны Бриллюэна, и плотность состояний уменьшается, так как ограничивается количество расстояний на участке BCD. Точка D – зона заполнена полностью.

Когда зоны Бриллюэна перекрываются, общая кривая $N(E)$ получается при наложении друг на друга отдельных кривых $N(E)$ каждой из зон и суммировании плотностей состояний перекрывающихся областей (рис. 3.63, *а*).

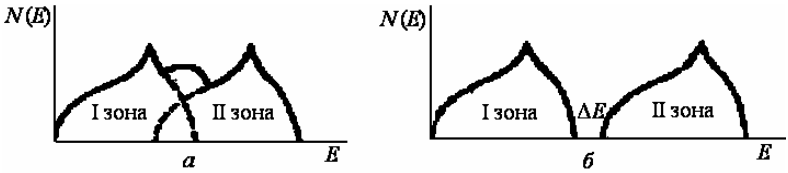


Рис. 3.63. Плотности состояний электронов для перекрывающихся (*а*) и не перекрывающихся (*б*) зон Бриллюэна

В случае перекрывания зон электроны будут стремиться занять наиболее низкие энергетические уровни, а это приведет к тому, что часть электронов с более высоких уровней первой зоны перейдет на более низкие свободные уровни второй зоны. Вследствие такого перераспределения электронов обе зоны окажутся укомплектованными не полностью. Если зоны Бриллюэна не перекрываются, то для каждой из них существует свой график плотности состояний $N(E)$ (рис. 3.63, *б*).

Численная оценка функции $N(E)$ для реальных металлов представляет сложную задачу и, хотя некоторые попытки были предприняты, трудно оценить надежность полученных данных.

3.3. Теория фаз в сплавах

3.3.1. Классификация фаз в сплавах

Фазой называется химически и физически гомогенная (однородная) часть неоднородной системы, отделенная от других частей поверхностью раздела.

Под сплавом понимается любая многокомпонентная система, по Котреллу: *сплав – макроскопически гомогенное вещество, обладающее металлическими свойствами и состоящее из двух или более химических элементов.* Для простоты рассуждений в дальнейшем почти всюду будем рассматривать только бинарные сплавы. При данных давлении, температуре и составе сплав может быть *гомогенным* (однофазным) и *гетерогенным* (многофазным).

Проведем классификацию фаз, образованных двумя или несколькими компонентами. Основным и общепринятым способом классификации является классификация фаз с учетом их положения на диаграммах состояния. С этой, а также с кристаллографической точек зрения, твердые сплавы могут быть классифицированы на два типа: первичные твердые растворы и промежуточные фазы.

Менее распространенными и применяемыми видами классификации фаз в сплавах являются классификация фаз по степени упорядоченности атомов (явление упорядочения рассматриваются ниже) и классификация фаз в сплавах по их электронному строению. Последний вид по своим идеям, рассмотренным выше, должен являться основой самой важной классификации фаз. Однако отсутствие совершенных моделей электронного строения металлов и сплавов, в особенности для многоэлектронных систем, и невозможность точного определения истинной концентрации валентных электронов делают невозможным проведение однозначной классификации фаз по этому признаку. Можно лишь указать на очень удачное применение электронной теории к анализу некоторых типов фаз, таких, как, например, электронные соединения (рассматриваются далее).

3.3.2. Твердые растворы

Твердыми растворами называются такие твердые фазы, в которых соотношения между компонентами могут изменяться без нарушения однородности и при сохранении одной и той же кристаллической решетки.

Классификация твердых растворов. Существуют три структурных типа твердых растворов: замещения, внедрения и вычитания.

В твердых растворах *замещения* атомы растворенного элемента замещают в кристаллической решетке атомы растворителя, распределяясь среди них хаотически (рис. 3.64, *а*).

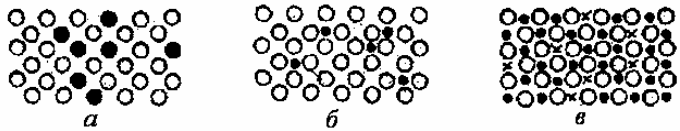


Рис. 3.64. Типы твердых растворов:
а – твердый раствор замещения, *б* – внедрения, *в* – вычитания
(○ – растворитель; ● – второй компонент; × – вакансия)

Такой тип твердых растворов также может наблюдаться и в химических соединениях. Например, в твердых растворах между химическими соединениями NaCl–KCl, TiC–VC, TiC–TiN или даже в более сложном карбонитриде титана и ванадия (Ti, V)(C, N) атомы металлов и неметаллов могут замещаться идентичными атомами в своих подрешетках.

В твердых растворах *внедрения* атомы растворенного элемента (H, C, N, O, а также B) располагаются в соответствующих межузельных пустотах кристаллической решетки, образованной атомами растворителя (рис. 3.64, *б*).

В твердых растворах *вычитания*, которые образуются лишь на основе химических соединений, некоторые позиции атомов одного из компонентов остаются незанятыми (рис. 3.64, *в*). Поэтому такие твердые растворы называют также растворами с дефектной решеткой. Характерным примером такого раствора является вюстит FeO с решеткой типа NaCl, в котором все позиции кислородных ионов заполнены, часть же позиций ионов железа вакантна. В нитридах циркония и гафния с избытком азота имеются вакантные места в позициях ионов циркония и гафния.

Учитывая электрическую нейтральность ионных кристаллов, появление твердых растворов вычитания можно объяснить только с помощью проявления различной валентности у ионов одного и того же элемента. К примеру, в оксидах переходных металлов отрицательные ионы кислорода всегда двухвалентны. Изменяется же валентность только у ионов переходных металлов, что связано с близостью энергетических уровней *ns*- и (n–1)*d*-состояний в атомах переходных металлов.

Яркий пример такого поведения переходного металла демонстрирует титан в оксидах титана, имеющих структуру типа NaCL. В них вакантными оказываются как узлы, в которых должны находиться ионы металла, так и узлы кислородных ионов. При максимальном содержании титана ($TiO_{0,6}$) все дефекты расположены в кислородной подрешетке. При этом содержание кислорода равно $\frac{60}{100+60}\cdot 100 = 38$ ат.%. С уменьшением содержания титана уменьшается и общее число вакантных мест, причем они уже распределяются между обеими подрешетками, и в оксиде, отвечающем формуле TiO, в обеих подрешетках имеется по 15% вакантных мест. У наиболее богатого кислородом оксида ($Ti_{0,8}O$) содержание кислорода равно $\frac{100}{100+80}\cdot 100 = 56$ ат.% и имеется 20 % вакансий в одной лишь титановой подрешетке. Легко заметить, что число вакансий от общего числа узлов при переходе $TiO_{0,6} \rightarrow TiO \rightarrow Ti_{0,8}O$ уменьшается: 20 % → 15 % → 10 %. Эта особенность оксидов титана связана с появлением в них не только двухвалентных, но также одно- (при недостатке кислорода) и четырехвалентных (при избытке кислорода) ионов титана.

В вюстите, о котором говорилось выше, наряду с двухвалентными появляются также и трехвалентные ионы железа

Искажения кристаллической решетки при образовании твердых растворов. Из-за различия в атомных размерах растворителя и растворенного элемента кристаллическая решетка твердых растворов искажается. Ее возможные искажения в твердых растворах замещения показаны на рис. 3.65.

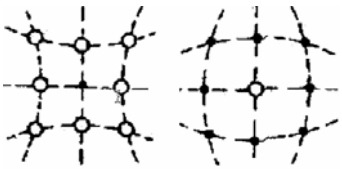


Рис. 3.65. Искажение кристаллической решетки при образовании твердых растворов

Более сильные искажения наблюдаются при внедрении атомов растворенного элемента в междоузлия или при образовании в узле решетки вакансии. Наличие таких искажений подтверждается следующими фактами:

1) интенсивность интерференционных линий, особенно с большими

индексами, на рентгенограммах твердых растворов меньше, чем на рентгенограмме чистого металла-растворителя, а интенсивность сплошного фона возрастает; 2) при образовании твердых растворов возрастает электросопротивление (рис. 3.66, *а*); 3) твердые растворы менее пластичны и имеют большую твердость, чем чистые металлы (рис. 3.66, *б*).

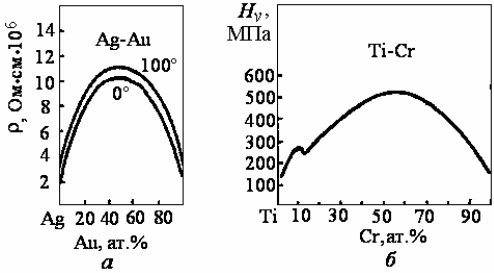


Рис. 3.66. Изменение физических свойств при образовании твердых растворов: *а* – изменение удельного электросопротивления ρ; *б* – твердости H_v

В силу сказанного нельзя считать период кристаллической решетки в твердом растворе по всему кристаллу одинаковым – в разных местах в зависимости от состава размеры элементарных ячеек различны. При рентгеновском исследовании определяется только *среднее* значение, которое обычно и называется *периодом кристаллической решетки* твердого раствора.

В разных типах твердых растворов период изменяется поразному. В твердых растворах внедрения он всегда увеличивается. В качестве примера на рис. 3.67, *а* показано изменение периода решетки аустенита с увеличением содержания углерода.

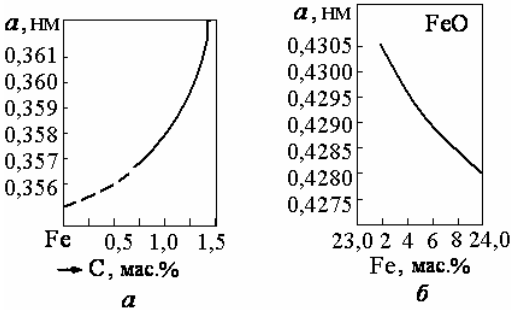


Рис. 3.67. Изменение периода решетки в твердых растворах типа внедрения (*а*) и вычитания (*б*)

В твердых растворах вычитания с увеличением количества вакансий период кристаллической решетки уменьшается. Так, в вюстите

стехиометрическому составу соединения FeO соответствует 22,3 масс. % кислорода. С увеличением содержания кислорода, т.е. с уменьшением количества ионов железа в своей подрешетке, период кристаллической решетки уменьшается (рис. 3.67, *б*).

В твердых растворах замещения период кристаллический решетки может как увеличиваться, так и уменьшаться в зависимости от размеров атомов растворяемого компонента.

Изменение периода кристаллической ГЦК решетки в зависимости от состава твердых растворов с неограниченной растворимостью показано на рис. 3.68.

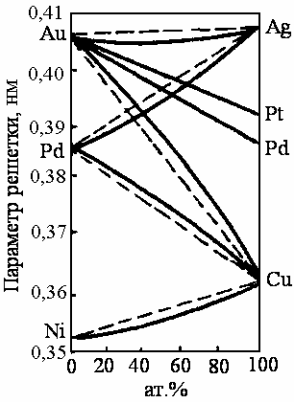


Рис. 3.68. Изменение периода ГЦК решетки в твердых растворах замещения с неограниченной растворимостью

Линейная зависимость периодов решетки a от состава твердого раствора, отвечающая прямой, соединяющей соответствующие величины для чистых компонентов и показанной на рис. 3.68 пунктиром, известна под названием *закона Вегарда*: $a = a_1 + (a_2 - a_1) \cdot C$, где a_1 и a_2 – периоды решетки чистых компонентов, C – концентрация второго компонента в атомных процентах.

Однако эксперименты показали, что в металлических системах закон Вегарда строго не выполняется и имеются отклонения от прямой. Причем для сплавов, показанных на рис. 3.68, при разнице в атомных размерах компонентов менее 9 % отклонения наблюдаются в сторону провисания (система Cu-Ni на рис. 3.68), а если размеры компонентов отличаются более чем 9%, то наблюдается положительное отклонение (системы Cu-Au, Cu-Pd).

Если разница составляет 9–10%, то получаются наиболее близкие значения к закону аддитивности Вегарда (Au-Pt, Au-Pd).

В твердых растворах с ограниченной растворимостью отклонения от закона Вегарда могут быть как положительными, так и отрицательными. Наблюдаются даже случаи, когда при растворении эле-

ментов с меньшим атомным радиусом, чем радиус растворителя, период кристаллической решетки увеличивается, (например, растворение никеля с r = 0,1244 нм в вольфраме с r = 0,1408 нм). У сплавов α-Fe с Cr период решетки изменяется по сложной кривой, имеющей точку перегиба. Кривая же для сплавов Cr-Ti имеет три точки перегиба.

Отклонения от закона Вегарда можно объяснить, с одной стороны, упругим взаимодействием компонентов (различием их упругих модулей и коэффициентов сжимаемости) и, с другой стороны, перераспределением электронов между атомами компонентов.

Для определения типа твердого раствора необходимо с достаточной точностью экспериментально получить период кристаллической решетки твердого раствора a и его плотность ρ. Зная эти величины, можно рассчитать число атомов n, приходящихся на элементарную ячейку ($\rho \cdot V_{э.яч}$), если поделить вес атомов, входящих в элементарную ячейку, на средний вес одного атома твердого раствора. Последний же находится перемножением единицы атомного веса (1/12 веса атома углерода – $1{,}65 \cdot 10^{-24}$ г) на средний атомный вес сплава $A_{ср}$, определяемый из химического состава сплава и атомных весов отдельных компонентов A_i:

$$A_{ср} = \frac{C_1 A_1 + C_2 A_2 + \ldots}{100} \text{ , при } C_i \text{ – в ат. \%,}$$

$$A_{ср} = \frac{100}{\frac{C_1}{A_1} + \frac{C_2}{A_2} + \ldots} \text{ , при } C_i \text{ – в \% по массе.}$$

Окончательно: $n = \dfrac{\rho \cdot V_{э.яч}}{1{,}65 \cdot 10^{-24} \cdot A_{ср}}$.

Если обозначить через n_0 число атомов, приходящихся на элементарную ячейку металла-основы, то при $n = n_0$ имеем твердый раствор замещения, $n > n_0$ – твердый раствор внедрения, $n < n_0$ – твердый раствор вычитания.

В качестве примера рассмотрим вюстит, содержащий 47,7 ат.% Fe и 52,3 ат.% O; его плотность ρ = 5,613 г/см^3; период кристаллической решетки типа NaCl a = 0,4282 нм. Расчет дает: $A_{ср}$ = 36,0 и n = 7,64, $n < n_0 = 8$, т.е. имеется твердый раствор вычитания. Дефи-

цит, равный 0,36 иона на элементарную ячейку, составляет 4,5% от нормального числа ионов на ячейку 8. Этот дефицит совпадает с разницей в 4,6% количества ионов кислорода и железа в вюстите.

Твердые растворы замещения. Неограниченная растворимость. В твердых растворах замещения возможна неограниченная растворимость металлов друг в друге. Существуют три необходимых, но недостаточных условия такой растворимости.

Во-первых, совершенно очевидно, что для непрерывного перехода от одного чистого металла к другому необходимо, чтобы их кристаллические решетки были одинаковыми. При наличии у металлов полиморфизма неограниченная растворимость может наблюдаться только между изоморфными модификациями.

Вторым условием, называемым *правилом Юм-Розери*, является близость атомных диаметров компонентов – их разница при одном и том же координационном числе не должна превышать 14–15 %.

В-третьих, электрохимические свойства сплавляемых элементов не должны сильно различаться, так как в противном случае проявляется тенденция к образованию уже не твердых растворов, а промежуточных фаз. Таким образом, третье условие предусматривает у сплавляемых элементов близкие значения электроотрицательностей и близкое электронное строение. Это означает, что они должны принадлежать к одной и той же или близким группам периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

Действие этих условий можно наглядно продемонстрировать на примерах образования двойных сплавов щелочными металлами и металлами группы меди.

Сплавы щелочных металлов являются яркой иллюстрацией влияния размерного фактора, так как первое и третье условия заведомо выполняются, все металлы имеют в нормальных условиях ОЦК решетку и находятся в первой группе периодической системы. Размеры атомов и разница в их величинах представлены в табл. 3.15, откуда можно заранее предполагать образование неограниченной растворимости только у K, Rb, Cs, что и наблюдается в действительности.

С натрием эти элементы не образуют твердых растворов, а литий с остальными щелочными металлами из-за огромной разницы в размерах не растворяется даже в жидком состоянии.

Таблица 3.15

Параметры решетки и атомные параметры щелочных металлов

Элементы	Li	Na	K	Rb	Cs
Параметр решетки, нм	0,350	0,428	0,533	0,562	0,605
Увеличение атомного диаметра, %	22		5,5		
		25		7,6	

Диаметр атома меди равен 0,255 нм, диаметр серебра на 13% больше и составляет 0,2884 нм, а у более тяжелого золота из-за лантаноидного сжатия он меньше – 0,28789 нм. Au с Ag и Au с Cu образуют твердые растворы неограниченной растворимости, а в системе Cu-Ag наблюдается только ограниченная растворимость, что подтверждает недостаточность выполнения, сформулированных выше трех условий для обеспечения неограниченной растворимости металлов.

Недостаточность выполнения этих условий подтверждают и другие примеры. Медь имеет полную растворимость с никелем. Размеры атома никеля примерно одинаковы с атомом железа. Однако медь с железом не смешивается не только в твердом, но даже и в жидком состоянии. То же, что и с железом, наблюдается в сплаве Cu-Ca.

Золото, как и медь, образует с никелем непрерывный ряд твердых растворов. Однако с кобальтом у золота только ограниченная растворимость. Серебро же, имеющее размер атома очень близкий к золоту, вообще не смешивается ни с кобальтом, ни с никелем ни в твердом, ни в жидком состояниях.

Ограниченная растворимость. Образование твердых растворов замещения с ограниченной растворимостью может происходить и при взаимодействии металлов, имеющих различные кристаллические решетки. Однако два последних условия неограниченной растворимости должны выполняться и в этом случае. Обычно, чем благоприятнее размерный и электрохимический факторы, тем больше взаимная растворимость металлов. В силу этих причин Даркен и Гурри предложили пользоваться диаграммой, построенной в координатах $\Delta\chi$ (разность электроотрицатель-

ностей растворителя с остальными элементами) – атомный диаметр. На ней они выделяли эллипс с центром в месте нахождения металла-растворителя и с полуосями, равными ± 0,4Δχ и с ±15 % разницы диаметров растворителя и растворенного компонента (приведенных к координационному числу 12). На рис. 3.69 показана такая диаграмма для случая, когда растворителем является магний.

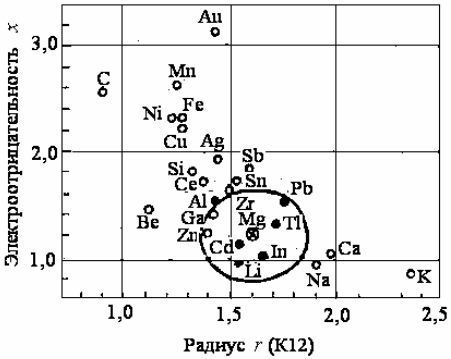


Рис. 3.69. Диаграмма взаимной растворимости металлов (по Даркену и Гурри)

Элементы, попавшие внутрь такого эллипса могут образовывать с растворителем достаточно широкие области твердых растворов (более 5 ат.%). Те же элементы, которые не попадают внутрь эллипса, дают весьма ограниченные твердые растворы. На практике это правило в большинстве случаев выполняется.

Можно отметить также, что обычно металл с большим числом валентных электронов меньше растворяет металл с малым числом валентных электронов, чем растворяется в нем сам. Так, Ag растворяет до 30% Mg, а Mg – до 3,9% Ag; Cu – до 6,5 % Mg, а Mg – не более 0,01% Cu.

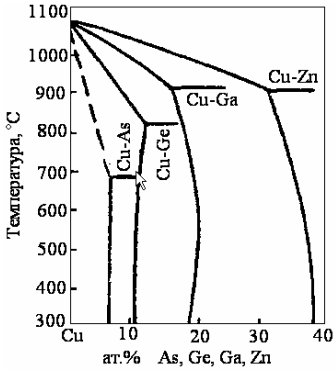


Рис. 3.70. Фрагменты диаграмм состояния меди с металлами подгруппы B

На растворимость может оказывать влияние электронная концентрация валентных электронов, т.е. число валентных электронов, приходящихся на один атом сплава. В качестве примера можно привести растворимость в меди *B*-металлов II–V групп, следующих за ме-

дью в четвертом периоде. На рис. 3.70 показаны фрагменты диаграмм состояния, соответствующие твердым растворам этих *B*-металлов с медью.

Видно, что с увеличением валентности, т.е. с увеличением числа валентных электронов у атомов растворяемого элемента, растворимость последнего в меди уменьшается. Количественные соотношения наглядно представлены в табл. 3.16. Становится понятным, что уменьшение растворимости связано с достижением в твердом растворе максимальной электронной концентрации валентных электронов, равной примерно 1,36. Объяснение причины появления такой закономерности будет дано ниже на основании зонной теории металлов.

Таблица 3.16

Растворимость элементов в меди

Система	Валентность z	d, нм	$\Delta d/d$, %	Концентрация $C_{макс}$, ат.% (эксп.)	$(e/a)_{макс}$
Cu-Zn	2	0,275	+7,2	38,4	1,38
Cu-Ga	3	0,270	+6,6	19,3	1,39
Cu-Ge	4	0,279	+8,5	12,0	1,36
Cu-As	5	0,292	+15,0	6,8	1,27

Упорядоченные твердые растворы (сверхсхруктуры). Искажения кристаллической решетки твердого раствора могут в значительной степени уменьшаться при *упорядоченном* расположении атомов компонентов в решетке твердого раствора.

Впервые такой эффект был отмечен Н.С. Курнаковым с сотрудниками. Изучая золотомедные сплавы, они обнаружили, что отжиг закаленных с температур выше 500 °С сплавов, состав которых отвечает стехиометрическим формулам Cu_3Au и CuAu, приводит к резкому уменьшению (в 2–3 раза) их электросопротивления (рис. 3.71).

Эффект еще более усиливается при повышении длительности ступенчатого отжига с постепенным (до 10 суток) понижением температуры.

Максимальная величина электросопротивления неупорядоченного (закаленного с высокой температуры) твердого раствора соот-

ветствует максимальному содержанию второго компонента, т.е. эквимольному составу. В отожженном сплаве такого же состава электросопротивление снижается до величин, близких к чистым металлам.

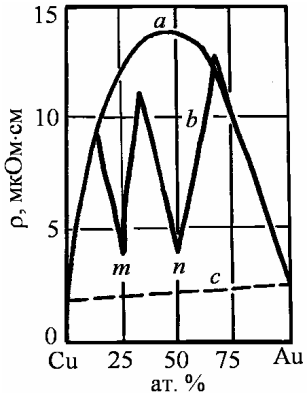


Рис. 3.71. Концентрационные зависимости удельного электросопротивления сплавов Cu–Au в закаленном (*a*) и отожженном (*b*) состояниях

Упорядоченное расположение атомов в элементарных ячейках золото-медных сплавов, соответствующих CuAu и Cu_3Au, приведено на рис. 1.64. Видно, что в сплаве CuAu атомы меди и золота располагаются слоями. Поэтому отраженные от основных и промежуточных плоскостей типа (001) рентгеновские лучи, хотя и будут находиться в противофазе, не смогут, полностью погаситься. Это приводит к появлению на рентгенограммах *сверхструктурных* линий, не характерных для конкретной ГЦК решетки. По этой причине *упорядоченные твердые растворы называют также сверхструктурами.*

Интенсивность сверхструктурных линий тем больше, чем дальше друг от друга отстоят компоненты сплава в периодической системе элементов, т.е. чем больше разница в порядковых номерах.

Если структура Cu_3Au при упорядоченном расположении атомов сохраняет свою кубическую форму, то упорядоченная фаза CuAu становится тетрагональной с несколько укороченной вертикальной осью *c* (отношение $c/a = 0{,}935$). Последнее легко объясняется тем, что слои атомов меди по размерам «тоньше» слоев атомов золота, в то время как параметр *a* определяется только размерами атомов золота.

В системе Cu-Au имеется также тетрагональная сверхструктура Cu_3Au, которая показана на диаграмме состояния сплавов Cu-Au. Структуру ГЦК типа Cu_3Au имеет также упорядоченная фаза Ni_3Fe. Однако из-за очень малого Δz ($z_{Fe} = 26$, $z_{Ni} = 28$, $\Delta z = 2$) рентгеноструктурным анализом нельзя обнаружить сверхструктурные линии. Последние определяются только нейтронографически. Упорядоченная фаза CuPt имеет слоистое (подобно CuAu) строение, но

атомы Cu и Pt заполняют попеременно чередующиеся плоскости (111) (см. рис. 1.64, *в*).

Примерами сверхструктур на основе ОЦК решетки могут служить сплавы железа с алюминием (см. рис. 1.67). Атомы локализованы в позициях *x* в Fe_3Al, в FeAl они находятся в позициях *x* и *y*. Такую же, как у FeAl, структуру имеет β-латунь (Cu-Zn). Упорядоченные твердые растворы образуются также на основе гексагональных плотных упаковок ($MgCd_3$, MgCd и Mg_3Cd).

Твердые растворы внедрения. Твердые растворы внедрения образуются путем расположения атомов растворенного компонента в межатомных пустотах кристаллической решетки. Расположение и число октаэдрических и тетраэдрических пустот в ГЦК и ГПУ структурах описывалось выше (см. п. 3.1.5). В ОЦК решетке также существуют октаэдрические и тетраэдрические пустоты (см. рис. 1.52), правда, они в отличие от таковых в ГЦК структуре ассиметричны.

Так, в октаэдрическую пустоту ОЦК структуры можно вписать не шар, а эллипсоид вращения (сплюснутый шар) с осями, составляющими 0,16 и 0,63 от диаметра основного атома. На каждый атом матрицы в ОЦК решетке приходится 3 октаэдрические и 6 тетраэдрических пустот.

Совершенно ясно, что в междоузлиях могут помещаться только малые, по размерам атомы, диаметры которых не должны превышать примерно половину диаметра основных атомов. Такими атомами внедрения являются атомы неметаллов H, C, N, O, а также B. При образовании твердых растворов внедрения сохраняется решетка основного металла и металлические свойства, возрастает период кристаллической решетки.

В твердых растворах внедрения не может быть неограниченной растворимости, так как не может существовать решетка только из «внедренных» атомов металлоидов. Максимальная растворимость обычно мала, но иногда атомная доля внедренного элемента достигает 0,25–0,30 (азот в Ti и кислород в Zr), 0,5 (водород в Pd) и даже 0,75 (водород в Ce).

Выбор типа пустоты в той или иной металлической решетке определяется практически теми же правилами, что и при образовании

ионных соединений, когда меньшие по размерам катионы заполняют пустоты между анионами: размер внедренного атома должен быть больше размера соответствующей пустоты, но меньше следующей по величине поры.

Типичным примером твердого раствора внедрения является *аустенит* – твердый раствор углерода в γ-Fe. При этом радиус атома железа равен 0,126 нм, а углерода – 0,077 нм. Таким образом, $r_C/r_{Fe} = 0{,}61$. Известно, что при отношении радиусов 0,41–0,73 должны заполняться октаэдрические пустоты, что на самом деле и происходит. Растворимость углерода в γ-Fe при этом достигает 8 ат.%. По этой же причине атомы углерода и кислорода в ОЦК решетке железа, тантала, ниобия и ванадия занимают октаэдрические пустоты, а водород в тантале и ниобии – тетраэдрические.

Экспериментальное определение типа заполняемых пустот при образовании твердых растворов внедрения в большинстве случаев возможно только с помощью методов нейтронографии, так как малая рассеивающая способность легких атомов металлоидов не позволяет это производить рентгеновским или электронографическим методами.

3.3.3. Промежуточные фазы

Классификация промежуточных фаз и факторы, влияющие на стабильность фаз. *Промежуточными фазами являются все новые фазы, образующиеся в бинарных и многокомпонентных системах и не прилегающие на диаграмме состояния к чистым компонентам.* Появление промежуточных фаз на диаграмме состояния может сопровождаться сильным изменением структуры и физико-химических свойств сплавов. Большое количество промежуточных фаз металлических систем классифицируется обычно согласно их кристаллической структуре. С этой точки зрения выделяют следующие основные *кристаллохимические структурные типы фаз*: структурные типы аналогичные структурам чистых металлов (в том числе со сложными структурами β-U, β-W, α- и β-Mn); структурные типы γ-латуни; структурные типы с высоким (фазы Лавеса и многие другие) и низкими (NiAs, CaF_2 и др.) координационными

числами; структурные типы соединений промежуточного характера с неметаллическими элементами (фазы внедрения).

Для обозначения промежуточных фаз, сохраняющих дальний порядок во всем температурном интервале их стабильности, используют название «*интерметаллические соединения*». Эти фазы, как правило, возникают при определенном атомном соотношении компонентов и обладают узким интервалом гомогенности.

Факторы, отвечающие за образование и стабильность промежуточных фаз, могут быть различными. Основные из них: различие между электроотрицательностями компонентов; размерный фактор (например, фазы Лавеса, фазы внедрения); электронный фактор, т.е. тенденция к появлению определенных структур при определенной концентрации электронов (электронные соединения или фазы Юм-Розери); стремление к компактному заполнению пространства и, как следствие, существование большого количества промежуточных фаз с высокими координационными числами (более 12). К последним относятся фазы Лавеса ($MgCu_2$, $MgZn_2$), σ-фазы (FeCr, FeV), β-W (A_3B), δ-фазы (MoNi), *P*-фазы (MoNiCr) , *R*-фазы (MoCrCo), μ-фазы (Mo_6Co_7), χ-фазы ($Re_{24}Ti_5$) и др. Максимальные значения координационного числа в них могут достигать 16. Наконец, стабильность фаз определяется термодинамическими условиями их существования. В качестве примера ниже рассматриваются электронные соединения, при образовании которых определяющую роль играет электронный фактор, и фазы внедрения с преобладающим значением размерного фактора. В тоже время, для большинства фаз факторы, отвечающие за образования и стабильность, тесно переплетаются между собой. Так, например, как размерный, так и электронный факторы оказывают влияние на образование и стабильность фаз Лавеса, σ-фаз, фаз типа NiAs, фаз со структурой типа CaF_2 и др.

Электронные соединения. При определении ограниченной растворимости в металлах отмечалось, что растворимость *B*-металлов II–Vгрупп четвертого периода системы элементов Д.И. Менделеева в меди определяется максимальной электронной концентрацией валентных электронов, равной примерно 1,36. Такая же закономерность наблюдается и при растворении других *B*-металлв, этих же групп в серебре и золоте.

Весьма интересным является то, что эта важная роль концентрации валентных электронов является решающей для областей существования определенных кристаллических структур очень многих промежуточных фаз, расположенных на диаграммах состояния между первичными твердыми растворами компонентов.

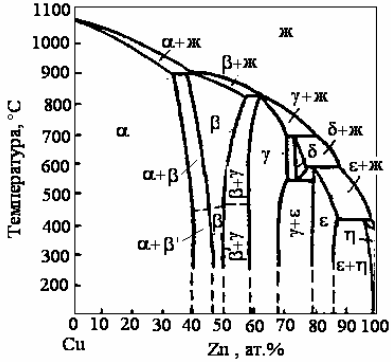


Рис. 3.72. Диаграмма состояния системы сплавов Cu-Zn

В качестве примера рассмотрим все фазы в системе Cu-Zn (рис. 3.72): α-фаза – первичный твердый раствор Zn в Cu с ГЦК решеткой (4 атома на элементарную ячейку); предел растворимости определяется максимальной электронной концентрацией;

η-фаза – также первичный твердый раствор, но уже Cu в Zn с ГПУ решеткой, c/a = 1,86 (2 атома на элементарную ячейку);

β-фаза соответствует стехеометрическому соотношению CuZn (~ 50 ат. % Zn), электронная концентрация равна 3/2, решетка ОЦК с 2 атомами на элементарную ячейку;

γ-фаза – соответствует стехиометрическому составу Cu_5Zn_8 с электронной концентрацией 21/13, кристаллизуется в сложную кубическую решетку с 52 атомами в элементарной ячейке, которая как бы состоит из 27 малых ОЦК ячеек (по три вдоль каждого ребра) при отсутствии атомов во всех восьми вершинах и отсутствии атома в центре большого куба;

ε-фаза – соответствует стехиометрическому соотношению $CuZn_3$ с электронной концентрацией 7/4, кристаллизуется в ГПУ решетке с почти теоретическим отношениеми c/a = 1,63 и двумя атомами на элементарную на ячейку.

Все названные промежуточные фазы представляют собой твердые растворы с довольно широкими областями растворимости, имеющие типично металлический тип связи.

Группа металлических соединений, структурные закономерности которых определяются концентрацией валентных электронов,

называются электронными соединениями. Они не подчиняются правилу валентности. Электронные соединения образуются металлами двух классов: 1) металлами группы меди и переходными металлами; 2) *B*-металлами II–V групп периодической системы.

При подсчете электронной концентрации количество валентных электронов для всех металлов, кроме переходных, принимается равным номеру группы периодической системы. Переходным металлам приписывается в различных соединениях различная валентность: чаще всего нуль, реже 1 или 2. Это связано с незаполненностью *d*-состояний и перекрыванием $(n–1)d$ и *ns*-энергетических уровней.

В качестве примеров конкретных электронных соединений можно привести следующие:

β-структура с электронной концентрацией 3/2: AgMg, AgZn, AuCd, AuMg, Cu_3Al, Cu_5Sn, AuZn, NiAl, NiZn;

γ-структура с электронной концентрацией 21/13: Ag_5Cd_8, Ag_5Hg_8, $Cu_{31}Sn_8$, , $Ni_{31}Pb_8$;

ε-структура с электронной концентрацией 7/4: $AgCd_3$, Au_5Al_3, Cu_3Si, Ni_3Sn.

Переходы одной кристаллической модификации электронных соединений в другую при повышении концентрации валентных электронов могут быть объяснены с помощью зонной теории металлов. Рассмотрим в качестве примера переход из α-фазы с ГЦК решеткой в β-фазу с ОЦК структурой. Как известно, в *k*-пространстве форма первой зоны Бриллюэна для ГЦК структуры является кубооктаэдром, а для ОЦК – ромбическим додекаэдром. При повышении электронной концентрации сфера Ферми увеличивается в размерах; при приближении к границе зоны Бриллюэна поверхность ее искажается, и в момент первого касания объем ее резко возрастает. Это приводит на диаграмме плотности состояний $N(E)$ к отклонению от параболического закона и в «момент касания» к появлению пичка (рис. 3.73).

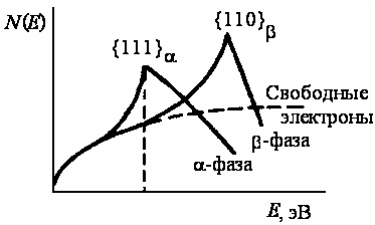


Рис. 3.73. Положение максимумов электронной плотности для фаз в системе Cu-Zn

Дальнейшее увеличение электронной концентрации ведет к резкому падению кривой $N(E)$. Пичок от первого касания для ГЦК решетки наблюдается при электронной концентрации 1,36, а для ОЦК структуры – при 1,48. Резкое уменьшение емкости кривой $N(E)$ после превышения концентрации 1,36 при дальнейшем увеличении содержания цинка приводит к потере стабильности ГЦК решетки и к появлению новой стабильной ОЦК структуры в районе второго пичка при электронной концентрации 1,48. При этом суммарная энергия всех свободных электронов в последнем случае оказывается меньше для ОЦК структуры по сравнению с ГЦК структурой. В промежутке между пичками существует механическая смесь α- и β-фаз.

Аналогично объясняются дальнейшие переходы $\beta \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \varepsilon$. Моменту соприкосновения поверхности сферы Ферми с границей зоны Бриллюэна для γ-латуни отвечает электронная концентрация 1,54, а для ε-латуни 1,75.

Во многих случаях β- и ε-фазы электронных соединений имеют ГПУ структуры.

Фазы внедрения. *Фазы внедрения* относятся к таким металлическим соединениям, которые определяются размерным фактором. Они образуются путем соединения в основном металлов переходных групп с водородом, углеродом или азотом (и частично с кислородом).

Характер структуры этих соединений определяется соотношением атомных радиусов металла (r_{Me}) и металлоида (r_X). Если это отношение $r_X / r_{Me} \leq 0{,}59$, то атомы металла образуют характерные для металлов кристаллические решетки (ГЦК, ОЦК, ГПУ), в пустоты которых внедряются атомы металлоидов. Иногда встречается простая гексагональная решетка с координационным числом 8 и с отношением осей c/a, близким к 1. При отношении размеров атомов больше 0,59 образуются соединения со сложными кристаллическими решетками, не отвечающими структурам фаз внедрения.

Особенностью фаз внедрения является та, что почти все они обладают кристаллическими решетками, отличными от решеток металлов, на базе которых они образовались. Это можно объяснить сильнейшим искажением кристаллической решетки металлов при заполнении соответствующих пустот атомами металлоидов, число

которых сравнимо с числом атомов металла. Такое положение можно уподобить возникновению «внутреннего давления», создаваемого при образовании фаз внедрения. Под влиянием этого «давления» и происходит как бы полиморфная перестройка кристаллической решетки.

Я.С. Уманский высказал гипотезу, что по той же причине водород, углерод и азот в фазах внедрения находятся в *металлическом состоянии.* Такое утверждение подтверждается тем, что несмотря на значительное содержание металлоидов, фазы внедрения имеют характерные металлические свойства: обладают металлическим блеском и хорошей электропроводностью. В некоторых случаях их электропроводность превышает таковую чистых металлов, на базе которых они образовались (ZrN, TiN). Как и у всех металлов, с понижением температуры электросопротивление фаз внедрения понижается. По этой причине Я.С. Уманский предположил, что *углерод, водород и азот в фазах внедрения также отдают часть своих электронов в перекрывающиеся (n–1)d и ns-полосы переходных металлов.*

Такая модель позволяет объяснить широкие области гомогенности фаз внедрения, не присущие обычным химическим соединениям с преимущественно ионной связью (например, NaCl) или преимущественно ковалентной связью (например, SiC). Состав фаз внедрения иногда значительно отличается от предписываемых стехиометрическими формулами соединений. Все сказанное выше позволяет предложить гипотезу, что *фазы внедрения являются твердыми растворами углерода, азота и водорода в металлах, испытавших полиморфные превращения.*

При принятии такой гипотезы отпадает необходимость искать специальные объяснения факту их переменного состава. Характерным примером образования таких широких областей гомогенности являются карбиды титана TiC.

Составы промежуточных фаз внедрения характеризуются обычно соотношениями, близкими MeX, Me_2X, Me_4X и MeX_2. В фазах внедрения состава MeX металлические атомы образуют либо ГЦК решетку, либо простую гексагональную решетку. К примеру, в карбидах и нитридах Ti, Zr, Hf, V, Nb и Ta атомы металла образуют ГЦК решетку, а более мелкие атомы углерода или азота занимают

октаэдрические пустоты, т.е. образуется структура, идентичная решетке NaCl, но с той лишь разницей, что не все позиции заполняются атомами. В карбиде вольфрама состава WC металлические атомы образуют простую гексагональную решетку.

В фазах внедрения, соответствующих формуле Me_4X (например, в нитриде железа Fe_4N), металлические атомы образуют ГЦК решетку, атомы азота находятся примерно в одной четверти октаэдрических пустот. В фазах состава Me_2X (например, в W_2C) атомы неметалла располагаются примерно в половине октаэдрических пустот ГПУ решетки металлических атомов.

При отношении $r_X / r_{Me} = 0{,}41– 0{,}59$ атомы металлоида в фазах внедрения, в полном соответствие с правилом соотношения размеров, располагаются в октаэдрических пустотах. Если это отношение меньше 0,4, структура решетки становится неустойчивой, так как атомы металлоида не заполняют всего объема октаэдрических пустот. Однако положение может измениться, если вместо одного атома в тех же октаэдрических пустотах расположатся два атома металлоида.

В гидриде циркония отношение $r_X / r_{Me} = 0{,}46/1{,}60 = 0{,}29$. При отношении $r_X / r_{Me} < 0{,}41$ решетка может быть устойчивой, если одиночные (а не парные) атомы разместить в тетраэдрических пустотах.

Все исследованные фазы внедрения с однотипными кристаллическими решетками за малым исключением образуют между собой непрерывные ряды твердых растворов по типу замещения (например, NbC-TaC, NbC-TiC, NbC-ZrC, TaC-TiC, TaC-ZrC, TiC-VC). Исключение составляет система ZrC-VC. В этом случае карбиды Zr и V почти совершенно нерастворимы друг в друге, что объясняется неблагоприятным размерным фактором. Если сравнить атомные радиусы V и Zr в соответствующих двойных карбидах, то оказывается, что радиус Zr на 21% больше, чем у V.

В двойных системах нитридов ZrN, NbN, TiN, VN, TaN во всех случаях, кроме системы ZrN-VN, также образуются непрерывные ряды твердых растворов замещения.

Фазы внедрения обладают очень высокими температурами плавления, которые в ряде случаев заметно превышают температуры плавления исходных металлов. Также очень высока (приближается к алмазу) твердость этих фаз.

Высокие значения твердости и температур плавления этих соединений заставили некоторых авторов считать, что связи «металл-металлоид» в фазах внедрения являются частично ковалентными.

При температурах вблизи абсолютного нуля почти все фазы внедрения обладают *сверхпроводимостью*.

3.4. Диффузия и кинетика фазовых превращений в металлах и сплавах

3.4.1. Линейные феноменологические законы

При изучении теории различных физических явлений возможны два дополняющих друг друга подхода – молекулярно-кинетический и феноменологический. Феноменологические теории описывают явление в наиболее общем виде, устанавливая его основные закономерности без использования модельных представлений о строении вещества и молекулярно-кинетическом механизме явления. В этом главное достоинство феноменологических теорий.

Одной из важнейших феноменологических теорий является термодинамика. Первым исследованием, определившим в значительной степени содержание и форму последующих работ этого направления было открытие закона Фурье о пропорциональности теплового потока градиенту температуры. Этот закон впоследствии был обобщен Фиком применительно к диффузии, где пропорциональность потока компонента системы градиенту концентрации имеет следующий вид:

$$J_i = -D_i \mathrm{grad} C_i \,. \qquad (3.8)$$

Кроме указанных соотношений, существует большое количество феноменологических законов, описывающих необратимые процессы в форме, приведенной выше (например, закон Ома о пропорциональности плотности электрического тока градиенту потенциала, закон о пропорциональности скорости химической реакции градиенту химического потенциала и др.).

Когда два или более таких явления протекают одновременно, они налагаются друг на друга и вызывают появление нового эффекта. Например, от наложения теплопроводности и электропро-

водности возникают *термоэлектрические эффекты Томсона и Пелтье* (поглощение или выделение тепла по всей длине проводника или спаями металлов при прохождении электрического тока) и т*ермоэлектродвижущая* сила, возникающая, когда спаи поддерживаются при разной температуре.

Другим хорошо известным примером наложения эффектов являются *диффузия и теплопроводность*, вызывающие появление *термодиффузии, называемой эффектом Соре* (градиент температуры вызывает появление градиента концентрации) или *эффектом Дюфора* (градиент концентрации вызывает появление градиента температуры). Диффузионный потенциал представляет собой пример наложения диффузии и электропроводности. К этому же классу явлений относятся теплопроводность в одном направлении анизотропного кристалла, возникающая благодаря температурному градиенту в другом направлении, и обратный эффект.

Математически эти эффекты наложения описываются путем прибавления дополнительных членов в соответствующие феноменологические соотношения типа (3.8). Например, для термодиффузии к правой части *закона Фика* прибавляется член, пропорциональный градиенту температуры. Следовательно, новый закон выражает, что *поток массы возникает и под действием градиента температуры (термодиффузия), и под действием градиента концентрации (обычная диффузия)*.

Все эти соотношения, кроме установления пропорциональности, определяют также соответствующие феноменологические коэффициенты термодиффузии, обычной диффузии и т.п. Все рассматриваемые закономерности являются феноменологическими в том смысле, что они получены экспериментально, а не из единой теории необратимых процессов.

Исторически первой попыткой создания метода изучения *необратимых процессов* следует считать рассмотрение Томсоном термоэлектрического эффекта. Этот метод основан на применении классической термодинамики к части необратимого процесса. Успешность применения «псевдотермостатической» теории в большой степени зависит от удачного разбиения процесса на обратимую и необратимую части. Эти теории могут быть применены

лишь к ограниченному числу сложных явлений, возникающих от наложения различных необратимых эффектов.

Теория Онзагера. Строгая макроскопическая термодинамика необратимых процессов может быть построена на базе *теории Онзагера*, усовершенствованной в ряде последующих работ и основанной на некоторых общих положениях статистической физики. Применение принципов Онзагера к изучению различных физических и химических явлений стимулировало быстрое развитие термодинамики необратимых процессов и привело к ряду важных выводов.

Причинами необратимых явлений могут быть температурный градиент, градиенты концентрации, потенциала и пр. В термодинамике необратимых процессов все они носят название *сил* и обозначаются через X_i $(i = 1, 2,...n)$. Вызываемые этими силами неизвестные необратимые явления, как, например, *поток тепла, диффузионный поток, электрический ток* и пр., называются потоками и обозначаются через J_i $(i = 1, 2,...n)$.

В наиболее общем случае любая сила может вызвать любой поток. Это обстоятельство позволяет выразить необратимое явление в общем виде феноменологическим соотношением:

$$J_i = \sum_{k=1}^{n} L_{ik} X_{ik} \quad (i = 1, 2,...n). \tag{3.9}$$

Оно устанавливает, что любой поток возникает под действием всех сил.

Коэффициенты L_{ik} называются феноменологическими коэффициентами; L_{ii} – коэффициентами обычной диффузии, теплопроводности, электропроводности и т.д. Коэффициенты L_{ik} при $i \neq k$ связаны с налагающимися явлениями (коэффициенты термодиффузий, Дюфора и т.д.).

Теорема Онзагера устанавливает, что при соответствующем выборе потоков J_i и сил X_k матрица феноменологических коэффициентов должна быть симметричной, т.е.

$$L_{ik} = L_{ki}. \tag{3.10}$$

Эти тождества называют *соотношениями взаимности Онзагера*. Они устанавливают связь между двумя налагающимися явлениями,

которая возникает от взаимного наложения одновременно протекающих необратимых процессов.

Выбор соответствующих потоков и сил производится из основного уравнения термодинамики необратимых процессов, определяющего «скорость роста» или «возникновения» энтропии. Оно дает величину приращения энтропии в необратимом процессе за единицу времени:

$$\sigma = \frac{1}{T}\frac{\partial(\Delta S)}{\partial t} = \frac{1}{T}\sum_i J_i X_i, \qquad (3.11)$$

где ΔS – отклонение энтропии от ее значения при равновесии.

Это выражение называется уравнением «*возникновения энтропии*». С его помощью определяются потоки и силы, входящие в уравнение (3.9). Потоки представляют собой производные по времени некоторых переменных α_i:

$$J_i = \frac{\partial \alpha_i}{\partial t} \quad (i = 1, 2, ...n). \qquad (3.12)$$

Силами являются следующие функции переменных:

$$X_i = \frac{\partial(\Delta S)}{\partial \alpha_i}, \qquad (3.13)$$

где переменные α_i – изменение известных параметров состояния системы A_i (например, давления, температуры, концентрации) от их значений при равновесии $A_i^0 (\alpha_i = A_i - A_i^0)$.

Подводя итог, можно сказать, что соотношения взаимности Онзагера (3.10) справедливы для коэффициентов феноменологических уравнений, если независимые потоки, являющиеся производными по времени параметров состояния, выражаются как линейные функции независимых «термодинамических сил», которые являются производными энтропии по соответствующим параметрам. Эти соотношения взаимности отражают на макроскопическом уровне инвариантность микроскопических уравнений движения относительно обращения времени.

Термодинамическая теория необратимых процессов любой сложности состоит в нахождении сопряженных потоков и сил из

уравнения (3.11) путем определения $\partial(\Delta S)/\partial t$, а затем использования уравнения (3.9) и соотношений взаимности Онзагера (3.10) для нахождения феноменологических коэффициентов.

Развитие положений теории Онзагера рядом исследователей (Казимир, Мейкснер, Пригожин и др.) сделало соотношения взаимности справедливыми для широкого класса необратимых явлений и позволило построить согласованную феноменологическую теорию необратимых процессов. Позднейшие исследования показали также, что эта теория охватывает более широкую область явлений по сравнению с классической термодинамикой.

Основой соотношений Онзагера (3.10) является *принцип микроскопической обратимости, утверждающий, что в условиях равновесия любой микроскопический (на молекулярном уровне) процесс и ему обратный в среднем протекают с одинаковыми скоростями.* На математическом языке это означает, что механические уравнения движения отдельных частиц симметричны во времени, так что преобразование $t \to -t$ оставляет их неизменными. Этот результат основан на квантовой статистике и обладает очень большой общностью.

Онзагер получил соотношения взаимности, рассматривая флуктуации в системе, находящейся в равновесии, и сопоставляя эти флуктуации с макроскопическими потоками.

Скорость возникновения энтропии и изотермическая диффузия. Рассмотрим необратимый процесс в системе, исходное и конечное состояния которой являются равновесными. Изменение энтропии в этом случае определяется с помощью функций, описывающих равновесные состояния, а из второго закона термодинамики следует, что энтропия возрастет. Если можно с достаточной степенью точности определить локальные значения давления, объема, температуры, химического состава и т.д. на каждой стадии процесса, то энтропия тоже будет определена, по крайней мере, для этой локальной области.

Локальные значения макроскопических параметров можно получить, если выделить малые области системы (содержащие большое число молекул) и допустить, что каждая на них достигает равновесия. Такой метод справедлив, если отклонения от равновесия

малы, и для системы можно использовать основные выводы теории флуктуаций.

Второй закон термодинамики утверждает, что энтропия не уменьшается при естественных процессах. При обратимых изменениях, когда система получает из окружающей среды количество тепла δQ, энтропия ее возрастает на величину $\mathrm{d}S$ в соответствии с соотношением:

$$T\,\mathrm{d}\,S = \delta Q = -t\mathrm{d}S_c,$$

где $\mathrm{d}S_c$ – изменение энтропии окружающей среды.

В более общем случае для любого обратимого изменения, проходящего при наличии потоков вещества, энергии и т.д., имеем:

$$\mathrm{d}S + \mathrm{d}S_c = 0.$$

тогда как для необратимого изменения

$$\mathrm{d}S + \mathrm{d}S_c > 0.$$

Можно определить величину $\mathrm{d}S_H$ как «необратимую» энтропию или прирост энтропии в течение процесса:

$$\mathrm{d}S_H = \mathrm{d}S + \mathrm{d}S_c.$$

Приращения $\mathrm{d}S$ и $\mathrm{d}S_c$ могут быть любого знака, но $\mathrm{d}S_H \geq 0$.

Следовательно:

$$\mathrm{d}S_H = \mathrm{d}S - \frac{\delta Q}{T}.$$

Из первого закона термодинамики следует, что $\partial Q = \mathrm{d}E + p\mathrm{d}V$ и

$$\mathrm{d}S_H = \mathrm{d}S - \frac{\mathrm{d}E + p\mathrm{d}V}{T} = \frac{T\mathrm{d}S - \mathrm{d}E - p\mathrm{d}V}{T}.$$

Так как $\mathrm{d}G = \mathrm{d}E + p\mathrm{d}V - T\mathrm{d}S$ при постоянных T, p, то

$$\mathrm{d}S_H = -\frac{\mathrm{d}G}{T},$$

а скорость возникновения энтропии в необратимом процессе

$$\sigma = \left(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}\right)_H = -\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t}. \qquad (3.14\text{a})$$

Следовательно, скорость возникновения энтропии в естественном процессе при постоянных температуре и давлении пропорцио-

нальна скорости уменьшения свободной энергии. Это было впервые показано де Донде при рассмотрении химических реакций. Доводы, на которых основано это уравнение, одинаково законны и для более сложных необратимых процессов, в частности для изотермической диффузии.

Так как химический потенциал вещества *i*

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T,P,n_j} ,$$

где n_i – число молей вещества, *i*, то

$$\sigma = -\frac{1}{T}\sum_i \mu_i \frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} .$$

Полученное соотношение определяет скорость возникновения энтропии через скорость изменения состава при необратимом процессе.

Рассмотрим одномерный случай диффузии компонента *i* вдоль оси *x* через элемент поперечного сечения *A*, нормального к этой оси. Обозначим через J_i поток компонента *i* в единицу времени на единицу поперечного сечения:

$$J_i = \frac{1}{A}\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} .$$

Рассмотрим малый элемент системы объемом $A\mathrm{d}x$ содержащийся между плоскостями *x* и *x*+*dx* и обозначим химический потенциал вещества *i* в этих плоскостях через μ_i и $\mu_i + \frac{\partial \mu_i}{\partial x}\mathrm{d}x$ соответственно. Тогда перенос n_i молей этого вещества между плоскостями будет увеличивать свободную энергию системы на величину

$$n_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} dx .$$

Таким образом, скорость возрастания свободной энергии системы, возникающая благодаря переносу вещества *i* между двумя плоскостями (и не учитывающая в любом месте этой системы какие-либо другие процессы), получается из двух последних выражений в виде

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t} = J_i A \frac{\mathrm{d}\mu_i}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x .$$

Применяя уравнение (3.10) и суммируя по всем переносимым веществам, получим для скорости возникновения энтропии в элементе объема благодаря процессу переноса

$$\sigma = -\frac{1}{T}\sum_i J_i A \frac{\partial \mu_i}{\partial x} dx$$

или на единицу объема элемента

$$\sigma = -\frac{1}{T}\sum_i J_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x}.$$

В более общем случае для трехмерного пространства это выражение имеет вид

$$\sigma = -\frac{1}{T}\sum_i J_i \mathrm{grad}\mu_i \ . \qquad (3.14б)$$

Поскольку из (3.4) возникновение энтропии представляется как сумма произведений потоков и сил, то

$$\boldsymbol{X}_i = -\mathrm{grad}\mu_i \ . \qquad (3.15)$$

т.е. термодинамическая сила диффузии пропорциональна градиенту химического потенциала, или

$$J_i = -\sum_{k=1}^{n} L_{ik} \mathrm{grad}\mu_k \ . \qquad (3.16)$$

Согласно классическому закону Фика выражение (3.8) определяет скорость диффузии, пропорциональной градиенту концентрации, причем коэффициентом пропорциональности является коэффициент диффузии. Известно, однако, что эта величина никоим образом не является постоянной. В связи с этим представляет значительный интерес, что Хартли из совершенно других соображений получил видоизмененный закон Фика, выраженный через градиент химического потенциала, и установил высокую степень постоянства (по отношению к изменению состава) коэффициента диффузии, определенного таким образом. Следует также отметить, что первые указания о том, что фактической силой, действующей на диффундирующий атом или ион в бинарном растворе, является отрицательный *градиент химического потенциала*, были сделаны Эйнштейном при рассмотрении идеальных растворов.

3.4.2. Макроскопическое описание явления диффузии

Кинетику диффузионных процессов изучают, рассматривая твердое тело как сплошную среду, т.е. пренебрегая его атомной структурой. Основным уравнением, описывающим поведение этой среды, является *гидродинамическое уравнение непрерывности*:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \mathrm{div}\boldsymbol{J} = 0\,, \tag{3.17}$$

где C – концентрация и $\boldsymbol{J}$ – поток вещества.

Основные дифференциальные уравнения диффузии были предложены А. Фиком на основании обобщения уравнений теплопроводности. Последующее развитие физики твердого тела не внесло изменений в сформулированные им законы.

Феноменологические уравнения диффузии. В процессе отжига неоднородного однофазного сплава возникает поток вещества, стремящийся уменьшить градиент концентрации. В случае, если градиент концентрации *i*-го компонента направлен по оси *x*, поток этого компонента через единичную площадь в единицу времени вдоль оси *x*

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}, \tag{3.18}$$

где D_i – коэффициент диффузии *i*-го компонента (далее индекс *i* опускается).

Это уравнение называют *первым законом Фика*. Для трехмерной задачи первое уравнение Фика имеет вид:

$$\boldsymbol{J} = -D\nabla C\,. \tag{3.19}$$

Размерность потока в этом уравнении зависит от размерности концентрации. Размерность коэффициента диффузии [D] = м^2/с. Однако в большинстве монографий и справочников приводится [D] = = см^2/с.

Совместное использование уравнений (3.17) и (3.18) дает *второе уравнение Фика,* описывающее изменение концентрации диффундирующего вещества в пространстве и во времени:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right). \tag{3.20}$$

Решение второго уравнения диффузии для частных случаев. Стационарные решения. Второе уравнение диффузии представляет собой дифференциальное уравнение в частных производных. Для его решения необходимо сформулировать начальные и граничные условия, которым должна удовлетворять концентрация диффундирующего вещества. Для трехмерной задачи уравнение (3.16) принимает вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C\,, \tag{3.21}$$

где ∇^2 = divgrad – оператор Лапласа.

В стационарном состоянии $\partial C/\partial t = 0$ и необходимо решить уравнение $D\nabla^2 C = 0$. В простейшем случае для одномерной задачи уравнение имеет вид:

$$\left.\begin{array}{l} \text{прямоугольные координаты} - \; D(\partial^2 C/\partial x^2) = 0\,; \\ \text{цилиндрические координаты} - \; D\left(\dfrac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial C}{\partial r}\right) = 0\,; \\ \text{сферические координаты} - \; D\left(\dfrac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \dfrac{2}{r}\dfrac{\partial C}{\partial r}\right) = 0\,. \end{array}\right\} \tag{3.22}$$

Нестационарные решения для бесконечно тонкого слоя диффундирующего вещества. Если величина D не зависит от координат, то уравнение (3.20) принимает вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\,. \tag{3.23}$$

В случае, когда некоторое количество α диффундирующего вещества (диффузанта) нанесено в виде бесконечно тонкого слоя h на торцевую поверхность образца, после чего система подвергается диффузионному отжигу в течение времени t, решение уравнения (3.23), получаемое с помощью метода разделения переменных, имеет вид:

$$C(x,t) = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \tag{3.24}$$

где x – расстояние по нормали к исходному слою; $\alpha = C_0 h$ (C_0 – начальная концентрация диффузанта на поверхности). При этом

предполагается, что начальное распределение диффузанта можно представить δ-функцией и в любой сколь угодно малый промежуток времени все диффундирующее вещество способно полностью раствориться в объеме. Полное количество растворенного вещества можно определить по формуле

$$\alpha = \int_{-\infty}^{\infty} C(x,t)\mathrm{d}x .$$

Если после диффузионного отжига образец секционировать на тонкие слои, параллельные исходной поверхности, то после измерения концентрации диффузанта в каждом слое, отвечающем некоторому значению x, можно построить график зависимости $\ln C$ от x^2. Из уравнения (3.20) следует, что это – прямая линия, тангенс угла наклона которой равен $(4Dt)^{-1}$, откуда, зная t, можно определить D.

В этом методе определения D, как правило, в качестве диффузанта используют радиоактивные изотопы, значительно повышающие чувствительность определения концентрации. Кроме того, только с помощью этого метода «*меченых атомов*» можно определять коэффициенты самодиффузии в чистых металлах и диффузии компонентов в сплавах (далее в тексте коэффициенты диффузии «меченых атомов» будут обозначаться D^*).

Основной вариант метода снятия слоев с использованием измерения интегральной радиоактивности оставшейся части образца развит в нашей стране. В этом методе, предложенном П. Л. Грузиным, интегральная радиоактивность $J(x_n,t)$ остатка на глубине x_n выражается как

$$J(x_n,t) = \int_{x_n}^{\infty} i(x,t)\exp\left[-\mu(x-x_n)\right]\mathrm{d}x, \qquad (3.25)$$

где $i(x,t)$ – удельная радиоактивность снятого слоя, пропорциональная концентрации диффузанта $C(x,t)$; μ – коэффициент поглощения излучения в веществе.

После преобразований из (3.25) получается

$$i(x_n,t) = \mu J_n - \frac{\partial J_n}{\partial x_n} = \frac{\mathrm{const}}{\sqrt{\pi Dt}}\exp\left(-\frac{x^2}{4D^*t}\right). \qquad (3.26)$$

С учетом используемого излучения формула упрощается, и D^* может быть определен вышеуказанным способом.

Верхний предел измеряемых коэффициентов диффузии соответствует величинам D^* под точкой плавления и составляет $(10^{-8} \div 10^{-6})$ см^2/с. Если полагать, что различия в концентрациях при точном определении угла наклона прямой $\ln i(x,t)$ от x^2 должны составлять не менее одного порядка, то нижний предел измеряемого коэффициента диффузии может быть оценен из соотношения $x^2 / 4D^*t \cong 2{,}3$ или $x \cong 3\sqrt{D^*t}$.

Если считать, что минимальные толщины слоев при секционировании образца, доступные современным методам и имеющие физический смысл, достигают более микрона, а времена лабораторных отжигов для не очень короткоживущих радиоактивных изотопов могут достигать нескольких тысяч часов, то нижний предел коэффициента самодиффузии

$$D^* \cong \frac{x^2}{9t} \cong \frac{10^{-10}\,\text{см}^2}{10^4 \cdot 3600\,\text{с}} \approx 10^{-18}\,\text{см}^2/\text{с}.$$

Решение для полубесконечных твердых тел. Исходное распределение концентрации создается контактом двух веществ (полубесконечных тел). Граничные условия (рис 3.74) имеют вид: $C(x,0) = 0$ при $x < 0$ и $C(x,0) = C_0$ при $x > 0$.

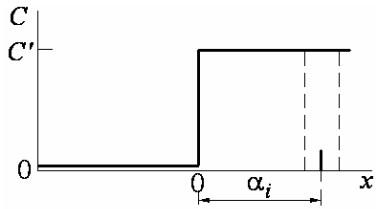


Рис. 3.74. Начальное распределение концентраций для случая полубесконечных твердых тел

Представим себе, что область $x > 0$ содержит n участков толщиной $\Delta\alpha$. Каждый участок вначале содержит $C_0\Delta\alpha$ растворенного вещества, и если бы соседние участки были свободны, то распределение концентрации после диффузионного отжига имело вид (3.24). Действительное решение представляет собой суперпозицию

распределений для каждого из участков. Если α_i – расстояние от $x = 0$ до центра *i*-го участка (рис. 3.75), то концентрация в точке x в момент времени t описывается уравнением

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \sum_{i=1}^{n} \Delta\alpha_i \exp\left[-\frac{(x-\alpha_i)^2}{4Dt} \right]. \qquad (3.27)$$

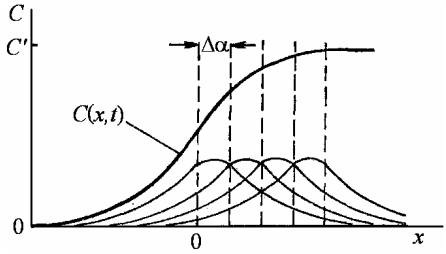


Рис. 3.75. Сумма экспонент, соответствующая решению для случая полубесконечных твердых тел

На рис. 3.75 показано, как сумма экспонент образует истинное распределение. В пределе при $n \to \infty$ $\Delta\alpha \to 0$ и сумма в уравнении (3.15) переходит в интеграл:

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{(x-\alpha)^2}{4Dt} \right] \mathrm{d}\alpha. \qquad (3.28)$$

Полагая $\dfrac{x-\alpha}{2\sqrt{Dt}} = \eta$, получим

$$\frac{C_0}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-\eta^2)\mathrm{d}\eta. \qquad (3.29)$$

Поскольку функция, $\mathrm{erf}(z) = \dfrac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\eta^2)\mathrm{d}\eta$, называемая функцией ошибок или *интегралом Гаусса*, табулирована, ее можно использовать для преобразования решения

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2}\left[1 - \mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \qquad (3.30)$$

вид которого праведен на рис. 3.75.

Каждое значение C/C_0 в этом решении связано с определенным значением $z = x/2\sqrt{Dt}$. Плоскость с любой постоянной кон-

центрацией (кроме $C = C_0 / 2$) удаляется от плоскости $x = 0$ со скоростью, пропорциональной $\sqrt{Dt}$. Плоскости $C = C_0 / 2$ соответствует $z = 0,$ и она неподвижна.

Предположение о постоянстве D налагает ограничения на возможность использования решения этого типа для точного определения D. Решение с функцией ошибок применяют чаще всего в том случае, когда надо оценить количество вещества, находящегося в системе, для которой известно, что D изменяется вдоль диффузионной зоны (например, задача науглероживания или обезуглероживания стали). При этом для D получаются средние значения. В системе переменного химического состава, какой представляется диффузионная зона, D также обычно зависит от состава и для его определения необходимо применять *метод Больцмана–Матано*.

Решение Больцмана-Матано для коэффициента взаимной диффузии. Характерной особенностью *взаимной диффузии* является зависимость ее коэффициента $\widetilde{D}$ от состава, т.е. от концентрации одного из компонентов бинарной системы. Это резко усложняет определение $\widetilde{D}(C)$ из экспериментально получаемого концентрационного профиля (концентрационной кривой) в диффузионной зоне. Такое нахождение фактически есть обратная задача решения уравнения диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\widetilde{D} \frac{\partial C}{\partial x} \right) \qquad (3.31)$$

при начальных условиях (t = 0): $C = C'$ при $x < 0$, $C = C''$ при $x > 0$ ($x = 0$ – начало координат принято в точке контакта исходной диффузионной пары); при граничных условиях: $C = C'$ при $x = -\infty$, $C = C''$ при $x = +\infty$.

Аналитическое решение для $C(x, t)$ при указанных начальных и граничных условиях известно. Однако для решения обратной задачи оно мало что дает, так как $\widetilde{D}(C)$ входит в это выражение под знаком интеграла.

Обратную задачу общепринято решать методом Больцмана–Матано. Используется подстановка Больцмана $\lambda = x / \sqrt{t}$. Тогда

уравнение диффузии в частных производных преобразуется в обыкновенное дифференциальное уравнение:

$$-\frac{\lambda}{2}\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}\lambda}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}\left(\widetilde{D}\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}\lambda}\right). \tag{3.32}$$

Из этого уравнения Матано формально получил соотношение $\mathrm{d}\left(\widetilde{D}\dfrac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}\lambda}\right)=-\dfrac{\lambda}{2}\mathrm{d}C,$ интегрирование которого от C' до C с учетом граничного условия $\left(\dfrac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}\lambda}\right)_{C'}=0$ дает уравнение

$$\widetilde{D}(C)\left(\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}\lambda}\right)_{C}=-\frac{1}{2}\int_{C'}^{C}\lambda\mathrm{d}C. \tag{3.33}$$

Аналогичное равноправное решение можно получить интегрированием от C'' до C, т.е.

$$\widetilde{D}(C)\left(\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}\lambda}\right)_{C}=-\frac{1}{2}\int_{C''}^{C}\lambda\mathrm{d}C. \tag{3.34}$$

Значит, должно выполняться дополнительное условие

$$\int_{C'}^{C}\lambda\mathrm{d}C=\int_{C''}^{C}\lambda\mathrm{d}C \quad \text{или} \quad \int_{C'}^{C''}\lambda\mathrm{d}C. \tag{3.35}$$

Это условие выполняется только при специальном выборе начала отсчета по координатной оси λ. В исходной же системе координат эта точка на оси обозначается через λ_M, и из уравнения (3.35) получаем для ее определения уравнение:

$$\int_{C'}^{C''}(\lambda-\lambda_M)\mathrm{d}C=0,$$

откуда

$$\lambda_M=\frac{1}{C''-C'}\int_{C'}^{C''}\lambda\mathrm{d}C, \tag{3.36}$$

и

$$\widetilde{D}(C)=\frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}C}\right)_{C}\int_{C'}^{C}(\lambda-\lambda_M)\mathrm{d}C \tag{3.37}$$

или, возвращаясь к исходным переменным, имеем

$$\widetilde{D}(C) = \frac{1}{2t}\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}C}\right)_C \int_{C'}^{C} (x_M - x)\mathrm{d}C\,. \qquad (3.38)$$

Поскольку опыт дает $C(x)$ при заданном времени отжига в виде экспериментальной кривой, то аналитическая аппроксимация $C(x)$ всегда будет приближенной, и Матано предложил вычислять $\widetilde{D}(C)$ графически. Производную определяют по наклону кривой в точке C, координату x_M находят графически следующим образом (рис 3.76): площадь под кривой $C(x)$ левее искомой координаты x_M должна быть равна площади над кривой $C(x)$ – правее. После нахождения x_M графически вычисляется интеграл от C' до C. Наиболее трудоемкая операция – это, конечно, определение производной с достаточной точностью.

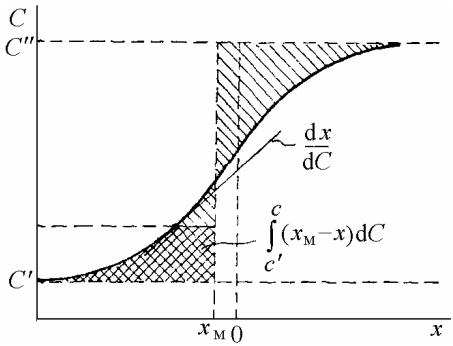


Рис. 3.76. Концентрационная кривая, используемая при расчете коэффициента взаимной диффузии по методу Больцмана–Матано

Диффузия в однокомпонентных и бинарных системах. При рассмотрении уравнения диффузии (3.16) следует отметить, что члены L_{ii} соответствуют обычным коэффициентам диффузии, а недиагональные члены $L_{ik}(i \neq k)$ вводятся для учета возможных связей между различными диффузионными потоками и подчиняются соотношениям взаимности Онзагера (3.10). Их значение зависит от выбора плоскости, относительно которой измеряется J_i. Если измерение проводится относительно плоскости, через которую поток атомов всех имеющихся веществ равен нулю, и если механизм диффузии вакансионный, то, следовательно:

$$\sum_{i=1}^{n} J_i = 0. \tag{3.39}$$

Так как каждому атому, перемещающемуся из одной плоскости решетки в другую, соответствует вакансия, движущаяся во встречном направлении, выражение (3.39) справедливо для плоскости, фиксированной относительно решетки, как и требуется для сопоставления J_i данного выражением (3.39), с формулами типа (3.16).

Вместе с соотношениями Онзагера выражение (3.39) позволяет уменьшить число независимых коэффициентов L_{ik}. При подстановке уравнений типа (3.9) в (3.39), как следствие, получим

$$\sum_{i=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} L_{ik}x_k = 0 \begin{cases} \sum_{k=1}^{n} L_{ik} = 0 \ (i = 1, 2, ...n), \\ \sum_{i=1}^{n} L_{ik} = 0 \ (k = 1, 2, ...n). \end{cases} \tag{3.40}$$

Формулы (3.40) образуют $2n$ соотношений. Однако не все из них оказываются независимыми, потому что из обеих групп следует

$$\sum_{i,k=1}^{n} L_{ik} = 0.$$

С помощью одной из групп формул (3.36) можно исключить коэффициенты L_{in} $(i = 1, 2, ... n)$ из выражения (3.9). Это дает (n–1) независимых соотношений:

$$J_i \sum L_{ik}(x_k - x_n) \quad (i = 1, 2, \ldots, n - 1). \tag{3.41}$$

Теперь исключим коэффициенты L_{nk} $(k = 1, 2, ... n)$ из уравнения (3.9) с помощью нижней группы выражений (3.40). Тогда получим

$$J_n = -\sum_{i-1}^{n-1} J_i. \tag{3.42}$$

Это выражение показывает, что потоки не являются независимыми (3.35). После исключения $(2n-1)$ коэффициентов L_{in} и L_{ni} остаются $n^2 - (2n-1) = (n-1)^2$ коэффициентов выражения (3.41). На них соотношения (3.40) не накладывают никаких ограничений. В сочетании с выражением для скорости роста энтропии для n-компонентной системы имеется система из $(2n - 1)$ соотношений,

из них $\frac{1}{2}(n-1)(n-2)$ независимых соотношений Онзангера, так что $\frac{1}{2}n(n-1)$ коэффициентов оказываются независимыми.

Наиболее простым примером является диффузия в чистом металле (самодиффузия). С учетом потока атомов и потока вакансий это двухкомпонентная система:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}x_1 + L_{12}x_2, \\ J_2 &= L_{21}x_1 + L_{22}x_2, \end{aligned} \tag{3.43}$$

где J_1 – поток атомов; J_2 – поток вакансий; $J_1 = -J_2$. Из выражений (3.40) имеем

$$L_{11} + L_{12} = 0, L_{21} + L_{22} = 0,$$
$$L_{11} + L_{21} = 0, L_{12} + L_{22} = 0,$$

так что из (3.41) и (3.42) получаем:

$$J_1 = -J_2 = L_{11}(X_1 - X_2) = -L_{12}(X_1 - X_2),$$

т.е. имеем один независимый коэффициент. Соотношения Онзагера очевидно, не имеют места, так как явление одиночное и эффекта наложения нет, а

$$\sigma = T^{-1}(J_1X_1 + J_2X_2) = T^{-1}J_1(X_1 - X_2).$$

В системе, содержащей атомы двух сортов, при постоянной температуре возникают три потока: J_1 и J_2 – атомов сорта 1 и 2 и J_3 – вакансий.

В соответствии с соотношением (3.9) имеем:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{13}X_3, \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{23}X_3, \\ J_3 &= L_{31}X_1 + L_{32}X_2 + L_{33}X_3. \end{aligned} \tag{3.44а}$$

Из (3.41) и (3.10):

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}(X_1 - X_3) + L_{12}(X_2 - X_3), \\ J_2 &= L_{21}(X_1 - X_3) + L_{22}(X_2 - X_3), \\ J_3 &= -(J_1 + J_2). \end{aligned} \tag{3.44б}$$

В соответствии с вышесказанным это дает три независимых коэффициента и одно соотношение Онзагера $L_{12} = L_{21}$, При большем числе компонентов возрастает и число соотношений Онзагера.

3.4.3. Атомная теория диффузии в металлах

Существуют два основных метода развития теории диффузии:

1) *континуальный*, рассматривающий диффундирующее вещество (диффузант) и вещество, в котором протекает диффузия (матрица), как непрерывную среду;

2) *атомистический*, в явном виде учитывающий то, что диффузант и матрица состоят из атомов.

Из континуального описания вытекают многие полезные соотношения, такие, как общие термодинамические выражения, связывающие диффузионные потоки и термодинамические движущие силы. Возможности такого простого подхода ограничены, так как он не учитывает движение атомов и кристаллическую структуру матрицы.

В настоящем разделе обсуждается атомистический подход к проблеме диффузии. В этом подходе можно установить соотношения, связывающие макроскопические величины (такие, как диффузионные потоки) и атомные характеристики (например, частоты скачков атомов). Атомистический подход позволяет связать через атомные параметры различные макроскопические величины, что также невозможно при континуальном рассмотрении.

Механизмы диффузии в металлических кристаллах. Атомная теория диффузии, прежде всего, должна ответить на вопрос: каким образом данный (меченый) атом перемещается из одного места в другое? Из теории теплоемкости известно, что атомы в кристалле колеблются около положений равновесия. При повышении температуры эти колебания становятся настолько сильными, что атом может изменять свое положение. Такие элементарные скачки атомов вызывают диффузию в твердых телах.

В случае металлов механизмы диффузии можно описать на основании простейших представлений, учитывая, что упорядоченная кристаллическая структура ограничивает число возможных пере-

мещений атома. Основное предположение, которое делается при описании диффузии, следующее: каждый диффундирующий атом совершает ряд скачков между равновесным положением в решетке.

В зависимости от типа элементарного скачка можно представить себе основные *механизмы диффузии,* включая: *обменные механизмы* путем прямого обмена атомов местами и кольцевой; *межузельные механизмы* прямого перемещения атомов по междоузлиям, непрямого перемещения межузельной конфигурации и краудионный; *вакансионные механизмы*, включая простой вакансионный, дивакансионный и релаксационный; механизмы, включающие *протяженные дефекты*.

Здесь рассматриваются первые три типа механизмов (рис. 3.77), относящиеся к объемной диффузии в областях, характеризуемых правильной кристаллической структурой.

Обменные механизмы. При диффузии по механизму прямого обмена (рис.3.77, *а*) два атома меняются своими местами.

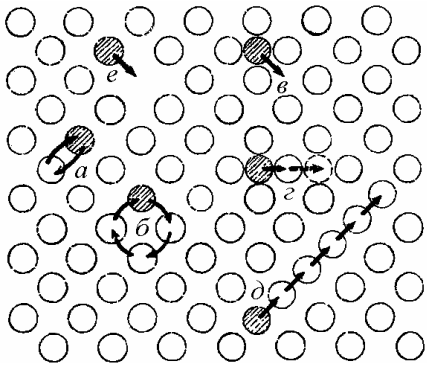


Рис. 3.77. Механизмы диффузии в кристаллах: *а* – прямого обмена местами; *б* – кольцевой; *в* – прямой междоузельный; *г* – непрямого перемещения междоузельной конфигурации; *д* – краудионный; *е* – вакансионный

Этот механизм для плотноупакованных структур маловероятен, так как связан с появлением больших искажений решетки. При кольцевом механизме N атомов одновременно меняются местами (рис. 3.77, *б*); при этом искажения значительно меньше, чем при прямом обмене. Однако данный механизм тоже маловероятен, поскольку требует коллективного движения атомов. Единственным путем его реализации является циклический из шести перескоков механизм обмена атомов с вакансиями в бинарных упорядоченных сплавах.

Межузельные механизмы. Если в кристалле имеются несовершенства типа межузельных атомов («собственных» или примесных), то могут действовать механизмы энергетически более выгодные. В случае прямого межузельного механизма атомы перемещаются непосредственно из одного междоузлия в другое (рис. 3.77, *в*). Реализация этого механизма наиболее вероятна в случае диффузии малых примесных атомов (водород, азот, углерод и т.п.) в металлах.

Протекание диффузии по механизму непрямого перемещения межузельной конфигурации более вероятно, когда межузельный атом близок по величине к атомам решетки. Тогда межузельный атом перемещается в направлении к нормальному узлу решетки, а атом, первоначально находившийся в этом узле, выталкивается в соседнее междоузлие (рис. 3.77, *г*). При совместном движении двух атомов перемещается межузельная конфигурация, т.е. область, содержащая дополнительный атом. Наиболее общим типом движения межузельной конфигурации является *коллинеарное* перемещение, когда оба атома смещаются вдоль одного направления. Однако могут иметь место и неколлинеарные скачки, при которых атомы движутся под углом друг к другу. Описанная ситуация наиболее вероятна для материалов, находящихся в неравновесном состоянии (например, при облучении), когда образуются пары Френкеля, т.е. равное количество вакансий и внедренных атомов, которые могут давать одновременные вклады в диффузию.

Обычно в металлах внедренный атом не находится в центре положения внедрения, а образует гантельную межузельную конфигурацию. В этом случае два межузельных атома занимают положения, симметричные относительно узла. Обычно в случае «собственных» межузельных атомов «расщепление» конфигурации происходит вдоль направления $\langle 100 \rangle$ в ГЦК и $\langle 110 \rangle$ в ОЦК решетках.

Третьим типом межузельной конфигурации является *краудион* (рис. 3.77, *д*), возникающий чаще всего при низких температурах в условиях облучения. В краудионе избыточный атом находится в плотноупакованном ряду атомов. Каждый атом этого ряда смещен на некоторое расстояние от равновесного положения в решетке. Краудионная конфигурация может перемещаться вдоль этого ряда.

При более высоких температурах краудион превращается в *расщепленную гантельную конфигурацию.*

Вакансионные механизмы. В большинстве случаев диффузии в однокомпонентных кристаллах и в системах замещения наиболее вероятен вакансионных механизм. В состоянии теплового равновесия при любой температуре кристалл содержит определенное число вакантных узлов, достигающее 10^{-3}–10^{-4} вблизи точки плавления. Эти вакансии открывают путь для наиболее легкого осуществление диффузии. Элементарным атомным скачком при этом служит перескок атома в ближайшую соседнюю вакансию (*NN* скачок от английского «nearest-neighbour», рис. 3.77, *е*). Кроме того, разновидностью этого скачка является перескок в следующую за соседней вакансию (*NNN* скачок от английского «next-nearest-neighbour»).

Атом мигрирует по кристаллу в результате ряда обменов местами с различными вакансиями. Кроме моновакансий, существуют скопления вакансий (см. п. 2.1): дивакансии, тривакансии и т.д., которые также могут вносить вклад в диффузию. Вклад дивакансий может быть заметным особенно при высоких температурах и в случаях, когда величина энергии связи позволяет вакансиям объединяться в пары. Диффузия посредством тривакансий встречается еще реже. В разбавленных сплавах растворенный атом и вакансия также часто энергетически связаны. Образующиеся в результате пары (комплексы) «растворенный атом + вакансия» также могут давать вклад в диффузионные процессы.

Разновидностью вакансионного механизма является также *релаксационный механизм*. Основа этого механизма в том, что большая релаксация решетки вокруг вакансии приводит к исчезновению правильной структуры в этой области и к возникновению механизмов диффузии в результате нерегулярных смещений, аналогичных диффузии атомов в жидкости. В настоящее время этот механизм почти не рассматривается.

Связь параметров диффузии с характеристиками дефектов кристаллического строения. При любом механизме, реализация которого связана с наличием точечных дефектов, скорость диффузии пропорциональна их концентрации. В условиях термического

равновесия вероятность *n,* нахождения дефекта в некотором месте пропорциональна множителю Больцмана:

$$n = \exp\left(-\frac{G_f}{\mathrm{k}T}\right), \tag{3.45}$$

где $G_f = H_f - TS_f$ свободная энергия Гиббса, необходимая для образования дефекта (H_f и S_f – энтальпия и энтропия образования дефекта). Отсюда

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{E_f}{\mathrm{k}T}\right), \tag{3.46}$$

где $n_0 = \exp\left(\frac{S_f}{\mathrm{k}}\right)$ – расчетное значение n при бесконечно высокой температуре и $E_f = H_f -$ экспериментально измеряемая энергия образования дефекта.

При нахождении дефекта в определенном месте требуется энергия для того, чтобы атом совершил скачок из одного положения в другое. Поскольку область между указанными положениями не столь выгодна, как исходная и конечная точки скачка, то атом в этой области должен иметь большую энергию. Если представить зависимость потенциальной энергии от положения атома графически (рис. 3.78), то минимумы на кривой будут соответствовать равновесным положениям атома в узлах или междоузлиях; область с максимальной энергией называется *седловой* точкой.

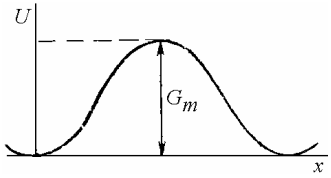


Рис. 3.78. Форма энергетического барьера при диффузионном скачке

Разность свободных энергий Гиббса кристалла при расположении атома в седловой точке и равновесной позиции обозначим G_m (рис. 3.78)

В соответствии с теорией скоростей реакций частота w, с которой атом и, например, соседняя вакансия (при вакансионном механизме диффузии) обмениваются местами, дается выражением

$$w = w_0' \exp\left(-\frac{G_m}{\mathrm{k}T}\right), \tag{3.47}$$

где w_0' – константа, а $G_m = H_m - TS_m$ (H_m и S_m – энтальпия и энтропия миграции дефекта). Таким образом,

$$w = w_0 \exp\left(-\frac{E_m}{\mathrm{k}T}\right), \tag{3.48}$$

где $w_0 = w_0' \exp\left(\frac{S_m}{kT}\right)$, $E_m = H_m -$ экспериментально измеряемая энергия миграции дефекта. Аналогичное соотношение можно записать и для механизма непрямого перемещения межузельной конфигурации, причем величина w в общем случае равна частоте скачка атома при условии, что имеется необходимый для такого механизма дефект.

Для обоих вышеуказанных механизмов частота скачков атома в данное соседнее положение

$$\Gamma = wn\,. \tag{3.49}$$

Если имеется z соседних положений, в каждое из которых атом может перескочить с частотой Γ, то общая частота скачков атома

$$\nu = \Gamma z \text{ или } \nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{Q^*}{\mathrm{k}T}\right), \tag{3.50}$$

где $\nu_0 = w_0 n_0 z$; $Q^* = E_f + E_m$ – *энергия активации диффузии* (меченого атома).

Подобное соотношение справедливо и для самодиффузии по междоузлиям. В этом случае, однако, величина n равна доле времени нахождения данного атома в междоузлии. При диффузии примесей, атомы которых достаточно малы и всегда находятся в междоузлиях, значение n равно единице. Для таких атомов $E_f = 0$. В условиях обмена атомов местами по кольцевому механизму не требуется дефектов. Поэтому $\Gamma = w$ и $E_f = 0$.

Структурные дефекты и ускорение диффузии. Диффузия является структурно чувствительным процессом. Механизм и скорость диффузии определяются дефектами кристаллического строения. Скорость перемещения атомов в кристалле существенно зависит от степени отклонения их расположения от идеального поряд-

ка. В этом смысле наличие точечных дефектов, определяющее нарушения однотипности узлов кристаллической решетки, играет главную роль в диффузионных процессах. Наряду с точечными дефектами в кристалле имеются дефекты более высокой мерности – дислокации, границы зерен, поверхности и др. Расположение атомов в них также отличается от идеально упорядоченного. Экспериментально установлено, что *дефекты решетки, создавая области разупорядоченного расположения атомов, ускоряют диффузию.* В связи с этим дефектные области кристаллов называются путями ускоренной диффузии.

Влияние неравновесных дефектов на диффузионные процессы. Термодинамически равновесная концентрация вакансий в кристалле соответствует минимальной свободной энергии кристалла. Неравновесные вакансии так же, как и дефекты другого типа, повышают свободную энергию кристалла. Они получаются в результате закалки, пластической деформации, фазовых превращений, облучения. Неравновесные дефекты стремятся уйти из кристалла, однако для осуществления этого процесса с заметной скоростью необходимы достаточные движущие силы и подвижность дефектов. То, что вакансии могут появляться и исчезать, означает, что для них не выполняется закон сохранения. Эта важная особенность вакансий позволяет определять их энергию миграции E_m^v.

Поскольку концентрация вакансий C_v непосредственно входит в выражение для коэффициента самодиффузии $D^* = C_v D_v$, где D_v – подвижность вакансий, определяемая выражением (3.48), то *пересыщение решетки вакансиями ускоряет диффузию при вакансионном механизме.* Исчезновение избыточных вакансий можно описать кинетическим уравнением первого порядка:

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = \tau_v^{-1}(C_v^0 - C_v), \qquad (3.51)$$

где C_v^0 – равновесная концентрация вакансий; τ_v – время релаксации неравновесных вакансий, определяемое средним расстоянием $\langle L \rangle$ до стока и эффективностью стока A: $\tau_v = A\langle L^2 \rangle / D_v$, где D_v –

коэффициент диффузии вакансий: $D_v = D_0^v \exp(-E_m^v / kT)$. Измеряя τ_v при разных температурах можно определить E_m^v.Оценки времени релаксации с помощью этого выражения показывают, что если стоки дислокационного типа являются недостаточно эффективными, или стоками являются поверхность или границы зерен, *избыточные вакансии оказывают заметное влияние на коэффициент диффузии.* Конкретную величину ускорения диффузионного процесса необходимо оценивать в связи с условиями получения неравновесных дефектов.

Диффузия по дислокациям. Ускорение диффузии по дислокациям экспериментально наблюдалось при изучении диффузионных процессов в результате превращений и под влиянием пластической деформации. Большинство фазовых превращений, связанных с изменением типа кристаллической решетки, и воздействие пластической деформации сопровождаются образованием повышенной плотности дислокаций, на несколько порядков превышающей значения, характерные для хорошо отожженного монокристалла. Одновременно создаются и избыточные вакансии, однако время их релаксации при высокой плотности дислокаций очень мало, и основную роль в ускорении диффузии играют дислокации.

Установлено, что коэффициент самодиффузии вдоль дислокаций на несколько порядков выше, чем в решетке; энергия активации диффузии по дислокациям $Q_d \approx (0{,}4 \div 0{,}7)Q^*$; относительный вклад диффузии по дислокациям тем больше, чем ниже температура.

При описании диффузии вдоль дислокаций обычно используется модель, согласно которой дислокация представляется в виде узкой трубки диаметром в несколько векторов Бюргерса, обладающей повышенной диффузионной проницаемостью по сравнению с кристаллической решеткой. Предполагается, что механизм ускоренной диффузии может быть вакансионным. В ряде случаев для металлов с высокой энергией дефектов упаковки предполагается возможность реализации межузельного механизма.

Принципиальная трудность в изучении диффузии по дислокациям заключается в том, что измеряется не поток вещества вдоль дислокационной трубки, а суммарный диффузионный поток в ве-

ществе, содержащем такие трубки. Возникает задача разделения потоков. В этом случае при анализе результатов измерения применяются два подхода, в основе которых лежат представления о соотношении толщины диффузионной зоны вокруг дислокации l, образующейся вследствие «отсоса» диффундирующего вещества из дислокационной трубки в объем, и расстояния между одиночными дислокациями d.

Если ввести параметр $\lambda = (L/d)^2$, то можно рассмотреть два предельных случая, когда имеется перекрытие диффузионных зон ($\lambda >> 1$) и когда оно отсутствует ($\lambda << 1$). В первом случае (приближение Харта) *эффективный коэффициент диффузии*

$$D_{\text{эфф}} = D_d f + D_l (1 - f), \qquad (3.52)$$

где D_l – коэффициент диффузии по объему кристаллической, решетки; f – доля времени, которую атом проводит внутри дислокационной трубки $(f << 1)$, оцениваемая для самодиффузии как доля мест в соответствующих областях.

Во втором случае (приближение Смолуховского) рассматриваются два диффузионных потока – вдоль и перпендикулярно («отсос» в объем) дислокационной трубке диаметром $2a$ (рис. 3.79).

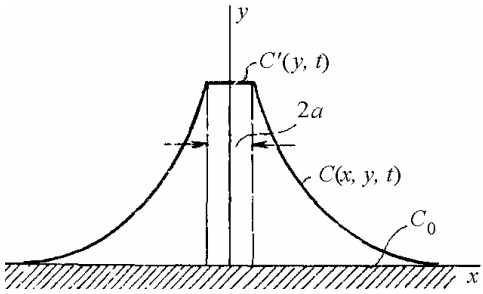


Рис. 3.79. Распределение концентрации диффузанта в модели зернограничной диффузии Фишера

Если $C(x, y, t)$ – концентрация в объеме, а $C'(y, t)$ – в дислокационной трубке, то соответствующие дифференциальные уравнения диффузии имеют вид:

$$\frac{\partial C(x,y,t)}{\partial t} = D_l \frac{\partial^2 C(x,y,t)}{\partial x^2}, \; |x| > a;$$

$$\frac{\partial C'(y,t)}{\partial t} = D_d \frac{\partial^2 C(y,t)}{\partial y^2} + \frac{D_l}{a} \frac{\partial C(x,y,t)}{\partial x}\bigg|_{x=a}, \quad |x| < a. \qquad (3.53)$$

Первый член второго уравнения описывает поток вдоль трубки, второй – боковой поток в объеме. Это приближение является аналогичным методу Фишера для граничной диффузии, решение системы (3.53) для которого приведено в следующем разделе.

Зернограничная диффузия. Многочисленные экспериментальные измерения показывают, что измельчение зерна приводит к ускорению диффузии. При этом линейная зависимость между $\ln D^*$ и $1/T$, если $T < (0{,}6 \div 0{,}7)T_{\text{пл}}$, нарушается (рис. 3.80).

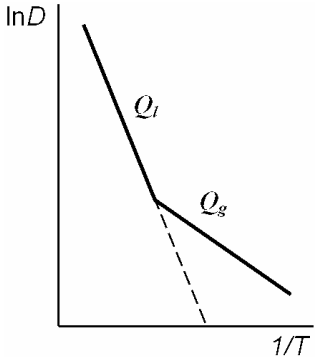


Рис. 3.80. Температурные зависимости коэффициентов объемной (Q_l) и зернограничной диффузии (Q_g)

Принято считать, что такое отклонение связано со вкладом зернограничной диффузии, при этом коэффициент граничной диффузии $D_g > D_l$, а $Q_g < Q_l$. Для разделения экспериментально наблюдаемых потоков по объему и по границе необходимо математические описание, правильно передающее физическое содержание процесса: опережающую диффузию по границе и дополнительный «отсос» диффундирующего вещества в объем. Такое описание, позволяющее рассчитать коэффициенты граничной диффузии D_g, было дано Фишером. *Модель Фишера* аналогична схеме на рис. 3.79 для диффузии по дислокационной трубке.

В этой модели граница представляется в виде однородной изотропной пластины шириной $2a$, расположенной перпендикулярно к поверхности между двумя полубесконечными зернами. Предполагается, что $D_g >> D_l$ и оба коэффициента не зависят от концентрации диффундирующего вещества; концентрация на поверхности C_0 постоянна. Пренебрегается вертикальной (по оси y) составляющей объемней диффузии и считается, что объемный поток направлен к пластине по оси x. Таким образом, диффундирующее

вещество не может попасть в объем, минуя границу. С учетом этих допущений дифференциальные уравнения баланса вещества и в объеме, и в границе имеют вид (3.53). С учетом замены D_d на D_g. Используя условие непрерывности концентрации на границе и граничные условия, соответствующие постоянным значениям концентраций в различных сечениях по x и y, можно провести численное интегрирование уравнений (3.53) и получить решения для $C(x, y, t)$ и $C(y, t)$:

$$C(x,y,t) = C_0 \exp\left[-(4D_l/\pi t)^{1/4} y/(2aD_g)^{1/2}\right] \operatorname{erf} C(x/2\sqrt{D_l t}),$$
$$C'(y,t) = C_0 \exp\left[-(4D_l/\pi t)^{1/4} y/(2aD_g)^{1/2}\right]. \quad (3.54)$$

Анализ решения показывает, что признаком граничной диффузии является линейная зависимость $\ln C$ от y, а не от y^2, как при объемной диффузии, и обратно пропорциональная $\sqrt[4]{t}$, а не $\sqrt{t}$. Тангенс угла наклона α прямой $\ln C$ от y равен

$$\operatorname{tg}\alpha = -(4D_l/\pi t)^{1/4}(2aD_g)^{-1/2}. \quad (3.55)$$

Следовательно, при наличии экспериментальных концентрационных кривых можно определить D_l по зависимости $\ln C$ от y^2 (3.20), а затем, найдя $\operatorname{tg}\alpha$ по прямой $\ln C$ от y, определить D_g

$$aD_g = (\operatorname{tg}^2\alpha)^{-1}(D_l/\pi t)^{1/2}. \quad (3.56)$$

Трудность использования полученного решения заключается в том, что оно позволяет определить только произведение aD_g. Относительно численного значения ширины границы a мнения исследователей расходятся (от 0,5 до 10^3 нм). Это связано с тем, что понятие «кристаллографической» ширины границы, т.е. области, в которой осуществляется переход от участка решетки с одной ориентировкой к участку с другой ориентировкой, дает ее размер в несколько межатомных расстояний, а рассмотрение «диффузионной» ширины границы или области, в которой наблюдается ускоренная диффузия, увеличивает ее размер до микрометров. Основные результаты исследования зернограничной диффузии в поликристаллах сводятся к следующему:

1) коэффициент *граничной диффузии* намного больше объемной. Отношение D_g / D_l колеблется в пределах $10^3 \div 10^5$ в зависимости от температуры;

2) энергия активация зернограничной диффузии заметно меньше энергии активации объемной. Отношение Q_g/Q_l колеблется в пределах 0,35÷0,7. Вопрос о механизме граничной диффузии остается наименее ясным. В большинстве работ предполагается возможность реализации вакансионного механизма с $Q_g \approx E_m^l$ в соответствии с трактовкой С. Д. Герцрикена, полагающего, что при высокой концентрации вакансий в протяженных структурных дефектах можно не учитывать значение E_f^v.

Поверхностная диффузия. Ускоренная диффузия вдоль внешней поверхности металлов непосредственно связана со структурой поверхности. Поверхность обычно состоит из террас, являющихся участками атомных плоскостей с малыми индексами и разделенных друг от друга ступеньками атомной высоты, вдоль которых имеются изломы. На поверхности кристалла, находящегося в равновесии с газовой фазой, имеются адсорбированные атомы (адатомы, а также адвакансии); они могут образовываться попарно в узлах террас, а также на ступеньках или изломах. Плотность адатомов определяется соотношением

$$n_a = n_0 \exp(-E_f^a / kT), \qquad (3.57)$$

где E_f^a – энергия образования адатома, т.е. энергия, необходимая для перевода атома из положения у основания ступеньки в положение адсорбции на атомно-гладком участке поверхности.

За время жизни τ_a в состоянии адсорбции на поверхности атом проходит путь $l_a \approx \sqrt{D_a \tau_a}$, где D_a – коэффициент диффузии адсорбированных атомов. Оценки показывают, что l_a значительно больше среднего расстояния между изломами и, следовательно, ступень с изломом можно рассматривать как непрерывный сток или источник адатомов.

Коэффициент *поверхностной диффузии* D_s так же, как и объемной выражается в виде произведения D_a на равновесную концентрацию перемещающихся дефектов (адатомов, адвакансий):

$$D_s = n_a D_a = n_0 P_a \nu_a \lambda_a^2 \exp\left[-(E_f^a + E_m^a)/\mathrm{k}T\right], \qquad (3.58)$$

где n_0 – концентрация источников дефектов (ступенек); P_a – число сортов скачков, которые может совершить дефект на поверхности; ν_a – частота скачков; λ_a – длина скачков; E_m^a – энергия миграции адатома, величину которой можно оценить, зная число ближайших соседей на поверхности определенной плоскости кристалла и энергию одной связи. Для плоскости (111), например поверхности ГЦК кристалла, $E_m^a \approx L_s/20$, где L_s – теплота сублимаций.

Таким образом, адатомы на поверхности очень подвижны. Образно говоря, они катятся по поверхности как шарики, смещаясь в элементарном акте на расстояние, во много раз превышающее межатомное. Такой способ передвижения получил название механизма «*перекати-поле*» («rolling stone»). По-видимому, этот механизм предпочтительнее вакансионного или межузельного.

При миграции примесных атомов вдоль поверхности кристалла перемещение по механизму «перекати-поле» может быть затруднено, если имеется большая энергия взаимодействия между атомом примеси и поверхностью (*теплота адсорбции*). В этом случае ускоренная диффузия адатомов идет по механизму *твердофазного растекания* примеси по поверхности до образования моноатомного слоя.

Поверхностная диффузия идет путем индивидуальных скачков только при очень низких температурах ($T < 0{,}15T_{\text{пл}}$). При более высоких температурах предлагаются более сложные механизмы, преимущественно коллективные, рассматриваемые в экспериментах по компьютерному моделированию.

Благодаря перемещению атомов изменяется рельеф поверхности. Движущая сила процесса в данном случае – стремление системы уменьшить поверхностную свободную энергию. Перенос происходит под влиянием градиента химического потенциала атомов, зависящего от поверхностного натяжения и кривизны поверхности. Если макроскопическая «негладкость» является единственным признаком, определяющим отклонение поверхности от термодинамического равновесия, диффузионный поток атомов приводит к сглаживанию рельефа. Однако если на поверхность выходит

межзеренная граница или дислокация, то термодинамически может быть более выгодным и усиление рельефа, в результате чего развиваются межзеренные канавки или дислокационные ямки термического травления.

Диффузия как процесс случайных блужданий. Атом может совершить ряд последовательных скачков в объеме кристалла по одному из механизмов, описанных выше. Если скачки осуществляются хаотично, без выделения какого-либо преимущественного направления, то атом совершает *случайные блуждания*. Диффузия в кристалле является примером упрощенного процесса случайных блужданий, поскольку правильное строение кристаллической решетки обусловливает возможность осуществления скачков атомов определенной длины и в некоторых дискретных направлениях.

Первый закон Фика и температурная зависимость коэффициентов диффузии. На основании теории случайных блужданий можно вычислить поток атомов между двумя соседними атомными плоскостями. Такой расчет непосредственно приводит к первому закону Фика и дает простое выражение для коэффициента диффузии через атомные характеристики.

Основные результаты теории наиболее просто получаются на примере диффузии в простой кубической решетке с градиентом вдоль оси x (направление [100]). Рассмотрим две соседние плоскости [100], перпендикулярные к оси x, и вычислим поток атомов между этими плоскостями (рис. 3.81).

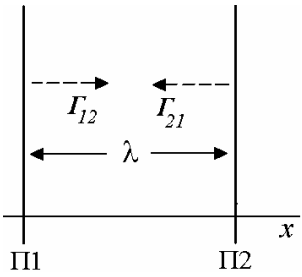


Рис. 3.81. Схема скачков из соседних плоскостей решетки, перпендикулярных к оси x

Первая плоскость (П1) содержит n_1 атомов диффундирующего вещества на единицу площади, вторая (П2) – n_2. Если Γ_{12} – частота скачков атомов из П1 в соседнее положение в П2, то число атомов, переходящих в единицу времени с единицы площади П1 на П2, равно $j_{12} = n_1\Gamma_{12}$. Аналогично поток $j_{21} = n_2\Gamma_{21}$, где Γ_{21} – частота скачков атомов, переходящих из П2 в П1. Между рассматриваемыми плоскостями результирующий поток атомов

$$J = j_{12} - j_{21} = n_1\Gamma_{12} - n_2\Gamma_{21} \ . \qquad (3.59)$$

В простейшем случае частоты скачков не зависят от их направления. Поэтому

$$J = (n_1 - n_2)\Gamma_0, \tag{3.60}$$

где $\Gamma_0 = \Gamma_{12} = \Gamma_{21}$.

Концентрации атомов в плоскостях n связаны с объемными концентрациями c соотношением $m = \lambda C$, где λ – расстояние между соседними плоскостями. Разность концентраций можно выразить через λ и градиент концентрации:

$$n_1 - n_2 = -\lambda \frac{\partial n}{\partial x} = -\lambda^2 \frac{\partial C}{\partial x}. \tag{3.61}$$

Объединяя (3.61) с выражением (3.60), получаем

$$J = -\lambda^2 \Gamma_0 \frac{\partial C}{\partial x}. \tag{3.62}$$

В кубической решетке скачки во все ближайшие соседние положения равновероятны. Поэтому полная частота скачков дается выражением:

$$\nu = \Gamma_0 z, \tag{3.63}$$

где z – число ближайших соседних позиций для данного атома. В общем случае $\Gamma_0 = \gamma\nu$, где γ – геометрическая характеристика структуры, связанная также с механизмом диффузии. В этом случае выражение (3.62) принимает вид

$$J = -\gamma\lambda^2\nu \frac{\partial C}{\partial x} \tag{3.64}$$

и имеет форму первого закона Фика, из которой для коэффициента диффузии меченого атома

$$D^* = \gamma\lambda^2\nu. \tag{3.65}$$

Используя выражение (3.50), получаем температурную зависимость коэффициентов диффузии:

$$D^* = D_0 \exp(-Q^*/\mathrm{k}T), \tag{3.66}$$

где $D_0 = \gamma\lambda^2\nu_0$ – предэкспоненциалъный множитель; Q^* – энергия активации диффузии. Исходя из анализа температурной зависимости ν можно в качестве примера использования зависимости (3.66) получить для механизмов диффузии:

для вакансионного $D^* = \lambda^2 \nu_0' \exp\left(\frac{S_f^u + S_m^u}{\mathrm{k}}\right) \exp\left(\frac{H_f^u + H_m^u}{\mathrm{k}T}\right)$,

для межузельного $D^* = \gamma \lambda^2 \nu_0' \exp(S_m^i / \mathrm{k}) \exp(-H_m^i / \mathrm{k}T)$.

Второй закон Фика. Уравнение Эйнштейна. Кинетические выражения для коэффициента диффузии можно получить, используя функцию распределения $W(X, \tau)$, выражающую вероятность того, что атом, находившийся в момент времени t в точке x, окажется в момент времени $t + \tau$ в точке $x + X$. $W(X, \tau)$ предполагается независимой от x и t. Функция $C(X, t + \tau)$ задает концентрацию диффундирующего вещества и ее можно выразить через $W(X, \tau)$ и через концентрацию $C(x - X, t)$ в предшествующей момент времени t следующим образом:

$$C(x, t + \tau) = \sum_X C(x - X, t) W(X, \tau). \qquad (3.67)$$

Скорость изменения концентрации можно найти, разлагая в ряд $C(x, t + \tau)$ и $C(x - X, t)$ около $X = 0$ и $\tau = 0$:

$$C(x,t) + \tau \frac{\partial C}{\partial \tau} + \ldots = \sum_X \left\{ C(x,t) - X \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{X^2}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \ldots \right\} W(X, \tau). \qquad (3.68)$$

В момент τ каждый атом должен находиться в некотором положении X, так, что по определению, сумма вероятностей $W(X, \tau)$ по всем X равняется единице: $\sum_X W(X, \tau) = 1$. Поэтому

$$\sum_X X^m W(X, \tau) = \left\langle X^m \right\rangle.$$

Здесь знак $\langle\ \rangle$ обозначает среднее по большому числу атомов. В частности, $\left\langle X^2 \right\rangle$ есть средний квадрат перемещения атома в момент τ. В пределе при $\tau \to 0$ члены более высокого порядка в левой части выражения (3.68) пренебрежимо малы. В силу специфики диффузионных процессов с уменьшением τ функция $W(X, \tau)$ все в большей степени локализуется в точке $X = 0$. Поэтому при достаточно малых τ члены более высокого порядка и в правой час-

ти выражения (3.68) становятся пренебрежимо малыми. Кроме того, при случайных блужданиях в чистом виде $\langle X \rangle = 0$ и из (3.68) получаем

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \frac{\partial C^2}{\partial x^2}. \tag{3.69}$$

Это уравнение имеет форму второго закона Фика (3.19) с величиной $\langle X^2 \rangle / 2\tau$, стоящей вместо коэффициента диффузии D^*. Отсюда получаем основное *соотношение Эйнштейна* в виде

$$D^* = \lim_{\tau \to 0} \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau}. \tag{3.70}$$

Корреляционные эффекты. При рассмотрении диффузионных случайных блужданий предполагалось, что вероятности атомных скачков не зависят от направлений предшествовавших перемещений. Однако в реальных кристаллах такая зависимость часто имеет место. Поэтому последовательные скачки атомов связаны (коррелируют) друг с другом и атом совершает не случайные, а коррелированные блуждания. При возникновении корреляционных эффектов соотношения для D^* следует скорректировать путем введения *корреляционного множителя*. Детально вычислить корреляционный множитель весьма сложно. Однако во многих случаях корреляционным эффектам можно дать простое физическое толкование. Если атом совершает сначала скачок вперед, а затем коррелированный обратный скачок в свое первоначальное положение, то эти скачки не дают вклада в хаотичную диффузию, так как они взаимно компенсируются. Поэтому эффективная частота случайного скачка $\nu_{\text{эфф}}$ уменьшается на величину корреляционного множителя f:

$$\nu_{\text{эфф}} = f\nu. \tag{3.71}$$

Таким образом, корреляционный множитель равен доле скачков, вносящих эффективный вклад в хаотичную диффузию. Реальный коэффициент диффузии меченого атома $D^*_{\text{р}}$, определяемый экспериментально, должен в этом случае также отличаться от случайного $D^*_{\text{сл}}$ на величину f при условии, что атом совершает то же число скачков в единицу времени:

$$D_{\text{р}}^{*} = fD_{\text{сл}}^{*}. \tag{3.72}$$

Если одномерная диффузия происходит в направлении оси x, то в пределе при малых τ из (3.66) имеем

$$f = \lim_{\tau \to 0} \frac{\left\langle X^2 \right\rangle_{\text{р}}}{\left\langle X^2 \right\rangle_{\text{сл}}}. \tag{3.73}$$

Задача сводится к вычислению соответствующих сумм и зависит от геометрии кристаллической решетки и механизма диффузии.

В модели случайных блужданий все скачки эффективны, т.е. приводят к диффузионному смещению атома. Однако уже при диффузии по вакансионному механизму вероятность повторного обмена атома со своей же вакансией больше вероятности любого другого скачка, поскольку шансов, что среди z соседей имеются сразу две вакансии ничтожно мало. Поэтому направление повторного обмена атома со своей вакансией не случайно, и он осуществляется в направлении, противоположном первому с вероятностью, большей, чем при случайном процессе. Так как движение вакансии случайное, вероятность ее любого скачка примерно $1/z$, и, в первом приближении, вероятность того, что атом, дважды поменявшись местами с вакансией, возвратится на прежнее место, дает значение:

$$f \approx (1-1/z)^2 \approx 1-2/z. \tag{3.74}$$

Как видно из приведенных в табл. 3.17 значений, результаты такой приближенной оценки f вполне удовлетворительны.

Таблица 3.17

Значения f для вакансионного механизма

Тип решетки	z	Вычисленное значение f	
		по (3.73)	по (3.74)
Двумерная квадратичная	4	0,46694	0,50
Алмаз	4	0,5000	0,50
Простая кубическая	6	0,65311	0,67
ОЦК	8	0,72722	0,75
ГЦК, ГПУ	12	0,78146	0,83

При условии справедливости выражения (3.71) необходимо ввести поправку в (3.65):

$$D^* = f\gamma\lambda^2\nu. \qquad (3.75)$$

Величина f существенно зависит от механизма диффузии. Если для осуществления элементарного атомного скачка требуется присутствие дефекта решетки в соседнем положении (например, при вакансионном механизме и механизме непрямого перемещения межузельной конфигурации), то всегда проявляются корреляционные эффекты. В то же время при диффузии по механизму прямого обмена атомов местами или кольцевому механизму в однокомпонентном кубическом кристалле корреляция между последовательными скачками отсутствует ($f \approx 1$).

При диффузии атомов по механизму прямого перемещения по междоузлиям корреляция также отсутствует. Каждый скачок является случайным, поскольку локальная симметрия не зависит от направления предыдущего скачка. Однако при большой концентрации межузельных атомов решетка из междоузлий представляет собой по существу подрешетку с большим числом вакансий, и здесь могут возникать почти такие же корреляционные эффекты, как и при диффузии по вакансионному механизму. Корреляционные эффекты при гантельном механизме сходны с эффектами в условиях механизма непрямого перемещения межузельной конфигурации.

При краудионном механизме дефект совершает одномерные случайные блуждания, и вероятность того, что он вернется в свое первоначальное положение, близка к единице, если промежуток времени достаточно велик. Это приводит к сильной корреляции между направлениями последовательных скачков ($f \approx 0$).

При дивакансионном механизме диффузии корреляционные эффекты возникают по причинам, сходным с теми, которые действуют в условиях реализации простого вакансионного механизма. Однако величина корреляционного множителя при дивакансионном механизме обычно меньше и составляет, например, для плотноупакованной решетки 0,47.

Все рассматриваемые выше эффекты относятся к самодиффузии. Проблема в значительной степени усложняется при рассмот-

рении примесной диффузии, для которой нельзя даже качественно обсуждать вопрос без учета эффектов корреляции.

Физически ясно, что при большой энергии связи между вакансией и атомом примеси частота, с которой они обмениваются местами, сильно возрастает по сравнению с частотой обмена вакансии с атомом растворителя. В этом случае вероятность вакансии поменяться местами в разбавленном растворе с одним и тем же примесным атомом очень велика, и примесный атом фактически стоит на месте и сдвинется только после того, как вакансия поменяется местами с атомом растворителя. Поэтому среднеквадратичное смещение примесного атома сильно уменьшается по сравнению с рассчитанным в модели случайных блужданий.

Фактическая скорость переноса атома примеси и корреляционный множитель для примесной диффузии должны определяться через различные частоты скачков, характеризующие обмен местами между вакансией и атомами растворителя и примеси. Если считать раствор разбавленным и учитывать скачки только в первую координационную сферу, то для плотноупакованной решетки следует рассматривать пять различных частот обмена вакансии:

1) с атомом растворителя, не являющимся ближайшим соседом атома примеси;

2) с атомом растворителя – соседом атома примеси (вакансия до и после скачка остается соседом атома примеси);

3) с атомом растворителя при уходе вакансии от атома примеси;

4) с атомом растворителя, когда вакансия после скачка становится соседом атома примеси;

5) с атомом примеси.

Таким образом, корреляционный множитель позволяет судить о механизме диффузии и относительных частотах перескоков. К сожалению, его нельзя найти непосредственно из диффузионных экспериментов, а только из зависимости коэффициентов самодиффузии растворителя от концентрации примеси или из измерения изотопного эффекта.

Изотопный эффект и влияние гидростатического давления. Изотопный эффект возникает как следствие разной скорости перемещения двух изотопов с массами m_α и m_β одного и того же эле-

мента. Так как частота колебаний в общем случае зависит от массы, можно предположить, что коэффициенты диффузии изотопов D_α^* и D_β^*, определяемые выражением (3.75), будут различны из-за различий в частотах скачков ν_α и ν_β и, в общем случае, корреляционных множителей. В предположении, что $\frac{\nu_\alpha}{\nu_\beta} = \left(\frac{m_\alpha}{m_\beta}\right)^{1/2}$, $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ и $\frac{\Delta f}{f} << 1$, изменение массы изотопа влияет только на частоту его скачков и энергии миграции обоих изотопов одинаковы, вводится понятие величины *изотопного эффекта E*, определяемого соотношением

$$E = \frac{(D_\alpha^* / D_\beta^*) - 1}{(m_\beta / m_\alpha)^{1/2} - 1} = f\Delta K, \qquad (3.76)$$

где ΔK – доля общей трансляционной кинетической энергии, которую переносит перескакивающий через седловую точку атом; $0 < \Delta K \le 1$. Поскольку массы изотопов m_α и m_β обычно различаются не очень сильно, измерить различия в D_α^* и D_β^* очень трудно. Если известен корреляционный множитель f (например, для самодиффузии по вакансионному механизму, табл. 3.17), можно из величины изотопного эффекта оценить значение ΔK (табл. 3.18).

Таблица 3.18

Изотопный эффект для самодиффузии

Элемент	Структура	Изотопы	$E_{эксп}$	ΔK	$\Delta V^*/\Omega$
Серебро	ГЦК	Ag^{105}, Ag^{111}	0,67	0,86±0,05	0,89
γ-железо	ГЦК	Fe^{55}, Fe^{59}	0,58	0,74±0,08	0,77
Натрий	ОЦК	Na^{22}, Na^{24}	0,36	0,5±0,04	0,52

Экспериментальные данные, приведенные в табл. 3.18, оценивались с помощью известных значений f по формуле (3.66). Для примесной диффузии такой путь неприемлем, так как корреляционный

множитель в большинстве случаев неизвестен. Поскольку величина f зависит только от механизма диффузии, наиболее рационально находить f из (3.66) с целью выявления наиболее вероятных механизмов диффузии.

Для независимого определения величины ΔK в первом приближении предложено эмпирическое соотношение вида $\Delta K \approx \Delta V^* / \Omega$, где ΔV^* – активационный объем диффузии; Ω – атомный объем. Как видно из табл. 3.18, совпадение величин ΔK, рассчитанных из этого соотношения и из изотопного эффекта, вполне приемлемое. При этом величина активационного объема может быть определена из экспериментов по влиянию гидростатического давления (всестороннего сжатия) на диффузию. Использование гидростатических давлений в диффузионных экспериментах имеет и прямое значение для анализа механизмов диффузионных процессов. Как следует из (3.50) и (3.75),

$$D^* = D_0' \exp(-G_f / \mathrm{k}T) \exp(-G_m / \mathrm{k}T), \qquad (3.77)$$

где D_0' отличается от D_0 в (3.66) на величину энтропийных факторов. Дифференцируя (3.77) по давлению, получим:

$$\left[\frac{\partial \ln(D^* / D_0')}{\partial P}\right]_T = -\frac{1}{\mathrm{k}T}\left[\left(\frac{\partial G_f}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_T\right]. \qquad (3.78)$$

Из термодинамики известно, что $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$, следовательно,

$$\left[\frac{\partial \ln(D^* / D_0')}{\partial P}\right]_T = -\frac{1}{\mathrm{k}T}(\Delta V_f + \Delta V_m) \equiv -\frac{\Delta V^*}{\mathrm{k}T}, \qquad (3.79)$$

где ΔV^* – активационный объем диффузии (объем переходного состояния); ΔV_f – изменение объема кристалла при образовании (активационный объём образования) дефекта; ΔV_m – изменение объема кристалла, связанное с перемещением атома из равновесного положения в седловую точку (активационный объем миграции). Физически понятно, например, что удаление вакансий уменьшает объем образца. Формула (3.79) отражает тот факт, что с увеличени-

ем давления образец теряет вакансии, противодействуя давлению. *Таким образом, для вакансионного механизма диффузии* ΔV^* *– положительная величина, а коэффициент диффузии уменьшается с увеличением давления.*

Это подтверждается приведенными в табл. 3.19 значениями активационного объема самодиффузии для некоторых металлов. В некоторых случаях ΔV^* отрицателен, что может служить указанием на возможность реализации межузельного механизма.

Таблица 3.19

Активационный объем самодиффузии для некоторых металлов

Элемент	Диффузант	ΔV, см^3/моль	Ω, см^3/моль	$\Delta V^*/\Omega$
Ag	Ag^{110}	9,2	10,3	0,89
Au	Au^{198}	7,2	10,2	0,70
Na	Na^{22}	12,4	24,0	0,52
Pb	Pb^{210}	13,0	18,2	0,71

Электронное строение и механизмы диффузионных процессов в металлах. «Нормальная» и «аномальная» самодиффузия.

В предыдущих разделах показано, что особенности диффузионного поведения металлов связаны с разнообразием структурных дефектов. Для более детального анализа механизмов диффузионных процессов необходимо установление корреляции характеристик диффузии с типом межатомных связей, существующих в кристалле. Многообразие химических связей определяется, в конечном счете, электронным строением кристалла, радикально меняющимся при различных фазовых превращениях. Однако значительные трудности получения информации об электронной структуре металлов и отсутствие количественной теории металлической связи приводят к тому, что попытки установления корреляции между параметрами диффузии и электронным строением носят в основном качественный характер. В связи с этим не менее полезным являются корреляции параметров диффузии с различными физическими свойствами, например с температурой плавления, отражающими особенности электронного строения исследуемых систем.

К 50-м годам 20 века было сформировано представление о «нормальной» самодиффузии в металлах, для которой выполняется соотношение Аррениуса (3.66) с параметром D_0, приблизительно равным $10^{-2}\div10$ см^2/с и энергией активации, равной $(35{,}3\pm1{,}5)T_{\text{пл}}$ для ОЦК и $(36{,}5\pm1{,}5)T_{\text{пл}}$ для плотноупакованных (ПУ) металлов. Вакансионный механизм диффузии в нормальных металлах хорошо установлен, однако имеются некоторые разногласия в трактовке искривления графика Аррениуса, обнаруженного для большинства этих металлов в предплавильной области и объясняемого смешанным двухдефектным механизмом. Значения корреляционного коэффициента для «нормальной» самодиффузии приведены в табл. 3.17, значения активационного объема положительны и составляют (0,5÷0,9) атомного объема.

Для указанного класса металлов различными авторами были предприняты попытки связать энергию активации самодиффузии с количеством валентных или связующих электронов, а затем с энергией связи валентных состояний. Соответствующие эмпирические линейные корреляционные соотношения получены для переходных ОЦК и ПУ металлов.

Однако стали появляться согласующиеся результаты измерения коэффициентов самодиффузии в β-Zr, а позднее в его аналогах β-Ti и β-Hf, а также в γ-U, ε-Pu и некоторых лантанидах, которые разрушили стройную картину представлений о «нормальной» диффузии. В ОЦК фазах этих металлов обнаружен *аномально высокий уровень диффузионной подвижности* по сравнению с «нормальной» диффузией, не укладывающийся в рамки простых представлений о моновакансионном механизме.

В связи с этим для «*аномальной» самодиффузии* характерны низкие значения параметров самодиффузии ($D_0 \approx 10^{-5} \div 10^{-2}$ см^2/с; $Q^* = (18{,}5 \pm 2{,}3)T_{\text{пл}}$), а коэффициенты самодиффузии при температуре плавления на порядок выше, чем у нормальных металлов. Кроме того, для β-Zr и β-Ti, обладающих широким температурным интервалом существования ОЦК фазы, обнаружено более сильное, чем для нормальных металлов, искривление графика Аррениуса.

Правильный выбор времени диффузионного отжига при исследовании коэффициентов самодиффузии и отжиг неравновесных дефектов в низкотемпературных областях ОЦК фаз «аномальных» металлов устраняют искривление графика Аррениуса. Для ε-Pu и δ-Ce были обнаружены отрицательные активационные объемы; это может быть связано с межузельным механизмом. Вполне вероятно, что и уменьшение изотопного эффекта с уменьшением температуры до значений $E \le 0{,}3$, обнаруженное для β-Zr и β-Ti, может быть связано с возрастанием межузельного вклада в диффузию. Этот результат также противоречит данным по изотопному эффекту для «нормальной» самодиффузии и, по-видимому, объясняется уменьшением величины ΔK из-за сильной релаксаций решетки при межузельной миграции через седловую позицию.

Таким образом, анализ накопленных экспериментальных результатов исследования «аномальной» самодиффузии позволяет предположить возможность реализации двух- или более дефектного механизма. Кроме основного моновакансионного вклада (преимущественно *NN* перескоки) в эффективный измеряемый коэффициент диффузии, возможны вклады миграции межузельной гантельной конфигурации $\langle 110 \rangle$, дивакансионные и вакансионные типа *NNN* в направлении $\langle 110 \rangle$. Возможность реализации межузельного механизма, как наиболее вероятного среди перечисленных, связана с аномалиями модулей упругости во всех фазах переходных металлов, обладающих d^1- или d^2-электронными оболочками. Все относящиеся к этой группе элемента являются «аномальными», так как их относительные модули упругости при соответствующих температурах ниже, чем для «нормальных» металлов. Это дает возможность предположить, что энергия образования межузельного атома для «аномальных» металлов, связанная с упругой релаксацией решетки, не столь велика, чтобы пренебрегать его концентрацией.

В последнее время установлено, что для всех вышеперечисленных металлов, обладающих аномальным диффузионным поведением в ОЦК высокотемпературных фазах, уровень диффузионных подвижности выше, а параметры диффузионных процессов ниже и

для плотноупакованных фаз по сравнению с «нормальными» металлами. Ускоренная диффузия в этих фазах анализируется с точки зрения образования быстродиффундирующих комплексов «*вакансия – примесный атом*», где в качестве последнего наиболее вероятны малорастворимые «сверхбыстродиффундирующие» примеси элементов группы железа, обладающие малым атомным размером. С учетом вкладов в диффузионный процесс этих комплексов энергия активации самодиффузии определяется соотношением

$$Q^* = E_f^u + E_m^u - E_b, \qquad (3.80)$$

где E_b – энергия связи пары вакансия – примесный атом.

3.4.4. Анализ Даркена в термодинамической теории диффузии

Диффузия в бинарных системах. Эффект Киркендалла. Даркен для феноменологического описания диффузии в бинарных системах, включающего объяснения «*эффекта Киркендалла*», предложил приписать каждому из двух диффундирующих веществ отдельные и независимые коэффициенты диффузии D_1 и D_2 , определяющие скорость потока данного компонента по отношению к системе фиксированных меток. Экспериментом, позволившим сделать это предположение, были оригинальные опыты Смигельскаса и Киркендалла, обнаруживших сдвиг меток, помещенных у поверхности, первоначально разделявшей два взаимно диффундирующие металла. Это явление и было названо «эффектом Киркендалла».

Киркендалл показал, что метки из молибденовой проволоки, помешенные на границе между медью и латунью, содержащей около 30 % Zn, сдвигаются в сторону латуни. Киркендалл пришел к выводу, что компоненты бинарного сплава диффундируют с разной скоростью; иначе говоря, их *парциальные коэффициенты диффузии* D_1 различны. Даркену принадлежат формальное описание эффекта Киркендалла, позволяющее рассчитать парциальные коэффициенты диффузии компонентов, если известен *коэффициент взаимной диффузии* $\widetilde{D}$ и скорость сдвига меток v, совпадающая со скоростью смещения решетки.

Согласно Даркену, если объем образца остается постоянным, суммарные потоки обоих компонентов через единичную площадку (в решетке твердого тела), перемещающуюся со скоростью υ в неподвижной системе координат равны друг другу:

$$J_1^{'} = -J_2^{'} \quad \text{или} \quad -D_1\frac{\partial C_1}{\partial x} + \upsilon C_1 = -\left(-D_2\frac{\partial C_2}{\partial x} + \upsilon C_2\right).$$

Если пренебречь концентрацией и потоком вакансий, то

$$\upsilon = (D_1 - D_2)\frac{\partial N_1}{\partial x}, \text{ так как } \frac{\partial N_1}{\partial x} = \frac{\partial N_2}{\partial x}, \qquad (3.81)$$

где молярная доля $N_i = C_i/C$.

Коэффициент «взаимной» диффузии можно определить в соответствии с первым законом Фика как коэффициент пропорциональности между суммарным потоком любого компонента и соответствующим градиентом концентрации:

$$\widetilde{D} = -\frac{-D_1\dfrac{\partial C_1}{\partial x} + \upsilon C_1}{\dfrac{\partial C_1}{\partial x}} = -\frac{-D_2\dfrac{\partial C_2}{\partial x} + \upsilon C_2}{\dfrac{\partial C_2}{\partial x}}.$$

Подставляя υ из (3.81), получим

$$\widetilde{D} = D_1N_2 + D_2N_1. \qquad (3.82)$$

Уравнения (3.81) и (3.82) позволяют рассчитать D_1 и D_2 по известным $\widetilde{D}$ и υ в плоскости с концентрациями C_1 и C_2.

Коэффициент $\widetilde{D}$ является мерой скорости диффузионного потока по отношению к поверхности, через которую проходит в противоположных направлениях равное число атомов каждого вещества, или мерой скорости гомогенизации неоднородного сплава. Так как $D_1 \neq D_2$, $\widetilde{D}$ неизбежно меняется в зависимости от состава.

Во многих практически важных случаях $\widetilde{D}$ однозначно определяет диффузионное поведение сплава. Между тем, эта задача может быть лучше решена анализом теоретически; более простых и играющих более существенную роль коэффициентов D_1 и D_2. В общем случае D_1 и D_2 можно вычислить при помощи выражений (3.81) и (3.82) из результатов одновременного измерения $\widetilde{D}$ и υ. Однако некоторые экспериментальные результаты показывают, что

допущения, лежащие в основе вывода выражений (3.81) и (3.82), в действительности даже приближенно не всегда выполняются из-за наличия пористости и поперечных изменений размеров образцов в диффузионной зоне.

Как указывалось выше, скорости течения каждого вещества системы пропорциональны соответствующим градиентам химического потенциала. Поэтому выражение аналогичное закону Фика (3.8) имеет вид (если пренебречь недиагональными коэффициентами):

$$J_i = -L_{ii}\mathrm{grad}(\mu_i) = -D_i\mathrm{grad}(C_i). \qquad (3.83)$$

Коэффициенты диффузии D_i, входящие в (3.8), выражают через величины, входящие в (3.83), следующим образом:

$$D_i = \frac{L_{ii}}{C_i}\frac{\partial \mu_i}{\partial \ln C_i} = \frac{L_{ii}}{C_i}\frac{\partial(RT\ln f_i C_i)}{\partial \ln C_i} = RT\frac{L_{ii}}{C_i}\left(1+\frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln C_i}\right), \qquad (3.84)$$

где f_i – коэффициент активности.

Первое важное применение этого выражения, сделанное Даркеном, имело целью установления связи между коэффициентами диффузии отдельных веществ D_i и соответствующими коэффициентами самодиффузии D_i^*. Для достижения этой цели Даркен принял, что «*подвижность*» L_{ii}/C_i, определяемая средней скоростью течения при диффузии в случае градиента свободной энергии, равного единице, при само- и взаимной диффузии одинакова для любого вещества. Поэтому различие между D_i и D_i^* целиком сводилось к разной величине химического потенциала в обоих случаях. Часть выражения (3.84), заключенная в скобки, называется *термодинамическим множителем,* который для идеального раствора равен 1. В этом случае величина идентична коэффициенту самодиффузии *i*-го компонента в сплаве с концентрацией c_i. При помощи выражения (3.84) получаем

$$D_i = D_i^*\left(1+\frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln C_i}\right), \qquad (3.85)$$

где $D_i^* = RT\frac{L_{ii}}{C_i}$. В частном случае бинарной системы, можно связать D_1^* и D_2^* с коэффициентами взаимной диффузии $\tilde{D}$, используя

выражения (3.82) и (3.85), а также *соотношение Гиббса–Дюгема* для двухкомпонентных систем:

$$\frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln C_1} = \frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln C_2}.$$

Таким образом, подставляя (3.85) в формулу Даркена (3.82) и переходя к мольным долям, получим

$$\widetilde{D} = \left(N_1 D_2^* + N_2 D_1^*\right)\left(1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln N_1}\right), \qquad (3.86)$$

где $N_i = C_i/C$ и $N_1 + N_2 = 1$.

Используя данные по самодиффузии и необходимые термодинамические данные, ряд авторов экспериментально подтвердили справедливость полученного из анализа Даркена выражения (3.86). *Полученная связь между коэффициентам самодиффузии и взаимной диффузии является объединяющей между теоретически наиболее простой и важной величиной, определяющей среднее число неупорядоченных прыжков, совершаемых в секунду каждым атомом в однородном сплаве, и скоростью взаимной диффузии.*

Однако, несмотря на удовлетворительное согласие с опытом, уравнения Даркена, ввиду принятых им допущений, являются весьма приближенными. Ряд исследований был посвящен проверке справедливости анализа Даркена и допущений, на которых он основан. Одной из важных особенностей процесса, не учтенной Даркеном, является роль вакансий в механизме диффузии. При вакансионном механизме диффузии предположение о том, что поток диффузии пропорционален движущей силе, выполняется только в том случае, если повсюду концентрация вакансий находится в локальном равновесии. Однако эксперименты по выяснению влияния неравновесной концентрации вакансий показали, что ошибку, связанную с нарушением этого допущения, заметить в опытах не всегда удается.

При наличии градиента концентрации вакансий будет создаваться поток вакансий, который должен накладываться на обычные потоки. В результате появляется добавочный вклад в формуле (3.9), пропорциональный потоку вакансий. Ле Клер провел общий анализ влияния результирующего потока вакансий. Он рассматривал ва-

кансии как *n*-й компонент. Если принять $n = v$, то при помощи выражений (3.40) можно переписать соотношение (3.9) в виде, аналогичном (3.41):

$$J_i = \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} x_k + L_{iv} x_v = \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} (x_k - x_v).$$

Если плотность вакансий в каждой точке системы соответствует равновесию с решеткой, то свободная энергия вакансий минимальна по отношению к небольшим изменениям в их числе, следовательно, x_v=0. Если не считать вакансии находящимися в равновесии, то получаем (пренебрегая недиагональными коэффициентами):

$$J_i = L_{ii}(x_i - x_v).$$

Теперь видно, что справедливость выражения (3.83) зависит от правильности допущения о локальном равновесии вакансий и возможности пренебрежения недиагональными коэффициентами, которые описывают дополнительные потоки. При рассмотрении недиагональных коэффициентов нельзя пренебречь по самой природе вакансионного механизма диффузии теми из них, которые представляют связь между потоком вакансий и потоками веществ, входящих в систему. Результирующий поток вакансий, как показывает эффект Киркендалла, не равен нулю, а описывается выражением:

$$J_v = \sum_{k=1}^{n-1} L_{vk} X_k,$$

т. е. целиком определяется недиагональными коэффициентами. Вследствие наличия результирующего потока вакансий необходима более полная и общая феноменологическая теория диффузии, построенная на основании выражения (3.9). Наиболее подробно вопрос о том, какое изменение в теорию Даркена вносит учет потока вакансий, рассмотрен в работах Маннинга.

Уточнение теории Даркена по Маннингу. В теории Даркена возможно одно существенное уточнение, на которое обратил внимание Маннинг.

Выше было показано, что если пренебречь L_{ik} с $i \neq k$, то можно ввести параметр $D_i^* = \mathrm{R}TL_{ii} / C_i$, который назвали *коэффициентом самодиффузии*. Маннинг обратил внимание, что «пространственно однородные условия» при взаимной диффузии, полученные в рас-

сматриваемом физическом объеме, не тождественны аналогичным условиям в опытах с радиоактивными изотопами. При взаимной диффузии в физическом элементарном объеме имеется некомпенсированный поток вакансий, который следует считать однородным и стационарным. Поэтому понятие «пространственно однородных условий» должно подразумевать наличие такого пространственно однородного потока вакансий. Стационарность и пространственная однородность потока не нарушают основное допущение теории Даркена о квазиравновесном распределении вакансий. Однако физическое истолкование D_i^* изменяется.

В микроскопической теории для определения D_i^* рассматривается вероятность перескока атома сорта *i* в соседний узел. Эта вероятность, в числе прочего, определяется вероятностью нахождения в соседнем узле вакансии. Такую вероятность находят в приближении квазиравновесности вакансий, но, как показал Маннинг, она оказывается различной в отсутствие и при наличии пространственно однородного стационарного потока вакансий.

В условиях потока вакансий существует важная специфическая особенность. При учете потока вакансий, например справа налево, перескок в узел, расположенный правее данного, будет происходить чаще, а перескок в узел, расположенный левее, – реже, т.е. подвижность будет зависеть от направления. Величина истинной частоты перескоков будет содержать положительную или отрицательную поправку в зависимости от направления потока вакансий. Исходя из этих соображений, Маннинг вывел выражение для поправки в формулу (3.85) при условии $D_1 > D_2$:

$$\begin{aligned} D_1 &= D_1^*(1+\partial \ln f_i / \partial \ln C_i)(1+v_1); \\ D_2 &= D_2^*(1+\partial \ln f_i / \partial \ln C_i)(1+v_2), \end{aligned} \qquad (3.87)$$

где $v_i = \dfrac{2C_i(D_1^* - D_2^*)}{M_0(C_1 D_1^* + C_2 D_2^*)}$ член, обусловленный наличием потока вакансий. Постоянная M_0 определяется типом структуры: для ГЦК M_0 = 7,15; для ОЦК M_0 = 5,33; для простой кубической структуры M_0 = 3,75; для решетки алмаза – M_0 = 2.

В рамках этой модели было показано, что учет потока вакансий приводит к появлению дополнительных слагаемых в диагональных членах и к отличию от нуля «перекрестных» членов L_{ik} в уравнениях для потоков (3.44). Из уравнений (3.87) следует, что наличие потока вакансий приводит к увеличению парциального коэффициента диффузии быстрее диффундирующего компонента и к уменьшению D_2, что вполне закономерно, так как поток вакансий дополнительно стимулирует движение атомов обоих сортов в противоположном этому потоку направлений. Согласно Маннингу:

$$\widetilde{D} = (C_1 D_2^* + C_2 D_1^*)\left(1 + \frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln C_i}\right) \cdot S_i , \qquad (3.88)$$

где S определяется подстановкой (3.87) в (3.82):

$$S = 1 + \frac{2C_1 C_2 (D_1^* - D_2^*)^2}{M_0 (C_1 D_1^* + C_2 D_2^*)(C_1 D_2^* + C_2 D_1^*)}.$$

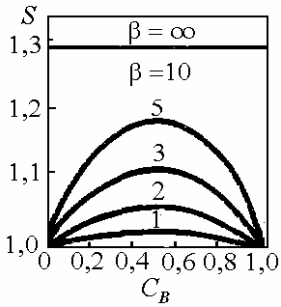


Рис. 3.82. Концентрационная зависимость S для сплавов с ГЦК решеткой при различных значениях $\beta = D_A^* / D_B^*$

Множитель S, являющийся поправкой к формуле Даркена, зависит от отношения $\beta = D_1^* / D_2^*$, а при данном β зависит от состава (в виде выпуклой симметричной кривой с максимумом при равных концентрациях компонентов) (рис. 3.82). При этом величина S изменяется от 1при β =1 до 1,28 при β = ∞. Следовательно, максимальный вклад в $\widetilde{D}$, обусловленный наличием потока вакансий, составляет всего 28 %. В наиболее же часто встречающихся случаях $\beta \leq 3$ и $S \approx 1{,}05$. Естественно, что обнаружить подобное отклонение в экспериментально найденной величине $\widetilde{D}$ оказывается практически невозможно при современной точности эксперимента.

Поток вакансий J_v пропорционален величине $(D_1^* - D_2^*)\partial C_1 / \partial x$. При диффузии в некоторой диффузионной паре поток вакансий неоднороден, так как в диффузионной зоне $\partial C_1 / \partial x$ изменяется от 0 до max. Для восстановления равновесия в одной части зоны выде-

ляются дополнительные вакансии за счет действия источников типа дислокаций, а избыточные вакансии могут образовывать поры или исчезать на стоках. Изменение объема в разных частях зоны дает эффект Киркендалла, а образование пористости в диффузионной зоне – *эффект Френкеля* (рис. 3.83).

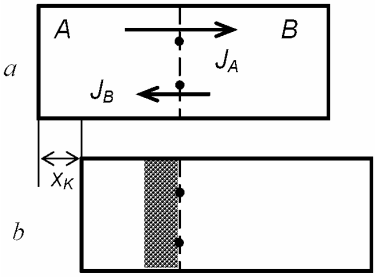


Рис. 3.83. Эффекты Киркендалла и Френкеля в диффузионной зоне: *а* – исходное состояние с метками; *б* – сдвиг Киркендалла (смещение меток) и накопление пористости (эффект Френкеля)

Обобщения для случая многокомпонентной системы. Рассмотрим *n*-компонентную систему для случая пренебрежения перекрестными онзагеровскими коэффициентами, но будем учитывать эффект Киркендалла.

В приближении квазиравновесности можно положить $\sum_{i=1}^{n} C_i = 1$, т.е. пренебречь концентрацией тепловых вакансий. Состав системы тогда определяется (n–1) концентрациями. Плотность чисто диффузионного потока i-го компонента определяется выражениями (3.16) и (3.84):

$$J_i = -\sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla C_k \,,$$

где $D_{ki} = \frac{C_i}{C_k} D_i^* m_{ik}$, $D_i^* = RT \frac{L_{ii}}{C_i}$ – коэффициент самодиффузии i-го компонента, $m_{ik} = \delta_{ik} + \partial \ln f_i / \partial \ln C_k$ – термодинамические множители.

Суммарный поток не равен нулю (что и приводит к эффекту Киркендалла). Обозначим:

$$\sum_{i=1}^{n} J_i = U \,.$$

Тогда наблюдаемый результирующий поток *i*-го компонента дается выражением

$$J_i^{'} = J_i - C_i U = J_i - C_i \sum_{j=1}^{n} J_j = \\ = -\left\{ \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla C_k - C_i \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n-1} D_{jk} \nabla c_k \right\} = -\sum_{k=1}^{n-1} \widetilde{D}_{ik} \nabla C_k , \tag{3.89}$$

где

$$\widetilde{D}_{ik} = D_{ik} - C_i \sum_{j=1}^{n} D_{jk} \qquad (k = 1, 2, \ldots \ n-1). \tag{3.90}$$

Назовем $\widetilde{D}_{ik}$ коэффициентами взаимной диффузии в многокомпонентных системах. Подставляя (3.89) в выражение непрерывности среды $\partial C_i / \partial t + \partial J_i^{'} / \partial x = 0$, получим систему из n–1 уравнений (типа второго закона Фика), которая является основой для описания экспериментально наблюдаемых процессов диффузии в многокомпонентных системах

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \sum_{k=1}^{n-1} \widetilde{D}_{ik} \frac{\partial C_k}{\partial x} \qquad (i = 1, 2, \ldots n-1). \tag{3.91}$$

Прямых точных методов решения этой системы не существует, Для трехкомпонентной системы согласно (3.44б):

$$J_1^{'} = -\widetilde{D}_{11}(\nabla C_1 - \nabla C_3) - \widetilde{D}_{12}(\nabla C_2 - \nabla C_3),$$
$$J_2^{'} = -\widetilde{D}_{21}(\nabla C_1 - \nabla C_3) - \widetilde{D}_{22}(\nabla C_2 - \nabla C_3),$$
$$J_3^{'} = -(J_1^{'} + J_2^{'});$$

из последнего:

$$\begin{cases} \widetilde{D}_{11} + \widetilde{D}_{21} + \widetilde{D}_{31} = 0, \\ \widetilde{D}_{12} + \widetilde{D}_{22} + \widetilde{D}_{32} = 0. \end{cases}$$

Таким образом, непосредственному определению подлежат четыре коэффициента. Структура этих коэффициентов дается выражением (3.90). Например:

$$\widetilde{D}_{11} = D_{11} - C_1 D_{11} - C_{11} D_{21} - C_1 D_{31} = \\ = D_1^* m_{11} - C_1 D_1^* m_{11} - C_2 D_2^* m_{21} - C_3 D_3^* m_{31} .$$

Из теоремы Гиббса–Дюгема $\sum_{i=1}^{n} C_i \mathrm{d}\mu_i = 0$ следует, что $C_3 m_{31} = -\left(C_1 m_{11} + C_2 m_{22}\right)$, откуда:

$$\widetilde{D}_{11} = \left[D_1^* + C_1\left(D_3^* - D_1^*\right)\right] m_{11} + C_2\left(D_3^* - D_2^*\right) m_{21}$$

и т.д. Термодинамические множители m_{ik} представляют собой чисто равновесные характеристики, определяемые так же, как и D_i^*, независимым путем. В общем виде из (3.90) можно получить обобщенное уравнение Даркена для диффузии в многокомпонентной системе (для твердых растворов замещения):

$$\widetilde{D}_{ik} = \sum_{m=1}^{n-1} \left\{\delta_{im} D_m^* - C_i\left(D_m^* - D_n^*\right)\right\} \frac{C_m}{C_k} m_{mk} . \qquad (3.92)$$

Хотя при выводе этого соотношения принимались такие же допущения, как и в модели Даркена для бинарной: системы, можно также в пределах экспериментальной точности считать его допустимым. В силу этого соотношение (3.92) можно использовать для определения коэффициентов взаимной диффузии в многокомпонентной системе, если определены коэффициенты самодиффузии компонентов и термодинамические свойства исследуемой системы.

3.4.5. Диффузия и фазовые превращения в металлах и сплавах

Рост кристаллов новой фазы, лимитируемый диффузией. Во всех случаях, когда граница раздела перемещается в матрице постоянного среднего состава, скорость процесса, контролирующего рост новой фазы, не зависит от положения границы и, следовательно, от времени. Закон роста в данном идеальном случае линеен, т.е. скорость роста постоянна. Это частный пример случая, когда рост новой фазы контролируется процессами на поверхности раздела фаз. С другой стороны, как уже отмечалось выше, возможно, что рост включений может контролироваться диффузией. Линейный закон роста реализуется, если наиболее медленными являются процессы вблизи границы раздела. Напротив, при решающей роли диффузии изменение положения границы раздела может быть пропорциональным квадратному корню из времени.

При любом превращении, в котором имеет место перенос массы на большие расстояния, уравнение диффузии (3.21) должно выполняться во всех точках метастабильной фазы.

В качестве примера рассмотрим постановку и подход к решению задачи о лимитируемом диффузией растворенного вещества росте центров новой β-фазы при распаде пересыщенного α-твердого раствора для сферически симметричного концентрационного поля с учетом нестационарности процесса диффузии.

Предположим, что растущие частицы образуют ГЦК решетку. Плоскости симметрии разбивают весь объем на отдельные ячейки, в середине каждой из которых находится растущий центр. Как правило, полагают, что ячейки имеют сферическую форму. Сделаем предварительно ряд предположений с целью упрощения математической задачи. Будем считать, что число зародышей новой фазы фиксировано и не изменяется со временем. Реальнее распределение плотности зародышей по пространству заменяется равномерным их распределением по всему телу. Концентрация c^* примеси в твердом растворе в начальный момент времени принимается постоянной по пространству. В модели предполагается, что термические и механические напряжения в материале, обусловленные несоответствием внутренних структур включения и матрицы исследуемого материала, не вносят существенного вклада в протекающие процессы. Предположим также, что межфазная граница не оказывает сопротивления диффундирующим атомам.

При таких условиях процесс роста включения новой фазы в эквивалентной сферической ячейке, радиус которой определяется как половина среднего расстояния между соседними зародышами, характерен для всего материала в целом.

Обозначим через R – радиус эквивалентной сферы, r – текущую координату и $r_0(t)$ – радиус сферического центра новой фазы. Поле концентраций вокруг центра, растущего внутри эквивалентной сферы ($r_0 < r < R$), описывается нестационарным уравнением диффузии в сферических координатах:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{1}{D}\frac{\partial C}{\partial t}. \qquad (3.93)$$

Введя безразмерные параметры – относительный радиус $\rho = \frac{r}{R}$ и обобщенное время $\tau = \frac{Dt}{R^2}$, уравнение (3.93) можно переписать:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{\partial C}{\partial \rho} = \frac{\partial C}{\partial \tau}. \qquad (3.94)$$

Если процесс лимитируется диффузией, то на внешней стороне поверхности растущего центра концентрация равна равновесной (рис. 3.84)

$$C(\rho_0, t) = C^{\alpha}, \qquad (3.95)$$

где $\rho_0 = \frac{r_0(t)}{R}$; C^{α} – растворимость изучаемой примеси в α-фазе.

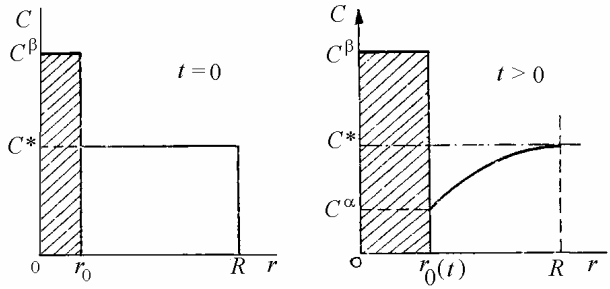


Рис. 3.84. Концентрационные профили в эквивалентной ячейке

Концентрация в матрице в начальный момент $C(\rho, 0) = C^*$. Уравнение массового баланса на поверхности растущего центра имеет вид:

$$(C^{\beta} - C^{\alpha})\frac{d\rho_0}{d\tau} = \left.\frac{\partial C}{\partial \rho}\right|_{\rho=\rho_0}. \qquad (3.96)$$

где C^{β} – содержание изучаемой примеси во включении. Взаимное влияние растущих центров проявляется в том, что суммарный диффузионный поток через плоскость симметрии (поверхность эквивалентной сферы) отсутствует: $\left.\frac{\partial C}{\partial \rho}\right|_{\rho=1} = 0$. В такой постановке задача решается лишь численными методами.

Рост фаз и диффузионные процессы в многофазных металлических системах. Для большинства равновесных диаграмм состояния двойных металлических систем характерно наличие, кроме первичных твердых растворов, промежуточных фаз и двухфазных областей, отделяющих фазы друг от друга. При контакте двух чистых металлов в изотермических условиях между ними происходит взаимная диффузия и образуется диффузионная зона, в которой возникают и растут слои всех или части фаз, имеющихся на изотермическом разрезе диаграммы состояния при рассматриваемой температуре.

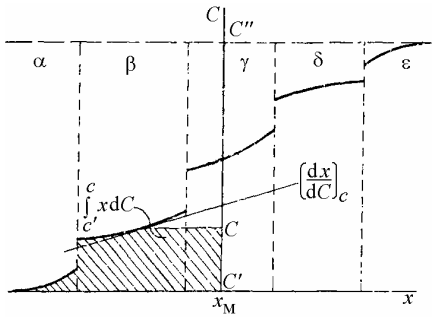


Рис. 3.85. Концентрационные кривые, используемые при расчете коэффициентов взаимной диффузии в многофазной системе

Однако согласно правилу фаз Гиббса, в двухкомпонентных системах в изотермических условиях при диффузионных процессах двухфазные области не возникают. Поэтому в отличие от систем, образующих при рассматриваемой температуре непрерывные ряды твердых растворов, в многофазных системах концентрационный профиль представляет собой кусочно-непрерывную кривую, как на рис. 3.85.

Характерно, что согласно опыту граничные концентрации каждой кривой совпадают о граничными концентрациями соответствующих фаз на изотермическом разрезе диаграммы состояний, а концентрационный разрыв между соседними кривыми равен концентрационной протяженности двухфазной области между соответствующими фазами.

С течением времени как вся диффузионная зона, так и слои отдельных фаз (в том числе и первичных твердых растворов) расширяются, но граничные концентрации, наблюдаемые на эксперименте, остаются неизменными. Это объясняется квазиравновесностью процесса диффузии. Такой эффект требует более детального пояс-

нения. Дело в том, что согласно условию равновесия фаз при контакте двух соседних фаз, составы которых на контактирующих границах соответствуют граничным концентрациям на диаграмме состояния, между фазами не может происходить диффузионное взаимодействие. Но внутри слоя фазы, образовавшегося в диффузионной зоне, концентрации компонентов на границах слоя; как уже указывалось, разные и монотонно изменяются от одной границы слоя до другой.

Градиент концентрации в слое все время поддерживает диффузионный процесс внутри слоя и, значит, отклоняет граничные концентрации от равновесных. Но тогда возникает диффузионное взаимодействие на границе слоев двух фаз. Согласно модели Б. Я. Пинеса если граничный атом преодолеет флюктуационным путем потенциальный барьер, удерживающий его в кристаллической решетке исходной фазы, то он захватывается силовым полем соседней фазы и «пристраивается» к его кристаллической решетке. Как видим, в этой модели *перескок атома есть активированный процесс*; он назван Пинесом «*внешней» диффузией*, в отличие от *«внутренней» диффузии* внутри гомогенной фазы. Энергия активации последнего процесса при вакансионном механизме складывается из высоты потенциального барьера и энергии образования вакансии.

Для «внешней» же диффузии энергия активации просто равна высоте потенциального барьера, так как зона всегда меньше энергии активации «внутренней» диффузии. Поэтому процесс «внешней» диффузии гораздо быстрее процесса «внутренней» диффузии. Отсюда следует, что возникающие на границах фазовых слоев отклонения от равновесных составов из-за диффузии внутри фазы сразу же «снимаются» диффузионным взаимодействием между фазами и на опыте на межфазных: границах наблюдаются постоянные равновесные концентрации.

В результате описание процесса взаимной диффузии в многофазной системе сводится к изучению кинетики роста фазовых слоев, причем учитывается, что скорость роста лимитируется только взаимной диффузией внутри каждой фазы, т.е. требуется также определять коэффициент взаимной диффузии в каждой фазе.

При рассмотрении кинетики роста фазовых слоев можно использовать средний коэффициент взаимной диффузии в фазе, определяемый по формуле:

$$\overline{D}_i = \frac{1}{\Delta C_i} \int_{C_i}^{C_i''} \widetilde{D}(C)\mathrm{d}C, \qquad (3.97)$$

где $\Delta C_i = C_i'' - C_i'$ – концентрационная протяженность рассматриваемой *i*-й фазы на изотермическом разрезе диаграммы состояния; C_i'', C_i' – граничные концентрации этой фазы при данной температуре.

Из предыдущих рассуждений ясно, что рост фазовых слоев связан с механизмом взаимодействия – «перекачкой» материала для роста фазы за счет внешней диффузии, но «поставка» материала лимитируется «внутренней» диффузией. Как мы уже знаем, изменение концентрации во времени и пространстве при одномерной диффузии зависит от координаты *x* и времени *t* только в форме $C(x/\sqrt{t})$. Поэтому следовало ожидать, что и закон роста слоя фазы определяется такой же зависимостью:

$$(\Delta x_i)^2 = K_i^2 t, \qquad (3.98)$$

где Δx_i – толщина слоя *i*-й фазы, выросшего за время *t*. Соотношение (3.98) называется *параболическим законом роста фазы*.

В подавляющем числе случаев он полностью подтверждается экспериментом. При этом скорость роста фазы $\gamma_i \equiv \frac{\mathrm{d}\Delta x_i}{\mathrm{d}t} = \frac{K_i}{2\sqrt{t}}$.

Коэффициент K_i называется *константой скорости роста* *i*-й фазы. Очевидно, что K_i, а следовательно, и скорость роста *i*-й фазы определяются не только диффузионными характеристиками *i*-й фазы, но и характеристиками всех фаз на диаграмме состояния, а также диффузионными характеристиками всех остальных фаз, участвующих в процессе взаимной диффузии.

Экспериментальная техника определения толщин выросших фаз довольно проста. Но для практики представляет интерес факт и прогнозирование сравнительной скорости роста различных фаз в контактном слое между двумя металлами или сплавами, так как

наличие интерметаллидных прослоек заметно влияет на механические свойства соединяемых металлов.

Наиболее простыми качественными показателями являются критерии Зайта. Их можно сформулировать следующим образом: рассматриваемая фаза будет расти тем быстрее, чем больше ее коэффициент взаимной диффузии и чем меньше он в соседних фазах; чем больше концентрационная область существования фазы на изотермическом разрезе диаграммы состояния при рассматриваемой температуре и меньше протяженность примыкающих к ней двухфазных областей. В целом эти критерии подтверждаются опытом.

Однако теоретически наиболее правильным будет анализ кинетики перемещения обеих границ растущего слоя рассматриваемой фазы.

Пусть концентрационный профиль двухкомпонентной n-фазной системы имеет вид, схематически представленный на рис. 3.85. Рассмотрим i-ю фазу. Обозначим изменяющиеся во времена границы этой фазы через x_i' (левая граница) и x_i'' (правая граница) и нумерацию фаз проведем «слева направо». Граничную неизменную концентрацию слева обозначим через C_i', а справа – через C_i''. Тогда уравнение смещения левой границы определится балансом потоков на границе, которые по первому закону Фика (3.18) задаются через градиенты концентраций у границы. Из рисунка легко понять, что соответствующее уравнение будет иметь вид:

$$(C_i' - C_{i-1}'')\frac{dx_i'}{dt} = \widetilde{D}_i\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{C_i'} - \widetilde{D}_{i-1}\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{C_{i-1}''},$$

или

$$\frac{dx_i'}{dt} = \frac{1}{(C_i' - C_{i-1}'')}\left[\widetilde{D}_i\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{C_i'} - \widetilde{D}_{i-1}\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{C_{i-1}''}\right]. \qquad (3.99)$$

Аналогично для правой границы получаем

$$\frac{dx_i''}{dt} = \frac{1}{(C_{i+1}' - C_i'')}\left[\widetilde{D}_{i+1}\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{C_{i+1}'} - \widetilde{D}_i\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{C_i''}\right]. \qquad (3.100)$$

Отсюда получается *уравнение Кидсона* для изменения толщины слоя $\Delta x_i = x_i'' - x_i'$ i-й фазы

$$\frac{d\Delta x}{dt} = \frac{1}{(C'_{i+1} - C''_i)}\left[\widetilde{D}_{i+1}\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{C'_{i+1}} - \widetilde{D}_i\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{C''_i}\right] - \\ - \frac{1}{(C'_i - C''_{i-1})}\left[\widetilde{D}_i\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{C'_i} - \widetilde{D}_{i-1}\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{C''_{i-1}}\right]. \quad (3.101)$$

Уравнение–Кидсона громоздко и требует знания градиентов у границ, что является самой трудноq задачей для экспериментаторов. Обычно это уравнение используют только для качественного анализа. Как уже указывалось, из опыта установлено, что в подавляющем числе случаев слои фаз растут по параболическому закону:

$$\Delta x_i = K_i\sqrt{t}\,. \quad (3.102)$$

Этот результат можно получить, если в уравнении Кидсона сделать подстановку Больцмана $\lambda = x/\sqrt{t}$, так что $\dfrac{\partial C}{\partial x} = \dfrac{1}{\sqrt{t}}\dfrac{\partial C}{\partial \lambda}$, и проинтегрировать после этого уравнение по t. Тогда $\Delta x = 2A\sqrt{t}$, где A – правая часть уравнения (3.102), но в котором всюду $\partial C/\partial x$ заменены на $\partial C/\partial\lambda$. Именно эту форму уравнения анализируют качественно (в каких условиях фаза не растет, т.е. $A = 0$, или вообще не появляется, т.е. $A < 0$).

Общий анализ формы уравнения (3.101) позволяет сделать ряд существенных выводов. Казалось бы, оно показывает, что кинетика роста фазы *i* определяется только диффузионными характеристиками рассматриваемой и соседних фаз и положением (граничными концентрациями) этих трех фаз на диаграмме состояния. Однако производные (градиенты) у границ во всех трех фазах изменяются во времени. На границах слоев любой фазы их концентрации неизменны, т.е. перепад концентрации от одной границы до другой не изменяется во времени. Но толщина слоя фазы растет. Значит, концентрационная кривая в фазе становится все более пологой, т.е. градиенты в любой точке фазового слоя (в том числе у границ) уменьшаются по абсолютной величине. Другими словами, градиенты у границ взаимосвязаны с толщиной фазового слоя, а изменение градиентов во времени – со скоростью роста этой толщины. Поскольку в (3.101) входят градиенты у границ двух соседних фаз,

то скорость роста слоя i-й фазы и скорости роста слоев (i –1)-й и (i +1)-й фаз взаимозависимы. Уравнения для последних включают зависимость от скоростей роста слоев последующих фаз и т.д.

Итак, основной вывод: *скорость роста слоя любой фазы связана со скоростями роста всех остальных фаз, с диффузионными параметрами всех фаз и концентрациями, характеризующими положение всех фаз на диаграмме состояния, и, кроме того, зависит от составов (концентраций) исходной диффузионной пары.*

Следует отметить, что коэффициент взаимной диффузии есть однозначная функция состава и температуры $\widetilde{D}_i(C,t)$ и для фазы не зависит от «внешних» по отношению к ней условий. Представляет интерес составить систему уравнений, более простых, чем система уравнений Кидсона относительно скоростей роста фаз. Решая такую систему уравнений, можно прогнозировать скорость роста отдельных фаз в самых разнообразных конкретных условиях, не определяя такие скорости каждый раз прямым экспериментом.

Такая система уравнений была составлена в линейном приближении с допущением аппроксимации концентрационного хода внутри фазы в виде прямой с изменяющимся во времени наклоном.

Диффузионные процессы при распаде твердых растворов. Диффузия играет существенную роль на всех стадиях процесса распада (старения) пересыщенных твердых растворов, влияя на формирование метастабильных структур на начальной стадии процесса и стабильных фаз на завершающей стадии.

На начальной стадии распада особенно большую роль играют неравновесные вакансии. Возможность реализации при низких температурах начальной стадии старения – диффузионное образование *зон Гинье–Престона* или *модулированной структуры* по механизму спинодального распада определяется возникновением в результате закалки сплава избыточной концентрации вакансий.

Возможны два вакансионных механизма *на ранней стадии* формирования зон:

1) образование комплексов «вакансия – растворенный атом» создает условия для быстрой миграции примесей и образования кластеров при достаточно низкой температуре;

2) группировки вакансий образуют зародыши, на которых концентрируются примесные атомы.

Переход от быстрой стадии образования зон к медленной объясняется, по-видимому, постепенным исчезновением вакансий на стоках.

На завершающем этапе старения образуются частицы дисперсной стабильной фазы, обладающие избыточной поверхностной энергией. Стремление к минимуму поверхностной энергии способствует процессу коагуляции фазы выделения. Рост частиц в процессе коагуляции также контролируется диффузией в растворе. В реальных условиях сплав часто находится в метастабильном состоянии и переходит в стабильное бесконечно долго, что зависит от скорости диффузии при низких температурах.

Движущей силой, определяющей кинетику процессов распада системы, является градиент химического потенциала. Термодинамический анализ спинодального распада показывает, что если в результате расслоения твердого раствора свободная энергия непрерывно понижается, то сплав находится в неустойчивом состоянии и будет разделяться на области, обогащенные и обедненные растворенными компонентами, со скоростью, зависящей от скорости диффузии. Условие протекания этого процесса $\partial^2 G^M / \partial c_i^2 < 0$ (где G^M – свободная энергия смешения) идентично условию «*восходящей» диффузии,* т.е. диффузии против градиента концентрации.

Явление «восходящей» диффузии теоретически обосновано С. Т. Конобеевским. Показано, что на процесс диффузии в металлах и сплавах существенно влияют напряжения, обусловленные действием внешней нагрузки или фазовыми превращениями, а также неоднородным распределением компонентов сплава. Примером может служить упругоизогнутый образец, в котором деформация и упругие напряжения изменяются постепенна от слоя к слою. При разнице в атомных объемах компонентов твердого раствора диффузионные потоки должны создавать перераспределение (релаксацию) напряжений, а напряжения создают градиент упругой деформации ε и концентрационные потоки. Для этих условий уравнение Фика имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - D_\varepsilon \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}, \qquad (3.103)$$

где D_ε – коэффициент диффузии, обусловленный градиентом напряжений и пропорциональный относительной разнице атомных радиусов компонентов. Атомы с большим радиусом стремятся переместиться в растянутые слои, атомы с меньшим радиусом – в сжатые. Равновесное распределение коэффициентов наступит при равенстве обоих потоков.

$$D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D_\varepsilon \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}. \qquad (3.104)$$

Таким образом, напряжения, возникающие при выделении новой фазы из твердого раствора, вызывают диффузионные потоки, ускоряющие процесс выделения.

Знак коэффициента взаимной диффузии $\widetilde{D}$ определяется знаком производной $\partial^2 G^M / \partial C_i^2$ в соответствующей области твердого раствора из соотношения Даркена

$$\widetilde{D} = (C_1 D_2^* + C_2 D_1^*)(1 + \partial \ln f_i / \partial \ln C_i), \qquad (3.105)$$

где f_i – коэффициент термодинамической активности *i*-го компонента.

Если $G^M = RT(C_1 \ln a_1 + C_2 \ln a_2)$, то с учетом соотношения Гиббса–Дюгема $C_1 \ln f_1 + C_2 \ln f_2 = 0$ можно получить

$$\frac{\partial^2 G^M}{\partial c_i^2} = RT\left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}\right)\left(1 + \frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln C_i}\right). \qquad (3.106)$$

Таким образом, если $\dfrac{\partial^2 G^M}{\partial C_i^2} < 0$, то множитель Даркена тоже отрицателен и $\widetilde{D} < 0$, в результате чего наблюдается явление «восходящей» диффузии, приводящее к расслоению твердого раствора. Во многих сплавах, в которых процесс распада контролируется «восходящей» диффузией, образуется структура из правильно расположенных чередующихся частиц дисперсной фазы. Распределение концентрации при распаде твердого раствора по различным механизмам схематически показано на рис. 3.86, где принципи-

альное различие в морфологии распада свойственно начальным стадиям.

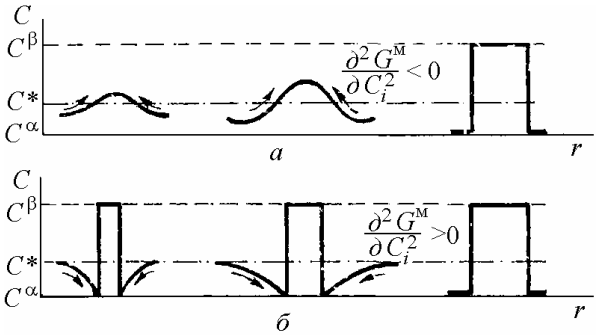


Рис. 3.86. Схема эволюции распределения легирующего элемента в пересыщенном твердом растворе на различных стадиях спинодального распада (*а*) и распада по механизму образования и роста зародыша (*б*)

Зародыши растут в результате диффузии, направленной в сторону уменьшения градиентов концентрации, а при спинодальном распаде идет процесс «восходящей» диффузии. Таким образом, характер диффузионных процессов при распаде пересыщенных твердых растворов существенно отличается от явлений гомогенизации и других процессов, приводящих к выравниванию концентраций.

Особенности диффузионных процессов в упорядочивающихся сплавах. Переход сплава в упорядоченное состояние связан с диффузионными процессами перераспределения атомов в узлах кристаллической решетки. Эти процессы характеризуются определенными энергиями активации и при низких температурах являются чрезвычайно медленными. Можно считать, что равновесное значение степени дальнего порядка, соответствующее данной температуре устанавливается после бесконечно длительного отжига при этой температуре.

Процесс установления равновесного состояния с *дальним* порядком происходит в две стадии. Сначала в отдельных местах кристалла, где *ближний* передок был небольшим, образуются и вырастают до соприкосновения области новой упорядоченной фазы, в которых на этой стадии устанавливается близкая к разновесной

степень дальнего порядка. Поскольку все узлы кристаллической решетки в неупорядоченном состоянии эквивалентны, то в различных возникших упорядоченных областях, называемых *антифазными доменами,* распределение атомов компонентов сплава по узлам может оказаться различным. Существование антифазных областей приводит к уменьшению средней степени дальнего порядка во всем кристалле по сравнению с ее значением в каждом домене.

Второй, более медленно протекающей стадией процесса установления *равновесного упорядоченного состояния*, является рост одних доменов за счет других и переход сплава в состояние с однородным упорядочением.

По-видимому, экспоненциальная зависимость от обратной температуры скорости образования зародышей упорядоченной фазы I должна содержать в качестве эффективной энергии активации процесса сумму энергии активации диффузии данного сорта атомов Q_i^*, работу образования критического зародыша $\Delta G_{\text{кр}}$ и энергию деформации матрицы ε:

$$I = I_0 \exp\left[-(Q_i^* + \Delta G_{\text{кр}} + \varepsilon)/\mathrm{k}T\right]. \qquad (3.107)$$

Экспериментально и теоретически показано, что зависимость $\ln D_i^*$ от $1/T$ для диффузии *i*-го компонента в упорядочивающихся сплавах имеет при температуре превращения $T_{\text{пр}}$ *излом* (рис. 3.87), причем в упорядоченной фазе эта температурная зависимость нелинейная.

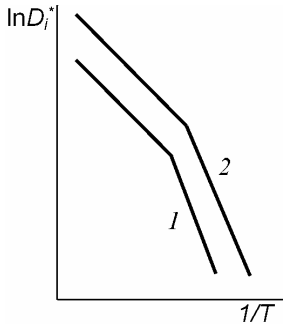


Рис. 3.87. Изменение коэффициентов диффузии компонентов сплава в зависимости от обратной температуры при фазовых превращениях 1-го и 2-го рода

Простая модель дает квадратичную зависимость энергии активации в упорядоченной фазе от *степени дальнего порядка* α:

$$Q^*_{\text{уп}} = Q^*(1 + \text{const} \cdot \alpha^2)\,. \qquad (3.108)$$

Более детальный анализ, дает сложную функцию энергии упорядочения для наблюдаемого в $T_{пр}$ скачка энегии активации:

$$\Delta Q^* = b\frac{\partial \alpha^2}{\partial(1/T)}, \qquad (3.109)$$

где $b \approx \varphi\{\exp[(E_{ii} - E_{ij})/\mathrm{k}T]\}$.

Максимум энергии активации в упорядоченной области сплавов сопровождается узким минимумом на концентрационной зависимости коэффициентов диффузии.

Атомные механизмы диффузии в упорядоченных сплавах очень сложны. Общей идеей, объединяющей мнения различных авторов, является предположение, что в упорядоченных твердых растворах позиции, соответствующие атомам разного сорта, неэквивалентны и образуют соответствующие подрешетки.

3.5. Электрические свойства твердых тел

3.5.1. Основы электронной теории электропроводности

Измерение электросопротивления является удобным методом исследования таких процессов в металлах и сплавах, как полиморфные превращения, старение, упорядочение, магнитные превращения. Это метод применяется также для контроля структурного состояния образца, например, при исследовании поведения точечных дефектов в деформированных, закаленных и облученных материалах (см. п. 2.1.5).

При приложении к проводнику электрического поля $\boldsymbol{E}$ в нем возникает электрический ток, плотность которого согласно закону Ома пропорциональна $\boldsymbol{E}$:

$$\boldsymbol{j} = \sigma \boldsymbol{E}\,. \qquad (3.110)$$

Коэффициент пропорциональности σ называется *удельной электропроводностью* (*проводимостью*). Она определяется природой объекта и не зависит от его формы и размеров. Часто удобнее пользоваться не удельной электропроводностью, а *удельным электро-*

сопротивлением ρ, который является величиной, обратной удельной электропроводности (ρ =1/σ). Как известно, ρ может быть получено измерением электросопротивления R на образце длиной l и сечением S ($R = \rho l/S$).

Удельное электросопротивление измеряется в $\text{Ом}\cdot\text{м}$. У металлов при температурах близких к комнатной $\rho \approx (10^{-8} \div 10^{-7})\ \text{Ом}\cdot\text{м}$ или $(1 \div 10)\ \text{мкОм}\cdot\text{см}$. Самым лучшим проводником является медь с удельным сопротивлением при комнатной температуре $1{,}55\ \text{мкОм}\cdot\text{см}$.

Рассмотрим теорию электропроводности *на основе приближения свободных электронов* (см. п. 3.2.1), то есть без учета движения электронов в периодически изменяющимся поле кристаллической решетки.

Возникновение тока в проводнике свидетельствует о том, что под действием поля электроны приобретают направленное движение. Такое направленное движение называют *дрейфом* электронов, а среднюю скорость этого движения – скоростью дрейфа $\boldsymbol{v}_д$. Скорость дрейфа электронов определяется характером и частотой столкновений электронов с центрами рассеяния, которыми могут быть области искажения кристаллической решетки, ее тепловые колебания (фононы) и др.

Вероятность столкновения в единицу времени обратно пропорциональна *времени релаксация электронов* τ, которое представляет собой время установления стационарной скорости дрейфа при включении или выключении электрического поля в проводнике. Строго за время релаксации принимают время, за которое скорость направленного движения электронов изменяется в e раз. Для чистых металлов $\tau \approx 10^{-14}\ \text{с}$. В большинстве случаев при рассеянии электронов на высокоэффективных центрах рассеяния (например, на высокочастотных фононах) за время релаксации можно принимать среднее время между столкновениями.

Вычислим скорость дрейфа электронов. На электрон, находящийся в проводнике, действует поле напряженностью $\boldsymbol{E}$ с силой $\boldsymbol{F} = -e\boldsymbol{E}$, где e – заряд электрона. Сообщаемое электрону массы m ускорение равно

$$\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = -e\frac{\boldsymbol{E}}{m}. \qquad (3.111)$$

Считая, что за время релаксации электрон полностью теряет свою скорость и затем под действием электрического поля набирает ее вновь, получим для приобретаемой в поле скорости дрейфа

$$\boldsymbol{v}_{\text{д}} = -\frac{e\boldsymbol{E}\tau}{m}. \qquad (3.112)$$

Так как заряд электрона отрицателен, то дрейф происходит в направлении, противоположном $\boldsymbol{E}$.

Если в единице объема находится n электронов, то плотность тока равна

$$\boldsymbol{j} = n(-e)\boldsymbol{v}_{\text{д}} = n\frac{e^2\boldsymbol{E}}{m}\tau. \qquad (3.113)$$

Отсюда с учетом (3.110) получим для электропроводности

$$\sigma = \frac{j}{E} = \frac{ne^2\tau}{m}. \qquad (3.114)$$

Таким образом, в рамках приближения свободных электронов электропроводность определяется только временем релаксации τ.

Первая попытка объяснить высокую электропроводность металлов была предпринята *Друде*, который предложил рассматривать электроны как свободные частицы, испытывающие мгновенные столкновения с ионами кристаллической решетки, а в промежутке между столкновениями не взаимодействующие ни с ионами, ни с электронами. В результате одного акта столкновения электрон полностью теряет свою скорость и затем набирает ее вновь. Тогда можно считать, что

$$\tau = l/v_{\text{д}}, \qquad (3.115)$$

где l – средняя длина свободного пробега электрона. С учетом этого получим следующее выражение для электропроводности:

$$\sigma = \frac{ne^2 l}{mv_{\text{д}}}. \qquad (3.116)$$

В модели Друде предполагается, что электроны подчиняются классической статистике Максвелла–Больцмана. В этом случае при

тепловом равновесии $\upsilon_д$ есть средняя квадратичная скорость $\upsilon_{ср.кв}$, которая в соответствии с законами классической статистики равна

$$\upsilon_{ср.кв} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}, \qquad (3.117)$$

где k – постоянная Больцмана. Тогда электропроводность

$$\sigma = \rho^{-1} = \frac{ne^2 l}{\sqrt{3kTm}}.$$

Найденные по этим формулам величины для металлов при температуре 77 К составляют: $\tau \approx (1-20)\cdot 10^{-14}$ с, $\upsilon_{ср.кв} \cong 10^7$ см/с, $l \approx (0{,}1 - 1)$ нм. Заметим, что длина свободного пробега l электронов имеет величину порядка межатомного расстояния.

Согласно модели Друде электрическое сопротивление должно изменяться с температурой по параболическому закону $\rho \sim T^{1/2}$, однако опыт дает значительно более сильную зависимость величины электросопротивления от температуры.

Дальнейшим развитием теории электропроводности металлов в рамках модели свободных электронов явилось применение к электронному газу квантовой статистики Ферми–Дирака (*теория Зоммерфельда*).

Из квантовой теории свободных электронов следует, что электронный газ в металле является *вырожденным*, и все квантовые состояния, расположенные ниже энергии Ферми, заняты электронами. Поэтому *внешнее поле может воздействовать лишь на электроны, расположенные вблизи уровня Ферми, переводя их на более высокие свободные уровни*. Это означает, что в вырожденном газе в формировании электропроводности (так же как и электронной теплоемкости и теплопроводности) могут участвовать не все свободные электроны, а лишь те из них, которые располагаются непосредственно вблизи уровня Ферми. Поэтому в качестве времени релаксации в выражении (3.115) следует брать время пробега электронов, обладающих энергией, практически равной энергии Ферми. Средняя скорость электронов, участвующих в переносе заряда, равна так называемой *скорости Ферми* υ_F, определяемой из энергии Ферми E_F:

$$v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m}}\,. \qquad (3.118)$$

Для определения времени релаксации τ_F необходимо знать расстояние, которое проходит электрон в направлении дрейфа до полной потери скорости. В теории Друде полагалось, что после столкновения электрона с ионом решетки электрон полностью теряет свою скорость. Часто, однако, для полного уничтожения скорости в данном направлении требуется не одно, а в среднем ν столкновений с рассеивающими центрами (например, при взаимодействии с низкочастотными фононами). Средний путь, который пройдет электрон за ν столкновений, равен уже не средней длине свободного пробега l, а *средней транспортной длине свободного пробега* $L = \nu l$.

С учетом вышесказанного квантовая теория свободных электронов приводит к выражению для электропроводности, во многом подобному тому, что и классическое приближение (3.116):

$$\sigma = \frac{ne^2 L_F}{m\upsilon_F} = \frac{ne^2 \nu l_F}{m\upsilon_F}\,, \qquad (3.119)$$

где l_F – длина свободного пробега электронов, обладающих энергией Ферми.

Заметим, что основное отличие выражений для электропроводности в рамках классической и квантовой моделей свободных электронов заключается в принципиально разных подходах к определению длины свободного пробега и средней скорости электронов, участвующих в переносе заряда.

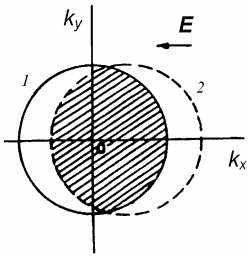


Рис. 3.88. Смещение поверхности Ферми в результате действия электрического поля

Переход к теории проводимости с учетом квантовых положений (хотя и в теории свободных электронов) позволяет связать проводимость со смещением сферы Ферми. При наличии поля все электроны будут испытывать действие силы в одном и том же направлении, и все электроны, находящиеся внутри объема фазового пространства, ограниченного поверхностью Ферми, получат ускорение. Схематически это показано на рис. 3.88.

Когда процессы рассеяния скомпенсируют эффект ускорения под действием поля, установится стационарное состояние, и объем, ограниченный поверхностью Ферми, будет оставаться в одном и том же смещенном положении 2. В кристалле устанавливается постоянный ток, пропорциональный приложенному полю, что соответствует выполнению закона Ома. Отметим, что электроны, состояния которых находятся внутри заштрихованной на рисунке области, фактически не испытали воздействия поля, так как их импульсы не изменились. В электропроводности, таким образом, эффективно участвуют только электроны с энергиями, близкими энергии Ферми. Проводимость можно связать со смещением сферы Ферми, которому препятствуют столкновения. Поскольку $\boldsymbol{F} = -e\boldsymbol{E} = \hbar \dfrac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{\mathrm{d}t}$, где волновой вектор $\boldsymbol{k} = \dfrac{m\boldsymbol{v}_F}{\hbar}$, то в отсутствие столкновений внешнее постоянное электрическое поле $\boldsymbol{E}$ смещает однородно все точки сферы Ферми в $\boldsymbol{k}$-пространстве за время τ на величину

$$\delta\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}(\tau) - \boldsymbol{k}(0) = -\frac{e\boldsymbol{E}}{\hbar}\tau .$$

Столкновения препятствуют перемещению сферы. В возникающем стационарном состоянии плотность тока

$$\boldsymbol{j} = n(-e)\delta\boldsymbol{v} = -\frac{ne\hbar\delta\boldsymbol{k}}{m} = -\frac{ne^2\tau}{\hbar}\boldsymbol{E} = \frac{ne^2 L_F}{m v_F}\boldsymbol{E} = \sigma\boldsymbol{E} .$$

Рассмотрение электропроводности в приближении свободных электронов дало возможность качественно объяснить электропроводность материалов, в которых имеются свободные электроны. Однако причина появления таких электронов в одних и их отсутствие в других материалах оставалась не выясненной. Введение квантовых понятий в теорию свободных электронов лишь показало, что электропроводность связана с переносом не всех, а лишь фермиевских электронов. Таким образом, вопрос о том, почему одни материалы проводники, другие – диэлектрики, третьи – полупроводники, остался открытым.

Для ответа на этот вопрос необходимо рассмотреть электропроводность с точки зрения квантово-механических представлений о

движении электронов в периодическом поле кристалла, т. е. с применением понятия энергетических зон (см. п. 3.2.2). При этом в строгой теории учитывается, что из-за взаимодействия с периодическим полем решетки волновые функции электрона становятся блоховскими функциями. Кроме того, электроны необходимо характеризовать некоторой *эффективной массой* $m_{\text{эфф}}$, которая вблизи границы зоны может сильно отличаться от m. Тогда выражение (3.119) для электропроводности запишется в виде

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_{\text{эфф}}} = \frac{ne^2\nu l_F}{m_{\text{эфф}} v_F}. \qquad (3.120)$$

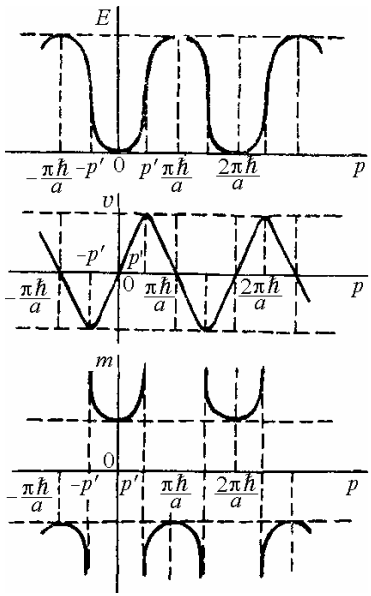


Рис. 3.89. Зависимость энергии (E), групповой скорости (υ) и эффективной массы (m) электрона от импульса p

Рассмотрим зависимость $m_{\text{эфф}}$ от положения уровня Ферми относительно границ зоны Бриллюэна. Можно записать, что

$$\frac{1}{m_{\text{эфф}}} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\mathrm{d}^2E(\boldsymbol{k})}{\mathrm{d}\boldsymbol{k}^2} = \frac{1}{\hbar}\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}\boldsymbol{k}},$$

где $E(\boldsymbol{k})$ – энергия электрона, $\boldsymbol{v}$ – средняя скорость (для данного случая это $\boldsymbol{v}_F$). В одномерном случае зависимости $E(k)$, $\upsilon(k)$ и $m_{\text{эфф}}(k)$ в системе расширенных зон имеют вид, указанный на рис. 3.89.

Из зависимостей для E, υ и m, представленных на рис. 3.89, видно, что в центральной части зоны Бриллюэна справедливо приближение свободных электронов, зависимость $E(k)$ является вогнутой функцией (участок $0P'$, где $E(k)$ изменяется по параболе). В этом случае эффективная масса $m_{\text{эфф}}$ положительна и почти не отличается от обычной m. При увеличении волнового вектора $\vec{\boldsymbol{k}}$ параболический вид кривой $E(k)$ исчезает и появляется точка перегиба

P'. В этой точке эффективная масса $m_{эфф} \to \infty$ и электрон перестанет ускоряться. После прохождения этой точки кривизна функции $E(k)$ изменит знак и вместе с этим изменит знак и эффективная масса $m_{эфф}$. Отрицательная масса будет характеризовать торможение электронов.

При сильном взаимодействии электронов с кристаллической решеткой эффективная масса велика. В переходных металлах *d*-электроны сильнее связаны с решеткой по сравнению с *s*-электронами, то есть имеют большую эффективную массу. Именно поэтому у переходных металлов наблюдается относительно низкая электропроводность.

Рассмотрим теперь различные варианты заполнения зон *Бриллюэна* (см. п. 3.2.2). В трехмерном пространстве волновых чисел первая зона Бриллюэна для простой кубической решетки представляет собой куб со стороной $2\pi/a$, а в двумерном пространстве – квадрат такого же размера.

В частично заполненных зонах энергетические уровни заполнены вплоть до некоторого значения волнового числа k, меньшего π/a. Поскольку состояния с волновыми векторами $\boldsymbol{k}$ и $-\boldsymbol{k}$ равновероятны, то число электронов с положительными и отрицательными скоростями будет одинаково, и ток идти не будет. При включении внешнего поля сфера Ферми смещается, и это равенство будет нарушено (рис. 3.90, *а*, *б*). В результате возникает электрический ток. Ситуация изменится, если зона заполнена полностью (рис. 3.90, *в*).

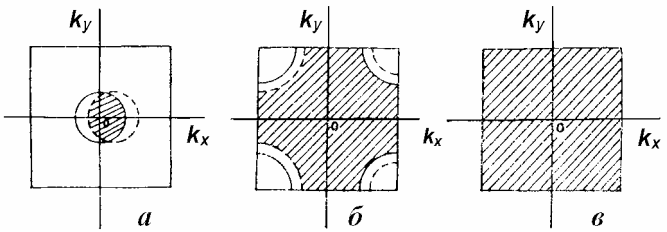


Рис. 3.90. Влияние внешнего поля на энергию электронов в частично (*а*, *б*) и полностью (*в*) заполненных зонах

Электропроводность в таких кристаллах будет отсутствовать. Дело в том, что в таких кристаллах суммарный импульс всех элек-

тронов, равный нулю в отсутствие электрического поля, не может изменяться при наложении поля, поскольку все разрешенные энергетические состояния заняты и нет свободных состояний, в которые могли бы перейти возбужденные электроны. Поэтому электроны не могут быть возбуждены, вследствие чего электрический ток не будет протекать. В этом случае кристалл будет изолятором.

То, каким образом, с точки зрения зонной теории, материал становится проводником, изолятором и полупроводником, наглядно видно из графиков зависимости плотности состояний электронов $N(E)$ от энергии E (рис. 3.91). В случае *проводника* зона Бриллюэна или заполнена не полностью, или происходит перекрытие зон (рис. 3.91, *а*, *б*). Для *диэлектриков* и *полупроводников* в нижней зоне все разрешенные состояния полностью заполнены электронами, в то время как верхняя зона полностью свободна. Между этими зонами имеется разрыв в энергии ΔE (рис. 3.91, *в*), называемый *шириной запрещенной зоны*.

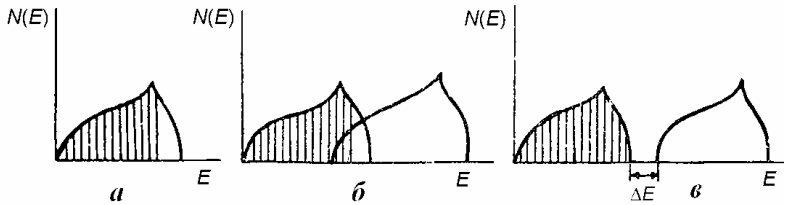


Рис. 3.91. Заполнение зон электронами: частично укомплектованная зона (*а*); перекрытие зон (*б*); разрыв между зонами (*в*)

Полупроводник – это твердое тело, в котором при $T = 0$ К наивысшая занимаемая энергетическая, так называемая *валентная зона* полностью заполнена, а в следующей – *зоне проводимости* – совершенно не содержится электронов. Самый низкий уровень энергии в зоне проводимости отделен от самого высокого энергетического уровня валентной зоны только небольшой полосой запрещенных энергетических уровней (*энергетической щелью*). Электроны валентной зоны в полупроводнике не очень сильно связаны со своими атомами и могут легко возбуждаться термическими, электромагнитными и другими подобными воздействиями и переходить в зону проводимости. При этом в валентной зоне оста-

ются носители положительного заряда, называемые *дырками*. Таким образом, полупроводниковые свойства связаны с присутствием некоторого количества электронов в зоне проводимости и наличием дырок в валентной зоне. Электроны и дырки возникают как при термическом возбуждении (при $T > \Delta E/\mathrm{k}$), так и при введении в кристаллическую решетку подходящих примесных атомов. Соответствующие процессы называют собственным и примесным возбуждением, а материалы, в которых они происходят, *собственными* и *примесными полупроводниками*.

Существование у собственных полупроводников узкой энергетической щели объясняет наблюдаемое возрастание проводимости с температурой. Это происходит из-за того, что число носителей заряда как положительного, так и отрицательного, возрастает с повышением температуры. Оценка числа возбужденных электронов, которое равно количеству дырок, приводит к следующему выражению:

$$n_i = 5 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2} \exp(-\Delta E/2\mathrm{k}T), \qquad (3.121)$$

где n_i – число возбужденных электронов, ΔE – ширина энергетической щели, T – температура. Аналогично изменяется и электропроводность полупроводников.

Различие между полупроводниками и диэлектриками является скорее количественным, чем качественным. И полупроводники, и диэлектрики имеют одинаковый характер заполнения зон, одинаковый характер изменения концентрации носителей с температурой (3.121), только к диэлектрикам относят такие вещества, у которых в силу больших значений ΔE электропроводность могла бы достигнуть заметных значений лишь при температурах, превышающих температуру их испарения. Условно вещества с шириной энергетической щели $\Delta E > 1$ эВ относят к диэлектрикам. В случае, когда $\Delta E = 1$ эВ и $T = 20$ °С ($\mathrm{k}T = 0{,}025$ эВ) количество электронов в зоне проводимости составляет $n \sim 5 \cdot 10^{19}$ м$^{-3}$. Для сравнения можно указать, что большинство твердых тел содержит $\sim 5 \cdot 10^{28}$ атомов в 1 м^3. Отсюда можно заключить, что лишь малая доля валентных электронов возбуждается и переходит в зону проводимости. Одним из лучших диэлектриков является алмаз ширина запрещенной зоны которого $\Delta E = 6$ эВ. Для сравнения высокочистые кремний и гер-

маний с собственной проводимостью имеют ΔE = 1,11 и 0,66 эВ соответственно.

Количество носителей тока любого знака можно повысить добавлением в полупроводник определенных примесей. Если введенными носителями являются электроны, то о полупроводнике говорят, что он принадлежит к *n*-типу (это *донорная проводимость*). При условии, что введенные носители – дырки, полупроводник принадлежит к *p*-типу (*акцепторная проводимость*). Например, для превращения германия из собственного полупроводника в примесный при 20 °С достаточно, чтобы концентрация примесей была больше одного атома на 10^9 атомов основного вещества.

Если полупроводник группы IVB периодической системы элементов, например германий, содержит примесь элемента группы VB, например сурьмы, которая образует раствор замещения, то каждый атом сурьмы вносит на один электрон больше, чем требуется для насыщения связей германия. Лишние электроны очень слабо связаны с атомами сурьмы, а их энергетические уровни расположены в энергетической щели германия непосредственно ниже зоны проводимости на величину ΔE_d (рис. 3.92, *а*). Величина $\Delta E_d \sim 0{,}01$ эВ для всех элементов группы VB в германии и ~ 0,04 эВ в кремнии.

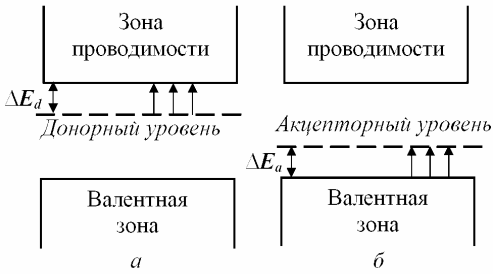


Рис. 3.92. Положение энергетических уровней в донорном (*а*) и акцепторном (*б*) полупроводниках

Если в твердом растворе сурьму заменить элементом группы IIIB, например бором, то каждый атом бора внесет на один электрон меньше, чем необходимо для насыщения четырех связей германия. В результате в энергетической структуре материала возникнет незаполненный энергетический уровень или дырка, которая также слабо связана с атомом бора. Она расположена выше валентной зоны на величину ΔE_a (рис. 3.101, *б*). Электроны валентной

зоны могут легко возбуждаться и переходить на подобные дополнительные акцепторные уровни. При этом в валентной зоне возникают дырки, которые служат носителями положительного заряда.

3.5.2. Зависимость электропроводности металлов от температуры

Удельная электропроводность металлов и сплавов зависит от температуры. Как правило, электропроводность уменьшается с повышением температуры. Для описания температурной зависимости электропроводности необходимо рассмотреть *механизмы рассеяния электронов* при протекании тока в проводнике:

– *рассеяние электронов на локальных неподвижных (статических) центрах* (дефектах кристаллической решетки, атомах примеси и т.п.);

– *рассеяние электронов тепловыми колебаниями решетки – фононами*.

В меру независимости этих процессов эффективная частота соударений равна сумме частот соударений первого и второго процессов, т.е. $1/\tau_{эфф} = 1/\tau_{деф} + 1/\tau_{фон}$. Это приводит к *правилу Матиссена* согласно которому полное удельное электросопротивление

$$\rho_{полн} = \rho_{ост} + \rho_{ид}(T), \qquad (3.122)$$

где $\rho_{ост}$ – не зависящее от температуры T остаточное удельное электросопротивление, связанное с чистотой и технологией получения образца металла и тем меньшее, чем совершеннее образец; $\rho_{ид}(T)$ – удельное электросопротивление идеальной решетки металла, обусловленное рассеянием на фононах и поэтому сильно зависящее от температуры.

Отношение $R_{полн}/R_{ост} = \rho_{полн}/\rho_{ост}$ является характеристикой совершенства и чистоты металла и часто используется в технических и исследовательских целях. В этом случае обычно определяют отношение электросопротивлений образца при комнатной и гелиевой температурах $R_{293K}/R_{4,2K}$. Для совершенных монокристаллов высокой чистоты это отношение достигает значений 10^5.

Для анализа температурной зависимости электропроводности перепишем выражение (3.122) в виде

$$1/\sigma = 1/\sigma_{\text{деф}} + 1/\sigma_{\text{фон}}(T), \qquad (3.123)$$

где первый член определяет электропроводность, обусловленную рассеянием электронов на дефектах и примесных атомах, а второй – на фононах.

Рассмотрим изменение электропроводности **в области высоких температур** (выше характеристической температуры Дебая θ_D – см. п. 3.7), когда основное значение имеет рассеяние электронов на фононах. Каждый атом решетки совершает беспорядоченные колебания около положения равновесия, оставаясь в пределах сферы с радиусом, равным амплитуде колебаний атомов a. Площадь поперечного сечения этой сферы, равную $S = \pi a^2$, можно принять за сечение рассеяния колеблющегося атома: электрон, проходя через проводник и попадая в один из таких дисков, будет испытывать рассеяние. При прочих одинаковых условиях вероятность попадания электрона в подобный диск будет, очевидно, пропорциональна площади диска, а длина свободного пробега электрона – обратно пропорциональна этой площади:

$$l \sim 1/S \sim 1/a^2 .$$

Энергия колеблющегося атома пропорциональна квадрату амплитуды колебаний: $E \sim a^2$. С другой стороны, средняя энергия атомов, совершающих тепловые колебания в твердом теле, пропорциональна абсолютной температуре тела: $E \sim T$. Поэтому в области высоких температур длина свободного пробега электронов, обусловленная рассеянием на тепловых колебаниях решетки, должна быть обратно пропорциональна температуре тела $l \sim 1/T$. При рассматриваемых температурах можно считать, что фононы обладают столь высокими средними импульсами, что уже в единичных актах столкновения электронов с ними электроны практически полностью теряют скорость в первоначальном направлении (т.е. число столкновений до потери скорости $\nu \cong 1$). Тогда из (3.120) следует, что и электропроводность металла в области высоких температур должна иметь такую же зависимость от температуры, что и длина свободного пробега l:

$$\sigma \cong \sigma_{\text{фон}} \sim T^{-1} . \qquad (3.123)$$

Этот же результат можно было получить сразу, воспользовавшись тем, что согласно (3.154) концентрация фононов в металле при высокой температуре $n_{\text{ф}} \sim T$.

Таким образом, в области высоких температур, в которой основное значение имеет рассеяние на фононах, электропроводность металлов обратно пропорциональна температуре.

В области низких температур ($T << \theta_D$) основное значение имеет рассеяние на ионизированных примесных атомах. Рассеяние состоит в том, что примеси отклоняют электроны, проходящие вблизи них, и тем самым уменьшают скорость их движения в первоначальном направлении.

Задача о рассеянии заряженных частиц заряженными центрами впервые была решена Э. Резерфордом при исследовании рассеяния α-частиц ядрами химических элементов. В применении к нашему случаю, формула для числа столкновений ν до полной остановки электрона имеет следующий вид:

$$\nu \sim \upsilon^4 \left(\frac{\varepsilon}{Zq} \right)^2 m \,, \qquad (3.124)$$

где υ и m – соответственно скорость и масса электрона; ε – диэлектрическая постоянная кристалла; Zq – заряд рассеивающего иона.

С другой стороны, длина свободного пробега электронов при рассеянии их на ионизированных примесях обратно пропорциональна концентрации примесных атомов и от температуры не зависит.

Учитывая это и подставляя ν из (3.124) в (3.120), получим для примесной электропроводности металла

$$\sigma_{\text{прим}} \sim \frac{\nu_F l_F}{\upsilon_F} \sim \upsilon_F^3 \sim \text{const.}$$

Таким образом, электропроводность металлов в области низких температур, обусловленная рассеянием на ионизированных примесях, не зависит от температуры. Это полностью соответствует правилу Матиссена.

Мы рассмотрели случай, когда в области низких температур основное значение имеет рассеяние на ионизированных примесных

атомах. Однако для очень чистых металлов, содержащих малое количество примесей, основным механизмам рассеяния электронов в области низких температур может оказаться рассеяние на фононах. Найдем зависимость $\sigma(T)$ для этого случая.

Из теории Дебая для теплоемкости известно (3.184), что при $T << \theta_D$ число фононов (центров рассеяния) $n_ф \sim T^3$. Значит и средняя длина свободного пробега

$$l \sim \frac{1}{n_ф} \sim T^3 . \qquad (3.125)$$

Эффективность рассеяния электронов на фононах также зависит от температуры. Оценим эффективность отдельного акта взаимодействия электрона с фононом при таких температурах. При взаимодействии электрона с фононом происходит поворот вектора импульса электрона $\boldsymbol{p}_{эл}$, а энергия изменяется незначительно (рис. 3.93).

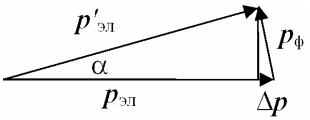


Рис. 3.93. Схема рассеяния электрона фононом

Изменение импульса электрона $\Delta p_{эл}$

$$\Delta p_{эл} = p_{эл} - p'_{эл}\cos\alpha \approx$$

$$\approx p_{эл}(1-\cos\alpha) = p_{эл}\sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right).$$

С учетом того, что $\alpha \approx \frac{p_ф}{p_{эл}} << 1$, получим

$$\Delta p_{эл} \approx p_{эл}\frac{\alpha^2}{2} = p_{эл}\frac{p_ф^2}{2p_{эл}^2}.$$

Учитывая, что при низких температурах отношение $p_ф / p_{эл}$ такого же порядка, как и T/θ_D, получим $\Delta p_{эл} \approx \frac{1}{2} p_{эл}\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2$. Настолько уменьшается импульс в первоначальном направлении в результате одного столкновения с фононом. Для полного уничтожения импульса электрона в этом направлении потребуется следующее число столкновений:

$$\nu \approx \frac{p_{эл}}{\Delta p_{эл}} \approx 2\left(\frac{p_{эл}}{p_{ф}}\right)^2 .$$

Очевидно, что это число столкновений $\nu \sim T^{-2}$. Окончательно с учетом (3.120) и (3.125) получим для температурной зависимости электропроводности

$$\sigma_{фон} \sim \frac{\nu_F l_F}{\upsilon_F} \sim T^{-5} . \qquad (3.126)$$

Итак, мы показали, что *при низких температурах электропроводность металлов, обусловленная рассеянием электронов на фононах, обратно пропорциональна* T^{-5}.

Точный учет взаимодействия между колебаниями атомов и электронов проводимости для случая низких температур выполняется с помощью методов квантовой статистики. При этом для удельного электросопротивления получается выражение (формула Блоха–Грюнайзена)

$$\rho_{фон} \approx \frac{KT^5}{A\theta_D^6} \int_0^{\theta_D/T} \frac{4x^4}{e^x - 1} dx , \qquad (3.127)$$

где K – постоянная, связанная с удельным объемом; θ_D – характеристическая температура Дебая, A – атомная масса.

Для высоких температур $T/\theta_D \geq 1$

$$\rho_{фон} \approx KT/4A\theta_D^2 .$$

При низких температурах $T/\theta_D << 1$ интеграл стремится к постоянному значению и сопротивление пропорционально T^5:

$$\rho_{фон} \approx 124{,}4KT^5/A\theta_D^6 .$$

Действительно, для металлов с поверхностью Ферми, близкой к сферической, закон T^5 начинает выполняться при $T/\theta_D < 0{,}1$. Примером таких металлов являются щелочные металлы. Для металлов со сложной поверхностью Ферми этот закон начинает выполняться при гораздо более низких температурах.

Как было показано выше, при высокой температуре сопротивление чистых металлов увеличивается прямо пропорционально температуре:

$$\rho_t = \rho_o(1 + \alpha(t - t_o)), \qquad (3.128)$$

где α – температурный коэффициент электрического сопротивления.

Для всех чистых металлов, за исключением переходных, $\alpha \approx 0{,}004$. Переходные металлы, и особенно ферромагнетики, имеют более высокое значение α (порядка 0,01).

В табл. 3.20 приводятся справочные данные по электрическим свойствам и характеристическим температурам Дебая ряда чистых металлов.

Таблица 3.20

Удельное электросопротивление ρ, температурный коэффициент α при 0 °С и характеристическая температура θ_D ряда металлов

Свойство	Металл						
	Al	Be	W	Fe	Cu	Mo	Ti
ρ, мкОм·см	2,50	3,2	4,89	8,6	1,55	5,03	42
α, 10^{-5} K^{-1}	460	900	510	651	433	473	546
θ_D, K	433	1481	383	477	347	423	420

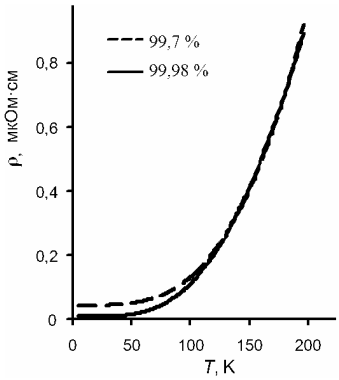


Рис. 3.94. Температурная зависимость электросопротивления бериллия различной чистоты

На рис. 3.94 приведена температурная зависимость электросопротивления для бериллия. Заметим, что поскольку этот металл имеет большое значение характеристической температуры, то нелинейный характер зависимости наблюдается в широком интервале температур.

У большинства переходных металлов (включая лантаниды и актиниды) при температуре $T < \theta_D$ температурная зависимость электросопротивления описывается как T^n, где n = 2–5,3. В переходных металлах при низких температурах наряду с рассеянием электронов на тепловых колебаниях решет-

ки действуют и другие механизмы рассеяния. Возможным механизмом является *переход валентных s-электронов на d-уровень*, тогда в температурной зависимости появляется член T^3. У многих переходных металлов зависимость электросопротивления описывается выражением вида $AT^2 + BT^5$, где A и B – постоянные. Появление квадратичного члена обусловлено *рассеянием электронов на электронах*.

Аномальное изменение электросопротивления переходных металлов наблюдается и при температурах выше характеристической. При этом отклонение от линейности у металлов IV и V групп отрицательное (более медленный рост сопротивления), у металлов VI группы отклонение от линейности положительное (ускоренный рост сопротивления).

У *ферромагнитных* металлов и сплавов температурная зависимость электрического сопротивления имеет дополнительные аномалии, обусловленные наличием спонтанной намагниченности. В Fe, Co, Ni ферромагнитные аномалии становятся заметными при температурах около $0{,}25\theta_K$, где θ_K – точка Кюри. Выше точки Кюри электросопротивление изменяется нормальным образом, как у парамагнитных металлов.

3.5.3. Эффект Холла

Наличием в твердых телах носителей тока обусловлено важное явление, получившее название эффекта Холла, который состоит в следующем. Пусть по проводнику прямоугольной формы, имеющему длину L, ширину b и толщину a, течет ток плотности j в направлении оси y от A к B (рис. 3.95).

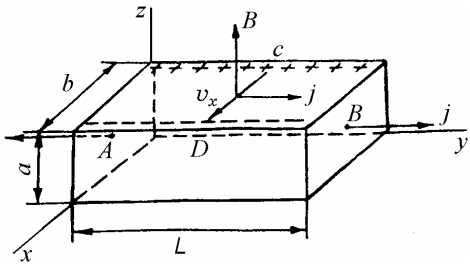


Рис. 3.95. Схема возникновения эффекта Холла

Выберем на боковых сторонах проводника точки C и D, разность потенциалов между которыми равна нулю. Если теперь проводник внести в магнитное поле, индукция которого $\boldsymbol{B}$ направлена перпендикулярно проводнику вдоль оси z, то между точками C и D возникает разность потенциалов граней U_X, называемая *электродвижущей силой эффекта Холла*. Как показывает опыт, при не слишком сильных полях U_X оказывается пропорциональной индукции поля B, плотности тока j и ширине проводника b:

$$U_X = R_X \cdot B \cdot j \cdot b. \qquad (3.129)$$

Коэффициент пропорциональности R_X является константой материала и называется *постоянной Холла*, имеющей размерность $м^3/Кл$.

Рассмотрим физическую природу эффекта Холла в металлах. Обозначим через $\boldsymbol{v}$ скорость направленного движения электронов, вызванного протеканием электрического тока через образец. Как известно, на движущиеся в магнитном поле заряды действует сила Лоренца, направленная перпендикулярно векторам $\boldsymbol{B}$ и $\boldsymbol{v}$:

$$\boldsymbol{F} = -e[\boldsymbol{v}\boldsymbol{B}].$$

Под действием силы Лоренца электрон будет отклоняться от первоначального направления движения к одной из граней. Вследствие этого одна сторона прямоугольного проводника заряжается отрицательно, а другая – обедненная электронами – положительно. В результате внутри образца возникает поперечное электрическое поле Холла $\boldsymbol{E}_X$. Процесс будет идти до тех пор, пока электрическое поле $\boldsymbol{E}_X$ не станет достаточно большим и не скомпенсирует силу, вызвавшую отклонение носителей заряда к боковым граням. При равновесии $e\boldsymbol{E}_X + e[\boldsymbol{v}\boldsymbol{B}] = 0$. Тогда разность потенциалов между точками D и C равна $U_X = b \cdot |\boldsymbol{E}_X| = b \cdot |[\boldsymbol{v}\boldsymbol{B}]|$. Учитывая, что плотность тока в проводнике $\boldsymbol{j} = (-e)n\boldsymbol{v}$, где n – концентрация электронов, находим $\boldsymbol{v} = -\boldsymbol{j}/ne$. Подставляя это значение в выражение для U_X, получим

$$U_X = \frac{b}{ne}|[\boldsymbol{j}\boldsymbol{B}]|. \qquad (3.130)$$

Сравнение этого выражения с (3.129) дает для постоянной Холла значение $R_X = 1/ne$. Постоянная Холла считается положительной, если векторы $\boldsymbol{j}$, $\boldsymbol{B}$, $\boldsymbol{E}_X$ образуют правовинтовую систему координат, и отрицательной, если эти векторы образуют левовинтовую систему координат. Таким образом, знак R_x совпадает со знаком носителей заряда.

В табл. 3.21 приведены результаты экспериментального определения постоянной Холла для ряда чистых металлов и сравнение с теоретическим расчетом, в предположении, что концентрация электронного газа n равна числу валентных электронов.

Таблица 3.21

Экспериментальные и расчетные значения постоянной Холла для чистых металлов

Металл	Na	Cs	Cu	Ag	Au	Bi	Be	Cd	Zn
$R_{X\,эксп}$, 10^{-11} м^3/Кл	–25	–78	–5,5	–8,9	–7,1	$-5\cdot10^4$	+24	+6	+10
$R_{X\,расч}$, 10^{-11} м^3/Кл	–24	–73	–7,4	–10	–10	– 4,1	–2,5	–6,4	–4,6

Из приведенных в табл. 3.21 данных следует, что удовлетворительное согласие теории с экспериментом существует для металлов первой группы таблицы Д. И. Менделеева и значительно менее удовлетворительное согласие для металлов других групп. Аномально высокое значение постоянной Холла имеют элементы V группы периодической системы Bi, Sb и As. У висмута, например, R_X почти в 10^4 раз больше, чем у меди. У ряда металлов (Na, Cs, Си, Ag и др.) эффект Холла имеет отрицательный знак, у других металлов (Be, Cd, Zn и др.) – положительный. Так как все металлы обладают электронной проводимостью, то, казалось бы, знак эффекта Холла у всех у них должен быть одинаков, вследствие того, что под действием магнитного поля поток электронов отклоняется вполне определенным образом. Тем не менее, у ряда металлов знак эффекта Холла оказался как раз противоположным. Объяснение этому явлению частично дает зонная теория твердого тела.

Из зонной теории известно, что если зона проводимости металла заполнена электронами менее, чем наполовину, то электроны такой зоны ведут себя нормально, как частицы, обладающие положительной эффективной массой и отрицательным зарядом. Знак постоянной Холла у таких металлов будет отрицательным (*нормальный эффект Холла*). К таким металлам относятся, например, элементы I группы таблицы Д. И. Менделеева. Если же зона проводимости металла укомплектована почти полностью, то остающиеся в ней незаполненные уровни – дырки – ведут себя как частицы, обладающие положительной эффективной массой и положительным зарядом. Такие металлы имеют дырочную проводимость, вследствие чего знак постоянной Холла у них положительный (*аномальный эффект Холла*). К таким металлам относятся цинк, кадмий, бериллий и др. Аномально высокая постоянная Холла у висмута объясняется низкой концентрацией электронов вне почти заполненных зон.

Эффект Холла получил широкое практическое применение. Это один из наиболее эффективных методов изучения энергетического спектра носителей заряда в металлах и полупроводниках. На его основе оказалось возможным создание ряда устройств и приборов для измерения токов высокой частоты, измерения постоянных и переменных магнитных полей. На эффекте Холла основано действие магнитных насосов для стимулирования циркуляции жидких металлов и других проводящих жидкостей, а также магнитогидродинамических (МГД) генераторов энергии.

3.5.4. Связь электросопротивления со строением сплавов

Электропроводность твердых растворов. При образовании твердого раствора электропроводность металла снижается независимо от того, больше или меньше электропроводность растворенного металла по сравнению с основным металлом. Это связано, в первую очередь, *с искажениями кристаллической решетки* и, соответственно, увеличением рассеяния электронов. Повышение электросопротивления при образовании твердого раствора может быть весьма значительным. Например, введение 0,2 ат.% As или Fe

в золото приводит к увеличению электросопротивления последнего в 2 раза.

Искажение решетки является не единственной причиной роста электрического сопротивления твердых растворов. Электрические свойства твердого раствора обусловлены также *химическим взаимодействием* компонентов, причем чем больше различие между их валентностями, тем больше добавочное сопротивление. Для малой концентрации легирующего компонента (кроме переходных металлов) справедливо соотношение

$$\rho = \rho_0 + p\xi,$$

где $\xi = a + b(z - z_p)^2$, ρ_0 – основное сопротивление, p – атомное содержание легирующего металла, a и b – константы ($a,\ b \approx 0{,}3 \div 0{,}5$ Ом·см), z и z_p – валентности легирующего компонента и металла-растворителя.

В зависимости от типа диаграммы состояния в металлических системах наблюдаются различные концентрационные зависимости электросопротивления.

Если два металла A и B образуют *непрерывный ряд твердых растворов* и их электронное строение не сильно отличается друг от друга (например, Cu–Ag, Cu–Au, Ag–Au), то согласно (3.120) электрическое сопротивление в сплавах различного состава будет определяться главным образом длиной свободного пробега электронов. Максимальное значение электросопротивления при этом имеет сплав, содержащий равное количество атомов металлов A и B (см. рис. 3.66, *а*). Сплав этого состава имеет максимально искаженную кристаллическую решетку. Концентрационная зависимость электросопротивления в этом случае носит параболический характер.

Если электронное строение металлов, образующих непрерывный ряд твердых растворов, заметно отличается друг от друга (например, в сплавах благородных металлов с переходными металлами), то максимум концентрационной зависимости электросопротивления смещается в сторону переходного металла. Это обусловлено переходом валентных электронов на более глубокие недостроенные *d*- и *f*-уровни переходных металлов, что приводит к уменьшению концентрации электронов проводимости.

При упорядочении твердого раствора электрическое поле ионного остова решетки становится более симметричным, что увеличивает длину свободного пробега и, соответственно, уменьшает электросопротивление. На рис. 3.71 приведены кривые зависимости электросопротивления сплавов меди с золотом от концентрации. В этой системе при низких температурах существуют два полностью упорядоченных сплава Cu_3Au и CuAu со специфическими кристаллическими сверхструктурами. Кривая *a*, аналогично кривым на рис. 3.66, соответствует закаленным сплавам, имеющим неупорядоченную структуру твердого раствора. Кривая *b* соответствует отожженным сплавам, в которых прошел процесс упорядочения. По расположению точек *m* и *n* относительно прямой *c* можно судить о степени дальнего порядка: для полностью упорядоченных твердых растворов они лежат практически на прямой.

Упорядочение твердых растворов необязательно связано с неограниченной растворимостью компонентов. Оно возможно и в промежуточных фазах. При этом электрическое сопротивление уменьшается.

Электропроводность гетерогенных систем. Электрическая проводимость сплава, состоящего из двух и более фаз, *аддитивно* складывается из проводимостей фаз. Правило аддитивности достаточно хорошо выполняется для нетекстурованных сплавов, состоящих из сравнительно крупных равноосных кристаллов. Проводимости фаз при этом должны несильно отличаться друг от друга. В таком случае электропроводность *изменяется линейно* в зависимости от объемной концентрации компонентов.

Однако в ряде случаев наблюдается существенное *отклонение от правила аддитивности*.

Такое отклонение имеет место в *мелкодисперсных системах*, когда размеры кристаллитов одной из фаз соизмеримы с длиной свободного пробега. В этом случае происходит дополнительное рассеяние электронов на включениях. Максимальный эффект рассеяния, а следовательно, и максимальное повышение электросопротивления соответствует размерам включений порядка 1 нм. При этом повышение электрического сопротивления может достигать 10–15%.

Также заметное отклонение от правила аддитивности наблюдается во многих *эвтектических сплавах*. Это во многом объясняется тем, что в дисперсной эвтектической смеси на величине проводимости сказываются искажения решетки по развитым границам кристаллов, входящих в эвтектику.

Электропроводность систем с образованием соединений. Электропроводность химических соединений (промежуточных фаз постоянного состава), как правило, значительно меньше электропроводности элементов, из которых состоит соединение. Уменьшение электропроводности при химическом взаимодействии компонентов объясняется тем, что *металлическая связь между атомами, по крайней мере, частично заменяется ковалентной или даже ионной* и концентрация носителей заряда уменьшается (см. п. 3.1.5). Это изменение характера межатомной связи при химическом взаимодействии металлов приводит часто к тому, что получающееся соединение становится даже полупроводником (например, Mg_2Sn, SbZn, Mg_3Sb_2). При отклонении химического состава соединения с полупроводниковым характером проводимости от идеального стехиометрического наблюдается резкое уменьшение электрического сопротивления.

Заметим, что для промежуточных фаз *дальтонидного* типа экстремум концентрационной зависимости любого свойства (в том числе электросопротивления) лежит внутри области гомогенности фазы, а для фаз *бертоллидного* типа – на границе области существования фазы.

Металлический характер проводимости наблюдается у алюминидов, нитридов, боридов, карбидов. Силициды (особенно с большим количеством атомов кремния) часто проявляют полупроводниковые свойства.

3.5.5. Влияние холодной деформации на электросопротивление

Удельное электрическое сопротивление *чистых металлов* даже при значительном наклепе (холодной деформации) возрастает всего лишь на несколько процентов (приблизительно на 2–6%). Уве-

личение сопротивления при деформации объясняется искажениями пространственной решетки кристаллов. Наклепанные металлы имеют большие значения остаточного сопротивления. Отжиг холодно-деформированного металла приводит к снижению электросопротивления вследствие частичного устранения дефектов решетки. Как правило, при температурах отжига, соответствующих температуре рекристаллизации, электросопротивление становится приблизительно равным исходному.

Аналогично чистым металлам ведут себя и однородные твердые растворы.

Наклеп же сплавов, образующих *неоднородные твердые растворы* (например, Ni–Cr, Ni–Cu, Fe–Al, Cu–Mn, Au–Cr и др), приводит к падению электросопротивления, которое снова возрастает при рекристаллизационном отжиге. Это связано с тем, что холодная механическая деформация разрушает неоднородную структуру твердого раствора и располагает атомы статистически.

Влияние холодной деформации и последующего отжига на электрическое сопротивление сплавов, имеющих *гетерогенную структуру*, определяется не только возникновением или устранением искажений решетки, но и изменением взаимного расположения структурных составляющих. Одним из проявлений этого явления, является тот факт, что под влиянием наклепа электрическое сопротивление стальной проволоки содержанием 0,58% углерода не только не возрастает, но весьма ощутимо уменьшается (на 5,5%).

Объясняется это тем, что пластинчатый перлит под влиянием деформации ориентируется пластинками цементита, имеющими высокое сопротивление, вдоль проволоки, понижая тем самым электросопротивление сплава. Уменьшение электрического сопротивления в результате образования ориентированной структуры преобладает над его увеличением, получающимся вследствие наклепа феррита. Отпуск при температуре 400–650 ^{o}C деформированного образца приводит к дальнейшему уменьшению сопротивления (рис. 3.96). Отжиг при более высокой температуре ликвидирует преимущественную ориентацию цементитных пластин, что повышает электросопротивление сплава.

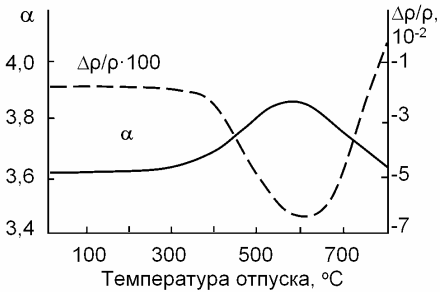


Рис. 3.96. Изменение электрического сопротивления (Δρ/ρ) и температурного коэффициента электросопротивления α стали с 0,58 % углерода в зависимости от температуры отжига после обжатия на 73,5 %

3.5.6. Изменение электрических свойств при фазовых превращениях

Зависимость электрических свойств от фазового и структурного состояний гомогенных и гетерогенных сплавов позволяет решать ряд научных и практических задач металловедения и физики металлов экспериментальным путем. Одним из важных направлений в таких исследованиях является изучение фазовых превращений различного типа с помощью измерения электрических параметров.

Магнитные превращения оказывают заметное влияние на электрические свойства. Так, у ферромагнитных металлов температурная зависимость электрического сопротивления имеет дополнительные аномалии, обусловленные наличием спонтанной намагниченности. В железе, кобальте, никеле ферромагнитные аномалии становятся заметными при температуре около $0{,}25\theta_K$, где θ_K – температура точки Кюри. Выше точки Кюри электросопротивление изменяется нормальным образом, как у парамагнитных металлов. Например, на рис. 3.97 приведено относительное изменение электросопротивления никеля и палладия в зависимости от температуры. В точке Кюри никеля отношение ρ/ρ_θ принято равным единице. Здесь ρ_θ – электросопротивление при темпера-

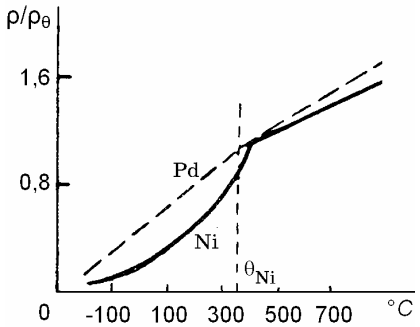


Рис. 3.97. Температурная зависимость ρ/ρ_θ никеля и палладия

туре точки Кюри никеля. Из рис. 3.97 следует, что при понижении температуры ниже θ_K никеля сопротивление ферромагнитного никеля падает резче, чем парамагнитного палладия.

При температуре плавления $T_{пл}$ электрическое сопротивление жидкого металла приблизительно в 1,5–2 раза больше, чем твердого, что можно объяснить нарушением строгого порядка атомов при плавлении, а также некоторым изменением межатомной связи. Скачкообразное изменение электросопротивления при плавлении большинства металлов (за исключением Ga, Hg, Sb, Bi) может быть рассчитано по формуле

$$(\rho_ж / \rho_{тв}) T_{пл} = \exp(80 L_{пл} / T_{пл}) , \qquad (3.131)$$

где $L_{пл}$ – скрытая теплота плавления (кДж/моль); $\rho_ж$ и $\rho_{тв}$ – электросопротивление жидкой и твердой фаз.

Электросопротивление сурьмы при плавлении в отличие от классических металлов уменьшается. Это связано с тем, что в твердом состоянии сурьма имеет решетку с выраженной в достаточной степени ковалентной связью. При плавлении эта связь разрушается и заменяется металлической. Изменение характера межатомной связи в сурьме и приводит к падению электросопротивления.

С помощью измерения электропроводности можно построить некоторые диаграммы состояния систем сплавов. Например, этим методом определяют линию ограниченной растворимости в системе.

Метод измерения электросопротивления был применен для изучения изотермического распада аустенита с помощью построения изотерм электрического сопротивления при различных температурах распада. Анализ результатов применения магнитного и электрического методов позволил заключить, что моменты начала и конца превращения лучше и точнее улавливаются электрическим методом.

Измерениями электропроводности можно изучать не только внутренние превращения, идущие при закалке, отпуске, изотермическом распаде аустенита и других обработках, но и явления, происходящие при дисперсном твердении сталей и сплавов, не испытывающих аллотропического превращения.

На рис. 3.98 показано измерение электрического сопротивления при старении при температурах 20 и 225 °С сплава алюминия с 4,5 % меди.

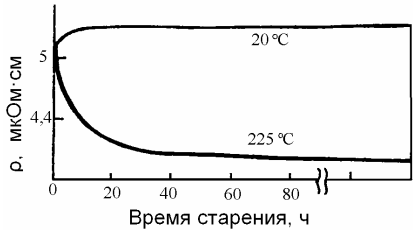


Рис. 3.98. Изменение электросопротивления при старении сплава алюминия с 4,5 % меди

Как следует из приведенной на рис. 3.98 зависимости, в отличие от высокотемпературного старения при 225 °С, приводящего в результате распада твердого раствора к падению электросопротивления, старение при 20 °С приводит к его повышению. Это связано с образованием на ранних стадиях старения зон Гинье–Престона, обладающих повышенной рассеивающей способностью по отношению к электронам проводимости, вследствие чего и растет электросопротивление. При высокотемпературном старении электросопротивление сплава уменьшается вследствие выделения из раствора соединения $CuAl_2$ с образованием собственной пространственной решетки.

3.5.7. Сверхпроводимость

Впервые явление сверхпроводимости было открыто Камерлинг-Онессом при исследовании электросопротивления ртути при низких температурах. Неожиданно было обнаружено, что при температуре T = 4,15 К электросопротивление образца скачкообразно уменьшилось до нуля. Температура, при которой исчезает электросопротивление, получила название *температуры перехода в сверхпроводящее со*стояние, или *критической температуры* $T_к$.

Свыше 40 металлических элементов периодической системы при различных условиях способны переходить в сверхпроводящее состояние. Среди чистых элементов минимальной $T_к$ обладает вольфрам ($T_к$ = 0,001 К); рекордное значение критической температуры 9,2 К принадлежит ниобию. Переход к бинарным сплавам со структурой типа А-15 позволил увеличить $T_к$ сначала до 18 К в соединении Nb_3Sn, а затем до 23,3К в соединении Nb_3Ge.

В 1986 г. Беднорц и Мюллер сделали первое сообщение о возможной *высокотемпературной сверхпроводимости* (ВТСП) в оксидной системе $BaO–La_2O_3–CuO$, в которой критическая температура сверхпроводящего перехода составляла 30–35 К. В настоящее время известны высокотемпературные оксидные сверхпроводники с $T_к > 100$ К. Таким образом, был перейден технически важный порог температура кипения жидкого гелия 4,2 К.

Исследованиями было обнаружено, что в сверхпроводниках любого состава при каждой заданной температуре ниже $T_к$ сверхпроводимость разрушается при определенном значении магнитного поля $H_к$, которое получило название *критического поля*, и *критической плотности тока* $j_к$ через образец. Максимальное значение критического поля (магнитной индукции) $B_к = \mu_0 H_к = 60$ Тл для низкотемпературных сверхпроводников было достигнуто в фазах Шевреля для соединения $PbMo_6S_8$. Еще более высокие значения критического поля наблюдаются у керамических высокотемпературных сверхпроводников. Самые высокие значения плотности критического тока $j_к$ при $T \sim 0$ К до 10^{11} А/м^2 были достигнуты на соединениях со структурой типа А-15.

Величина критического поля возрастает при понижении температуры, так что на диаграмме $H_к – T$ (рис. 3.99) значения критических полей описываются кривой, ограничивающей на этой диаграмме область существования сверхпроводящего состояния. Кривая $H_к – T$ для различных сверхпроводников представляет собой параболу:

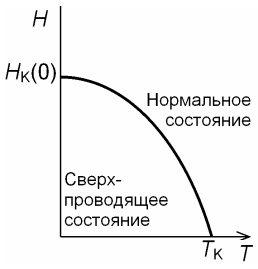


Рис. 3.99. Зависимость критического магнитного поля $H_к$ от температуры

$$H_к(T) = H_к(0)\left[1 - \left(\frac{T}{T_к}\right)^2\right].$$

Такой простой характер зависимости $H_к(T)$ принципиально упрощает методику определения больших значений критического поля при температурах, близких к 0 К. Для этого достаточно экспериментально определить зависимость $T_к(H)$ в слабых полях и провести экстраполяцию значений критического поля на нужную температуру.

Мейсснером и Оксенфельдом было установлено, что при охлаждении сверхпроводника в магнитном поле и переходе его в сверхпроводящее состояние наблюдается выталкивание магнитного поля из образца. Сверхпроводник ведет себя как *идеальный диамагнетик,* внутри которого магнитная индукция $B = 0$. *Идеальный диамагнетизм, также как и отсутствие электросопротивления у металла в сверхпроводящем состоянии является фундаментальным свойством явления сверхпроводимости*.

Но внешнее магнитное поле все же проникает в образец на характерную величину $\lambda \sim 10^{-8}$ м, получившую название *глубины проникновения магнитного поля* в сверхпроводник. В этом поверхностном слое циркулируют незатухающие электрические токи, создающие магнитный момент, компенсирующий внешнее магнитное поле.

При переходе материала в сверхпроводящее состояние происходит скачок теплоемкости за счет электронного вклада, решеточный вклад при этом не меняется. Кристаллическая структура сверхпроводника при переходе в сверхпроводящее состояние не изменяется.

Первой теорией, достаточно успешно описавшей свойства сверхпроводников, была теория Ф. Лондона и Г. Лондона, которая основывалась на *двухжидкостной модели* сверхпроводника. Считалось, что при $T < T_к$ в сверхпроводнике имеются сверхпроводящие и нормальные электроны. При $T \to 0$ К все электроны стремятся стать сверхпроводящими. Но эта теория не могла ответить на вопрос: что из себя представляют сверхпроводящие электроны?

Микроскопический механизм сверхпроводимости был установлен Дж. Бардиным, Л. Купером, Дж. Шриффером и Н. Н. Боголюбовым (так называемая *теория БКШ*). Так как кристаллическая структура не изменяется при сверхпроводящем переходе, естественно связать сверхпроводимость с изменением свойств электронной системы в металлах. Но электроны в металлах образуют ферми-систему. А с точки зрения квантовой механики в системе частиц с нецелочисленными спинами не может существовать явления сверхтекучести или сверхпроводимости. Сверхпроводимость и сверхтекучесть (открытая в жидком гелии при $T < 2{,}17$ К) могут существовать лишь в бозе-системах. Поэтому, чтобы объяснить сверхпроводимость, необходимо найти механизм, обеспечивающий

достаточно сильное притяжение между электронами, приводящее к образованию связанных электронных пар, обладающих нулевым или целочисленным спином.

Исходным пунктом теории БКШ служит признание наличия в сверхпроводниках так называемых *куперовских связанных пар электронов*. Они состоят из электронов с противоположно направленными импульсами и спинами. Возникает вопрос: за счет чего две отрицательно заряженные частицы могут притягиваться друг к другу? При этом для того чтобы образовалось сверхпроводящее состояние, силы притяжения должны превышать силу кулоновского отталкивания между электронами.

Наиболее вероятным механизмом, приводящим к притяжению электронов, является *взаимодействие пары электронов друг с другом с участием колебаний решетки* (фононов). При движении электрона в кристаллической решетке положительно заряженные ионы, рядом с которыми пролетает электрон, получают импульс силы в направлении электрона и начинают смещаться в этом направлении. Так как скорость электрона $\sim 10^6$ см/с, а частота колебаний атомов решетки $\sim 10^{13}$ с$^{-1}$, то за время смещения иона на максимальное расстояние под действием импульса, сообщенного иону электроном, электрон успевает сместиться на расстояние $\sim 10^{-7}$ м. В результате за движущимся электроном образуется область избыточного положительного заряда, к которому при определенных условиях может притягиваться другой электрон. Если возникающие таким образом силы притяжения между двумя электронами превышают силы кулоновского отталкивания, то образуются связанные двухэлектронные состояния, получившие название куперовской пары.

На языке квантовой механики это взаимодействие электронов в решетке можно характеризовать как процесс обмена взаимодействующих электронов с фононами. Электрон имеет импульс $\boldsymbol{p}_1$ и движется по кристаллу. В какой-то момент времени он возбудит колебание решетки (т.е. испустит фонон), а сам при этом перейдет в другое состояние $\boldsymbol{p}_1'$. В процессе испускания электроном фонона импульс сохраняется, т.е. $\boldsymbol{p}_1 = \boldsymbol{p}_1' + \boldsymbol{q}$, где $\boldsymbol{q}$ – импульс фонона. Этот

фонон почти мгновенно поглощается вторым электроном, имеющим до взаимодействия импульс $\boldsymbol{p}_2$. В результате поглощения фонона второй электрон перейдет в состояние $\boldsymbol{p}_2'$, т.е. $\boldsymbol{p}_2 + \boldsymbol{q} = \boldsymbol{p}_2'$. Таким образом, в результате обмена фононом электроны из состояний $\boldsymbol{p}_1$, и $\boldsymbol{p}_2$ перешли в состояния $\boldsymbol{p}_1'$ и $\boldsymbol{p}_2'$. Значит, произошло рассеяние электронов друг на друге. При этом $\boldsymbol{p}_1 + \boldsymbol{p}_2 = \boldsymbol{p}_1' + \boldsymbol{p}_2'$. Согласно представлениям теории БКШ в сверхпроводящем состоянии происходит многократное рассеяние друг на друге электронов, образующих пару. Максимальное понижение энергии электронной системы при сверхпроводящем переходе происходит тогда, когда осуществляется наибольшее число разрешенных процессов рассеяния, т. е. когда суммарный импульс пары электронов равен нулю и спины электронов в паре противоположны.

Притягиваются друг к другу не все электроны, а только лежащие в небольшом слое около поверхности Ферми. При наложении электрического поля так же, как и в нормальном проводнике, в сверхпроводнике произойдет смещение распределения Ферми в фазовом пространстве относительно начала координат, но рассеяния электронов, как в простом проводнике, не будет, т.е. возникший ток не затухает, что и означает сверхпроводимость. Не происходит рассеяния и электронных пар.

В отличие от электронов, имеющих полуцелый спин, куперовская пара это по существу новая частица, имеющая спин, равный нулю. И, таким образом, в отличие от частиц с полуцелым спином, подчиняющихся запрету Паули и описываемых статистикой Ферми–Дирака, куперовские пары подчиняются статистике Бозе–Эйнштейна. Для них не существует запрета Паули.

В соответствии со статистикой Бозе минимальной энергией такая система частиц обладает тогда, когда все они находятся в одном состоянии; причем, чем больше их оказывается в этом состоянии, тем труднее какой-либо из частиц выйти из данного состояния. Происходит так называемая бозе–конденсация. Таким образом, все электронные пары имеют одинаковые волновые функции и, следовательно, одинаковые фазы. Отсутствие сопротивления в сверхпроводнике объясняется тем, что движение всех электронных пар в кри-

сталле можно описать как распространение одной суммарной электронной волны, которая не рассеивается решеткой, потому что решетка сама участвует в образовании этой волны, т. е. тепловые волны решетки – фононы – согласованы с электронной волной.

Расчет показывает, что размер куперовских пар, называемый *длиной когерентности* $\xi \sim 10^{-6}$–10^{-7} м. Это означает, что внутри области, занимаемой любой парой, окажутся центры многих миллионов пар ($\sim 10^7$ других пар). Следовательно, куперовские пары нельзя представлять в виде независимых частиц. Огромное перекрытие волновых функций пар усиливает эффект спаривания. Таким образом, процесс образования куперовских пар – это коллективный эффект.

При образовании куперовских пар энергия системы из двух электронов понижается на величину энергии связи электронов в паре, которую обычно обозначают Δ, т.е. для разрушения пары и появления двух независимых электронов требуется конечная энергия не менее Δ. Таким образом, спектр нормальных электронов отделен от энергетического уровня, соответствующего основному состоянию сверхпроводника, *энергетической щелью* Δ, которая возникает при переходе в сверхпроводящее состояние. По теории БКШ величина щели связана с $T_к$ соотношением $\Delta_{T=0} = 3{,}5\mathrm{k}T_к$, где k – постоянная Больцмана. Теория БКШ предсказывает, что вблизи критической температуры энергетическая щель уменьшается с ростом T по закону

$$\Delta(T) = 1{,}74 \cdot \Delta_{T=0}\left(1 - \frac{T}{T_к}\right)^{1/2}.$$

Кроме вышеизложенных, предлагались и другие теории сверхпроводимости. Например, экситонный механизм, модель резонирующих валентных связей и др. При экситонном механизме сверхпроводимости считают, что спаривание электронов происходит за счет взаимодействия не только с колебаниями решетки, но и с электронами тоже, т. е. возбуждениями электронного типа. Следует отметить, что теория БКШ не применима к высокотемпературной сверхпроводимости, поскольку установлено, что *механизм высокотемпературной сверхпроводимости не является фононным*. К

настоящему времени механизм высокотемпературной сверхпроводимости окончательно еще не установлен.

Все сверхпроводники можно разделить на два класса. *Сверхпроводники I рода* – это сверхпроводящие чистые металлы за исключением ниобия и технеция. Они имеют небольшие критические поля и обладают идеальным диамагнетизмом. *Сверхпроводниками II рода* являются в основном сплавы и соединения. Они характеризуются более высокими значениями критических полей, причем имеют два значения критического поля – нижнее $H_{к1}$ и верхнее $H_{к2}$. В полях меньше $H_{к1}$ сверхпроводники II рода являются идеальными диамагнетиками и полностью выталкивают из объема магнитное поле. В полях $H_{к1} < H < H_{к2}$ магнитное поле частично проникает в объем сверхпроводника, сохраняя при этом нулевое сопротивление. Такое состояние называется *смешанным* и характеризуется наличием в объеме сверхпроводящих и нормальных областей. Нормальные области располагаются параллельно силовым линиям магнитного поля в сверхпроводнике и имеют диаметр порядка двух длин когерентности – 2ξ (рис. 3.100).

Каждая нормальная область, называемая *флюксоидом* или *вихрем потока,* несет один *квант магнитного потока* $\Phi_0 = \pi\hbar / e$. Вихри потока образуют в монокристаллических областях сверхпроводящего материала упорядоченную вихревую решетку. С увеличением магнитного поля количество вихрей потока увеличивается, и при $H = H_{к2}$ они смыкаются и сверхпроводимость исчезает.

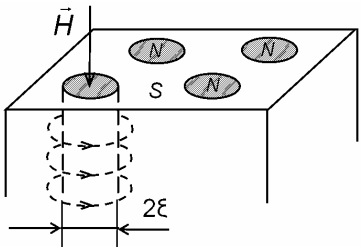


Рис. 3.100. Проникновение магнитного поля в сверхпроводник 2-го рода

Из вышесказанного нетрудно заключить, что величина верхнего критического поля определяется длиной когерентности:

$$B_{к2} = \Phi_0 / \pi\xi^2 = \hbar / e\xi^2 . \qquad (3.132)$$

При протекании электрического тока через сверхпроводник II рода в магнитном поле $H_{к1} < H < H_{к2}$ вихри потока взаимодействуют с ним и перемещаются в направлении, перпендикуляром на-

правлению поля и тока. Этот процесс сопровождается диссипацией энергии и может приводить к исчезновению сверхпроводимости. Поэтому большие транспортные токи могут наблюдаться только в материалах с закрепленными вихрями потока. Такие сверхпроводники II рода называются *жесткими*. Явление закрепления вихрей потока в объеме сверхпроводника называется *пиннингом*, а центры закрепления – *центрами пиннинга*. Эффективными центрами пиннинга являются скопления дислокаций, границы зерен и особенно мелкодисперсные включения несверхпроводящих фаз в объеме сверхпроводника. В жестких сверхпроводниках движение магнитного потока сильно затруднено дефектами, и кривые намагничивания обнаруживают сильный *гистерезис.*

Теория сверхпроводников I рода и II рода получила название *ГЛАГ* (Гинзбург–Ландау–Абрикосов–Горьков по имени ее авторов). Было показано, что сверхпроводниками I рода являются материалы, имеющие параметр Гинзбурга–Ландау $\lambda/\xi < 1/\sqrt{2}$ а у сверхпроводников II рода $\lambda/\xi > 1/\sqrt{2}$. Теория ГЛАГ объясняет существование смешанного состояния в сверхпроводниках II рода отрицательным знаком поверхностной энергии раздела нормальной и сверхпроводящей областей в случае малой длины когерентности и большой глубины проникновения магнитного поля.

Б. Джозефсоном было открыто явление *туннелирования сверхпроводящих электронов* между двумя сверхпроводниками, разделенными достаточно малым (~1 нм) изолированным слоем. Это привело к созданию целой серии измерительных приборов (так называемых сверхпроводящих квантовых интерферометров), которые обладают очень высокой чувствительностью и позволяют измерять разность потенциалов ~ 10^{-15} В, силу тока ~ 10^{-10} А и магнитное поле ~10^{-18} Тл.

В последние годы проводятся интенсивные исследования высокотемпературных керамических сверхпроводников. Наиболее изученными и перспективными являются соединения на основе иттрия $YMe_2Cu_3O_7$ (например, $YBa_2Cu_3O_y$, где y = 6 – 7) со структурой дефектного по кислороду перовскита, а также керамические соединения на основе висмута (Bi–Me^{2+}–Cu–O).

Многочисленные эксперименты, выполненные на монокристаллах, отдельных кристаллитах керамики и тонких пленках, показывают, что монолитный сверхпроводящий материал может нести ток более 10^9А/м^2 в магнитных полях 50 Тл при температурах кипения жидкого азота. Этого было бы вполне достаточно, чтобы удовлетворить требования как сильноточной энергетики, так и криоэлектроники. Однако реально на объемных сверхпроводящих материалах (керамике и проводах) пока достигнуты гораздо меньшие значения критических токов, которые к тому же сильно подавляется даже слабыми магнитными полями. Считают, что важнейшей причиной такого поведения является ослабление сверхпроводимости в местах контактов отдельных сверхпроводящих зерен керамики из-за очень малой длины когерентности в ВТСП–материалах.

3.6. Магнитные свойства твердых тел

3.6.1. Основные определения. Классификация веществ по магнитным свойствам

Любое тело, помещенное во внешнее магнитное поле $\boldsymbol{H}$, намагничивается, т. е. приобретает собственный магнитный момент, равный сумме проекций на направление $\boldsymbol{H}$ магнитных моментов атомов этого тела. Суммарный магнитный момент единицы объема тела называется интенсивностью намагничивания или *намагниченностью* $\boldsymbol{I}$:

$$\boldsymbol{I} = \frac{\sum \boldsymbol{p}_i}{V} , \qquad (3.133)$$

где $\boldsymbol{p}_i$ – магнитный момент i-го атома. В изотропных телах $\boldsymbol{I}$ есть вектор, параллельный или антипараллельный вектору $\boldsymbol{H}$. Величина намагниченности пропорциональна внешнему полю:

$$\boldsymbol{I} = \chi \boldsymbol{H} . \qquad (3.134)$$

Безразмерный коэффициент пропорциональности χ называется *объемной магнитной восприимчивостью.* В изотропных телах магнитная восприимчивость является скалярной величиной, а в анизотропных – тензорной. Поэтому в анизотропных средах направление

вектора намагниченности может не совпадать по направлению с направлением внешнего поля. Магнитная восприимчивость единицы массы называется *удельной восприимчивостью* $\chi_г$:

$$\chi_г = \chi / \rho,$$

а отнесенная к грамм-атому – *атомной восприимчивостью* $\chi_а$:

$$\chi_а = \chi_г \cdot A = \chi \cdot A/\rho , \qquad (3.135)$$

где A – атомная масса; ρ – плотность вещества.

Намагниченность $\boldsymbol{I}$ выражает интенсивность магнитного поля, создаваемого магнитными моментами атомов; она складывается векторно с индукцией внешнего магнитного поля $\boldsymbol{B}_0 = \mu_0 \boldsymbol{H}$ и определяет *индукцию поля* $\boldsymbol{B}$ внутри тела:

$$\boldsymbol{B} = \mu_0 (\boldsymbol{H} + \boldsymbol{I}) . \qquad (3.136)$$

Для изотропных тел векторную сумму можно заменить алгебраической:

$$B = \mu_0 (H + I).$$

Здесь $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнитная проницаемость вакуума.

В системе СИ намагниченность I и напряженность поля H измеряют в А/м, а индукцию B – в Теслах (1 Тл =1 В·с/м^2).

Выражение (3.136) можно преобразовать:

$$B = \mu_0 H + \mu_0 \chi H = (1+\chi)\, \mu_0 H = \mu_0 \mu H. \qquad (3.137)$$

В этом выражении $\mu = 1 + \chi$ – *относительная магнитная проницаемость* вещества.

Магнитная восприимчивость устанавливает связь между внешним магнитным полем и магнитным полем, создаваемым атомами тела. Магнитная восприимчивость может быть как положительной, так и отрицательной, так как вектор $\boldsymbol{I}$ либо параллелен, либо антипараллелен вектору $\boldsymbol{H}$.

Все вещества по их магнетизму можно разбить на два больших класса: *магнитно-неупорядоченные* и *магнитно-упорядоченные*. К первому классу относятся *диамагнетики* и *парамагнетики*. Ко второму – *ферромагнетики, антиферромагнетики* и *ферримагнетики*.

Элементарные магнитные моменты магнетиков первого класса хаотично расположены в пространстве, в магнетиках второго класса моменты расположены упорядоченно.

В магнитно-упорядоченных твердых телах локализованные в узлах решетки элементарные магнитные моменты располагаются упорядоченно за счет обменного взаимодействия между электронами, носящего электростатический характер.

Если локальные моменты имеют одинаковую величину и одно и то же направление, то мы имеем дело с явлением *ферромагнетизма.* В *антиферромагнетиках* равные по величине моменты направлены противоположно и компенсируют друг друга. В *ферримагнетиках* параллельные противоположно направленные моменты имеют разную величину. Поскольку в них соседние магнитные моменты не компенсируют друг друга, то ферримагнетики так же, как и ферромагнетики, являются *спонтанно намагниченными*, т.е. обладают макроскопической объемной намагниченностью даже в отсутствии внешнего магнитного поля.

Магнитная восприимчивость диа- и парамагнетиков очень мала (порядка $10^{-5} \div 10^{-7}$) и является величиной постоянной в обычных условиях, не зависящей от величины приложенного поля. Для парамагнитных веществ χ является величиной *положительной*, а для диамагнитных – *отрицательной*. В большинстве случаев абсолютные значения магнитной восприимчивости парамагнетиков выше, чем диамагнетиков. При помещении в неоднородное магнитное поле диамагнетик выталкивается, а парамагнетик втягивается в область высокой напряженности поля (вследствие антипараллельности векторов $\boldsymbol{I}$ и $\boldsymbol{H}$ в первом случае и их параллельности во втором). На этом принципе основана методика определения величины магнитной восприимчивости этих магнетиков.

Магнитная восприимчивость магнитно упорядоченных магнетиков (ферро- и ферримагнетиков) может достигать величины порядка 10^5. При достижении некоторой критической температуры магнитный порядок в магнитно упорядоченных магнетиках исчезает (температуры Кюри в ферро- и ферримагнетиках, Нееля – в антиферромагнетиках). В отличие от магнитно-неупорядоченных магнетиков магнитная восприимчивость упорядоченных магнетиков зависит от величины приложенного поля.

В соответствии с вышесказанным диа- и парамагнитные вещества принято называть слабомагнитными, а ферро- и ферримагнитные – сильномагнитными.

3.6.2. Магнитные свойства свободных атомов

Как было сказано выше, любое вещество, помещенное во внешнее магнитное поле, намагничивается. Объяснение физической сущности этого явления основано на представлении об атомном строении вещества и электронно-ядерном строении атомов.

Рассмотрим вначале магнитные свойства свободных, изолированных друг от друга атомов. Такой случай реализуется, например, в идеальных газах. Известно, что атомы имеют электронно-ядерное строение: в центре атомов расположено положительно заряженное ядро из нейтронов и протонов, а вокруг ядра (согласно квазиклассической планетарной модели) по замкнутым орбитам движутся электроны. Вращающийся по орбите электрон эквивалентен замкнутому контуру с током, имеющему магнитный момент $\boldsymbol{M}$, равный произведению силы тока i на площадь контура s:

$$M = is.$$

Ток i, создаваемый электроном с зарядом e, движущимся по круговой орбите радиусом r с частотой v, равен $i = ev = e\omega_0/2\pi$. Тогда орбитальный магнитный момент электрона массой m равен $M = \frac{e\omega_0}{2\pi} \cdot \pi r^2 = \frac{e}{2m} mr^2\omega_0 \cdot$ Здесь выделена величина $l_{\text{мех}} = mr^2\omega_0$, которая представляет механический момент электрона при его движении по орбите. Можно записать:

$$\boldsymbol{M} = -\frac{e}{2m} \cdot \boldsymbol{l}_{мех},$$

поскольку заряд электрона отрицателен и ток течет в сторону, противоположную направлению вращения. Отношение модулей механического и магнитного моментов называется *гиромагнитным отношением*; для орбитального движения электрона оно равно

$$\gamma = \frac{|\boldsymbol{l}_{\text{мех}}|}{|\boldsymbol{M}|} = \frac{e}{2m} \cdot$$

Вследствие квантования $l_{\text{мех}}$ его наименьшее значение (квант) равно $h/2\pi = \hbar$, а *квант магнитного момента* или *магнетон Бора*

$$M_{\text{Б}} = \frac{e}{2m} \cdot \hbar = 9{,}274 \cdot 10^{-24}\ \text{А} \cdot \text{м}^2 . \qquad (3.138)$$

Таким образом, орбитальное движение электрона приводит к появлению орбитального магнитного момента.

Кроме орбитального магнитного момента, электрон обладает *собственным* или *спиновым магнитным моментом*

$$M_{\text{спин}} = \frac{e}{2m} \cdot \hbar, \qquad (3.139)$$

который численно равен магнетону Бора. Необходимо отметить, что спиновое гиромагнитное отношение в два раза больше, чем орбитальное, так как спиновый механический момент равен $\hbar$ /2.

Собственные магнитные моменты есть и у других частиц, из которых состоит атом, – протонов и нейтронов, но масса каждой из них в ~1836 раз больше массы электрона, поэтому их магнитные моменты во столько же раз меньше магнетона Бора (ядерный магнетон $M_{\text{яд}} = 5{,}051 \cdot 10^{-27}$ А· м^2).

Согласно квантовой механике модули механического $l_{\text{мех}}$ и магнитного $M_{\text{магн}}$ моментов электронных орбит атомов зависят от *орбитального квантового числа l*:

$$l_{\text{мех}} = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar ,$$

$$M_{\text{магн}} = \frac{e}{2m} \cdot \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar ,$$

где l = 0, 1, 2,..., $(n - 1)$, n – главное квантовое число. Таким образом, в состояниях с l = 0, т.е. в *s*-состояниях, орбитальные механический и магнитный моменты равны нулю, и только в состояниях *p*, *d, f* они отличны от нуля.

Аналогично для спина модули механического и магнитного моментов равны:

$$s = \sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar = \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}} \cdot \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar ;$$

$$\mu_{\text{спин}} = 2\sqrt{s(s+1)} \cdot M_{\text{Б}} = \sqrt{3} \cdot M_{\text{Б}},$$

так как для электрона в атоме спиновое квантовое число $s = 1/2$.

Для нахождения полного механического и магнитного моментов многоэлектронного атома необходимо найти сумму орбитальных и спиновых моментов всех его электронов. Вначале определяют суммарные моменты отдельных оболочек – орбитальный $\boldsymbol{L}$ и спиновый $\boldsymbol{S}$; этим полным моментам отвечают свои суммарные орбитальные и спиновые квантовые числа L и S, которые связаны с соответствующими квантовыми числами отдельных электронов. Модули векторов механического орбитального момента $\boldsymbol{L}$ и магнитного орбитального момента $\boldsymbol{M}$ определяются по формулам, подобным формулам для одного электрона:

$$|\boldsymbol{L}| = \sqrt{L(L+1)} \cdot \hbar\,; \; |\boldsymbol{M}_L| = \sqrt{L(L+1)} \cdot M_{\text{Б}};$$

$$|\boldsymbol{S}| = \sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar\,; \; |\boldsymbol{\mu}_s| = 2\sqrt{s(s+1)} \cdot M_{\text{Б}}.$$

Полный момент количества движения $\boldsymbol{J}$ оболочки многоэлектронного атома является векторной суммой суммарных орбитального $\boldsymbol{L}$ и спинового $\boldsymbol{S}$ моментов: $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}$, а его модуль определяется полным угловым квантовым числом J:

$$|\boldsymbol{J}| = \sqrt{J(J+1)} \cdot \hbar,$$

где $J = S + L,\ S + L - 1,\ ...,\ S - L + 1,\ S - L$. Такой порядок суммирования моментов, когда сначала формируются результирующие орбитальный $\boldsymbol{L}$ и спиновый $\boldsymbol{S}$ моменты, а затем они складываются в полный угловой момент $\boldsymbol{J}$, носит название *L–S*-связи, или связи по *Рессель–Саундерсу*.

Во внешнем магнитном поле полный магнитный момент атома может иметь $2J + 1$ возможных проекций. В качестве полного магнитного момента атома часто приводят максимальное положительное значение его проекции на направление магнитного поля: $Jg_J M_{\text{Б}}$, где

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

называется *фактором Ланде* для многоэлектронного атома.

Для объяснения магнитных свойств атомов различных элементов существенным является знание правил заполнения электронных слоев атомов по мере увеличения их атомных номеров. Эти правила были установлены немецким физиком Хундом из анализа атомных спектров элементов; они позволяют объяснить, какая комбинация суммарного орбитального и спинового моментов многоэлектронного атома имеет минимальную энергию, т. е. будет реализована в первую очередь. *Правило Хунда* (первое) гласит, что *наименьшей энергией обладает уровень с наибольшим (при заданной электронной конфигурации) значением суммарного спина и наибольшим суммарным орбитальным моментом* $\boldsymbol{L}$ (для спинов это означает преимущественность параллельной ориентации). Согласно правилу Хунда у атомов переходных и редкоземельных элементов недостроенные *d*- или *f*-оболочки обладают всегда нескомпенсированными (не равными нулю) спиновыми и орбитальными магнитными моментами. В атомах нормальных (не переходных) элементов магнитно активны только недостроенные валентные слои (если они есть), а все внутренние слои полностью достроены и поэтому имеют нулевой результирующий магнитный момент. Отметим, что не равным нулю моментом обладает атом кислорода, у которого четное число электронов, но спиновые моменты двух из них нескомпенсированы.

Таким образом, магнитные свойства изолированных атомов зависят только от строения их электронных оболочек. Существуют атомы как с нулевым, так и с отличным от нуля суммарным магнитным моментом.

При воздействии на свободный атом внешнего магнитного поля проявляются два эффекта – поляризационный и ориентационный. *Поляризационный эффект* состоит в возникновении у атома магнитного момента, направленного против вызвавшего его внешнего поля; этот эффект и есть *диамагнетизм* атомов. Диамагнетизм – это универсальный магнитный эффект, присущий всем атомам без исключения.

Ориентационный эффект действия внешнего магнитного поля проявляется только в том случае, если атом имеет ненулевой соб-

ственный магнитный момент. В этом случае магнитный момент атома устанавливается параллельно внешнему магнитному полю; этот ориентационный эффект намагничивания называется *парамагнетизмом.*

3.6.3. Физическая природа диамагнетизма

Независимо от того, равен ли нулю или нет результирующий магнитный момент изолированного атома, при помещении атома во внешнее магнитное поле у него возникает магнитный момент, направленный против поля $\boldsymbol{B}_0$, т.е. диамагнитный момент. Согласно квазиклассической модели атома, электроны движутся по замкнутым орбитам, каждая из которых может быть представлена как виток с током. Из теории электромагнетизма в соответствии с законом Ленца следует, что при изменении магнитного потока через контур с током (т.е. при помещении атома во внешнее магнитное поле $\boldsymbol{B}_0$) в контуре возникает ЭДС индукции и индуцированный магнитный момент, направленный против $\boldsymbol{B}_0$. Таким образом, очевидно, что диамагнетизм присущ всем веществам без исключения, однако диамагнитные свойства оказываются более слабыми, чем другие магнитные эффекты – пара- или ферромагнитные. В чистом виде *диамагнетизм наблюдается в веществах, атомы или молекулы которых имеют нулевой собственный магнитный момент в отсутствие внешнего поля* – таковыми являются, например, благородные газы.

Для количественного описания диамагнетизма рассмотрим электрон, вращающийся по круговой орбите радиусом r, плоскость которой перпендикулярна внешнему магнитному полю $\boldsymbol{B}_0$ (рис. 3.101, *а*).

Частота вращения в отсутствие поля определяется из равенства центробежной силы и силы кулоновского притяжения:

$$\frac{m\upsilon^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2}.$$

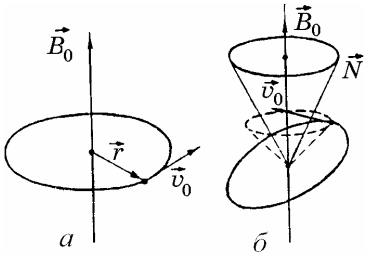


Рис. 3.101. Образование дополнительного магнитного момента:
а – при внешнем поле, перпендикулярном плоскости орбиты электрона;
б – при внешнем поле, не перпендикулярном плоскости орбиты

Угловая частота вращения равна

$$\omega_0 = \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon} \cdot \frac{e^2}{m^2 r^3} \right)^{1/2}.$$

Во внешнем поле $\boldsymbol{B}_0$ на электрон дополнительно действует сила Лоренца $\boldsymbol{F} = e[\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}_0]$, которая направлена по радиусу орбиты к ее центру или от центра в зависимости от направления поля $\boldsymbol{B}_0$.

Уравнение движения запишется в виде

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon} \cdot \frac{e^2}{r^2} \pm veB_0,$$

а новая частота вращения $\omega = v/r$ может быть найдена из выражения

$$\frac{m\omega^2}{r} = \frac{m\omega_0^2}{r} \pm \frac{e\omega B_0}{r} \quad \text{или} \quad \omega^2 = \omega_0^2 \pm \frac{e\omega B_0}{m}.$$

Разложим $\omega^2 - \omega_0^2 = (\omega - \omega_0)(\omega + \omega_0)$ и, учитывая, что $\omega + \omega_0 \cong 2\omega$ получим

$$(\omega - \omega_0) \cdot 2\omega = \pm \frac{e\omega B_0}{m}$$

и

$$\omega = \omega_0 \pm \frac{eB_0}{2m} = \omega_0 \pm \omega_L, \qquad (3.140)$$

где $\omega_L = eB_0 / 2m$ есть ларморова частота.

Из (3.140) следует, что все электроны, независимо от направления их вращения, изменяют в магнитном поле частоту вращения на величину ω_L. Следовательно, изменяется их орбитальный магнитный

момент, причем направление добавочного момента, связанного с изменением частоты, противоположно направлению вектора $\boldsymbol{B}_0$.

Если магнитное поле не перпендикулярно плоскости орбиты, то под действием поля орбита прецессирует (рис. 3.101, *б*). Нормаль к плоскости орбиты описывает коническую поверхность вокруг $\boldsymbol{B}_0$, двигаясь с той же ларморовой частотой ω_L. Видно, что в результате прецессии орбиты электрон совершает дополнительное круговое движение, что вызывает появление дополнительного магнитного момента $\Delta M = -\dfrac{e^2 S}{4\pi m} \cdot B_0$.

Магнитный момент многоэлектронного атома равен сумме моментов отдельных электронных орбит. Если атом содержит z электронов, причем $\left\langle \rho^2 \right\rangle$ – средний квадрат расстояния электронов от оси, проходящей через ядро параллельно полю, то

$$\Delta M_{\text{ат}} = z\Delta M = -\frac{ze^2\pi\left\langle \rho^2 \right\rangle}{4\pi m} \cdot B_0 = -\frac{ze^2\left\langle \rho^2 \right\rangle}{4m} \cdot B_0 .$$

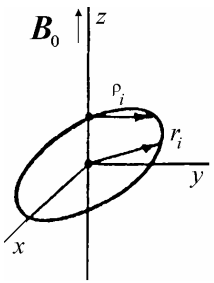


Рис. 3.102. Связь между средним значением квадрата расстояния электронов от оси и средним значением квадрата радиуса орбиты

Найдем связь между средним значением квадрата расстояния электронов $\left\langle \rho^2 \right\rangle$ и средним значением квадрата радиуса электронных орбит $\left\langle r^2 \right\rangle$ в случае сферически симметричного атома. Введем ортогональную систему координат, ось z совпадает с направлением внешнего поля $\boldsymbol{B}_0$ (рис. 3.102).

Если r_i – радиус орбиты, и ρ_i, – расстояние до оси z, то

$$\left\langle \rho^2 \right\rangle = \left\langle x^2 \right\rangle + \left\langle y^2 \right\rangle,$$

$$\left\langle r^2 \right\rangle = \left\langle x \right\rangle + \left\langle y \right\rangle + \left\langle z^2 \right\rangle \text{ и } \left\langle x^2 \right\rangle = \left\langle y^2 \right\rangle = \left\langle z^2 \right\rangle .$$

Поэтому $\left\langle \rho^2 \right\rangle = \dfrac{2}{3}\left\langle r^2 \right\rangle$.

Таким образом, дополнительный магнитный момент сферически симметричного атома равен

$$\Delta M_{\text{ат}} = \frac{2}{3} \cdot \frac{ze^2 2\left\langle r^2 \right\rangle}{4m} \cdot B_0 .$$

Учитывая, что намагниченность $I = n \cdot \Delta M_{\text{ат}}$, где n – число атомов в единице объема, получим окончательное выражение для объемной диамагнитной восприимчивости:

$$\chi = \frac{I}{H} = n\Delta M_{\text{ат}} \cdot \frac{\mu_0}{B_0} = -\frac{\mu_0 nze^2 \left\langle r^2 \right\rangle}{6m} . \qquad (3.141)$$

Из полученного выражения следует, что *диамагнитная магнитная восприимчивость не зависит от температуры и прямо пропорциональна порядковому номеру элемента z.*

Атомная диамагнитная восприимчивость связана с объемной соотношением $\chi_{\text{а}} = \chi \cdot V$, где V – атомный (мольный) объем. Нетрудно оценить, что атомная диамагнитная восприимчивость имеет величину порядка $\chi_{\text{а}} \approx 4\pi(-2{,}8z \cdot 10^{-9})$.

3.6.4. Физическая природа парамагнетизма

Парамагнетизм веществ есть проявление ориентационного воздействия внешнего магнитного поля в случае ненулевых собственных магнитных моментов атомов (или молекул) этого вещества. Ориентационное взаимодействие магнитных моментов атомов $\mu_{\text{ат}}$ и $\mu'_{\text{ат}}$ должно было бы существовать даже в отсутствие внешнего магнитного поля, однако энергия взаимодействия двух магнитных моментов, каждый из которых по порядку величины равен магнетону Бора, составляет

$$E_{\text{маг}} = \frac{\mu_0 \mu_{\text{ат}} \mu'_{\text{ат}}}{r^3} \approx \frac{4\pi \cdot 10^{-7} \cdot (9{,}24 \cdot 10^{-24})^2}{(1 \cdot 10^{-10})^3} \approx 10^{-23}\ \text{Дж} .$$

Это значение существенно меньше, чем энергия теплового движения ($kT \approx 10^{-21}$ Дж). Поэтому в отсутствие внешнего поля тепловое движение нарушает ориентацию магнитных моментов, и намагниченность отсутствует.

Классическая теория парамагнетизма была предложена П.Ланжевеном, затем ее обобщили с учетом квантовых представлений. Пусть каждый атом обладает магнитным моментом $\boldsymbol{\mu}_{ат}$. В отсутствие магнитного поля эти моменты ориентированы хаотически, так как взаимной ориентации препятствует тепловое движение атомов. При наложении внешнего магнитного поля, тем не менее, происходит ориентация магнитных моментов параллельно $\boldsymbol{B}_0$. Устанавливается динамическое равновесие между ориентирующим действием магнитного поля и разориентирующим действием теплового движения, в результате тело характеризуется определенной намагниченностью. Для ее вычисления необходимо просуммировать проекции $\mu_н$ магнитных моментов атомов $\boldsymbol{\mu}_{ат}$ на направление поля $\boldsymbol{B}_0$. При этом следует учитывать дискретность возможных значений $\mu_н$ из-за условия квантования:

$$\mu_н = gM_Б M_a ,$$

где g – множитель Ланде (равен 2 при спиновом магнетизме и 1 при орбитальном магнетизме); $M_Б$· – магнетон Бора; M_a – магнитное квантовое число, которое может принимать целочисленные значения от $-J_a$ до $+J_a$ (J_a – внутреннее квантовое число).

Энергия взаимодействия магнитного момента атома с полем равна $U = \mu_н B_0$. Согласно закону Больцмана вероятность распределения магнитных моментов по различным направлениям относительно направления магнитного поля равна

$$P = C \cdot \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) = C \cdot \exp\left(\frac{\mu_н B_0}{kT}\right).$$

Среднюю величину проекции магнитного момента атома $\langle\mu_н\rangle$ вычисляют по правилам статистики:

$$\langle\mu_н\rangle = \frac{\sum \mu_н \cdot \exp\left(\frac{\mu_н B_0}{kT}\right)}{\sum \exp\left(\frac{\mu_н B_0}{kT}\right)}.$$

Суммирование ведется по всем возможным $(2J_a+1)$ дискретным значениям $\mu_н$. Расчет по этой формуле дает следующий результат:

$$\langle \mu_н \rangle = gJ_a M_Б B_J(\beta), \tag{3.141}$$

где $B_J(\beta) = \frac{2J_a+1}{2J_a} \cdot \mathrm{cth}\left(\frac{2J_a+1}{2J_a}\right) \cdot \beta - \frac{1}{2J_a} \cdot \mathrm{cth}\left(\frac{\beta}{2J_a}\right)$;

$\beta = \frac{gJ_a M_Б B_0}{kT}$.

Функция $B_J(\beta)$ называется *обобщенной функцией Ланжевена* или *функцией Бриллюэна*.

Зная $\langle \mu_н \rangle$, нетрудно найти намагниченность для вещества, число атомов в единице объема которого равно n:

$$I = n \cdot \langle \mu_н \rangle = n \cdot gM_Б J_a B_J(\beta). \tag{3.142}$$

При $J_a \to \infty$, соответствующего отсутствию квантования проекции магнитного момента атома:

$$\mathrm{cth}\frac{\beta}{2J_a} \approx \frac{2J_a}{\beta};$$

$$\frac{1}{2J_a} \cdot \mathrm{cth}\frac{\beta}{2J_a} \to \frac{1}{\beta};$$

$$B_\infty(\beta) \to \mathrm{cth}(\beta) - \frac{1}{\beta} = L(\beta).$$

В этом случае выражение (3.142) переходит в *классическую формулу Ланжевена*

$$I = n\mu_{ат} L(\beta), \tag{3.143}$$

где функция Ланжевена $L(\beta) = \mathrm{cth}(\beta) - \frac{1}{\beta}$, а $\beta = \frac{\mu_{ат} B_0}{kT}$.

При больших полях и низких температурах $(\beta \to \infty)$ функция Ланжевена $L(\beta) \to 1$ и намагниченность выходит на насыщение $I_{нас} = n\mu_{ат}$ (рис. 3.103), так как силы магнитного упорядочения преобладают над силами теплового разупорядочения.

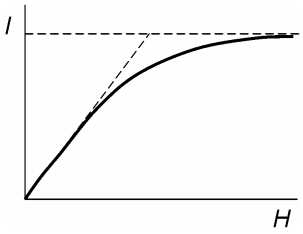


Рис. 3.103. Зависимость намагниченности парамагнетика от величины внешнего магнитного поля

С учетом того, что

$$\mathrm{cth}(\beta) = \frac{1}{\beta} + \frac{\beta}{3} - \frac{\beta^3}{45} + \ldots ,$$

при $\beta << 1$ (т.е. при $\mu_{ат} B_0 << kT$) в формуле (3.143) можно ограничиться первыми двумя членами ряда. Тогда можно считать, что $L(\beta) = \beta/3$. Окончательно классическое выражение для намагниченности парамагнетика можно записать в виде

$$I = n\mu_{ат} L(\beta) = n\mu_{ат} \cdot \frac{\mu_{ат} B_0}{3kT} = \frac{n\mu_0 \mu_{ат}^2}{3kT} \cdot H .$$

Следовательно, *парамагнитная восприимчивость*

$$\chi = \frac{I}{H} = \frac{n\mu_0 \mu_{ат}^2}{3kT} . \qquad (3.144)$$

Таким образом, в слабых полях и при не очень низких температурах (т.е. когда $\beta = \mu B_0 / kT << 1$) магнитная восприимчивость обратно пропорциональна температуре. При больших полях и низких температурах намагниченность выходит на насыщение, а восприимчивость стремится к нулю. Это является результатом того, что силы магнитного упорядочения преобладают над силами теплового разупорядочения.

Зависимость $\chi \sim 1/T$ в определенной области температуры и поля хорошо согласуется с опытом (*закон Кюри*). Этот закон справедлив для паров металлов и солей. Однако для твердых парамагнитных металлов закон Кюри не выполняется. Не выполняется он и для ферромагнитных материалов выше *ферромагнитной точки Кюри* $\theta_к$, когда ферромагнетик переходит в парамагнитное состояние. Для получения согласия теории с измеренными величинами

Вейсс ввел предположение, что в результате взаимодействия атомных (ионных) моментов создается дополнительное внутреннее поле. В этом случае температурная зависимость парамагнитной восприимчивости хорошо передается следующим соотношением, получившим название *закона Кюри–Вейсса*:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \qquad (3.145)$$

где C – постоянная Кюри; θ – *парамагнитная температура Кюри* (в ферромагнетиках она несколько выше $\theta_к$).

Ориентирующее действие внешнего магнитного поля сказывается на упорядочении не только собственных магнитных моментов атомов, но и на расположении спиновых магнитных моментов свободных электронов в металлах. Это было экспериментально обнаружено Дорфманом: оказалось, что магнитная восприимчивость диамагнитных металлов меньше (по абсолютной величине), чем магнитная восприимчивость ионизированных газов этих металлов. Например, для меди (в металлическом состоянии) $\chi_а = -5{,}4 \cdot 10^{-9}$ кг/кмоль, а для ионного газа $\chi_а = -18{,}0 \cdot 10^{-9}$ кг/кмоль.

Объяснение этому эффекту дал В. Паули. Им было показано, что свободные электроны в металле обладают парамагнетизмом и уменьшают абсолютное значение суммарной магнитной восприимчивости системы диамагнитный ионный остов – парамагнитный электронный газ.

Рассмотрим магнитные свойства электронного газа в металле подробнее. Магнетизм коллективизированных электронов может быть рассчитан только на квантово-механической основе. Он является спиновым магнетизмом. Каждый спин имеет свой магнитный момент, равный магнетону Бора $M_Б$, который при взаимодействии с полем обнаруживает парамагнитную восприимчивость.

Согласно принципу запрета Паули каждому состоянию с энергией E соответствуют два электрона с противоположно направленными спинами. На рис. 3.104 показано распределение Ферми-Дирака электронов с противоположно направленными спинами при отсутствии внешнего поля и при его наложении.

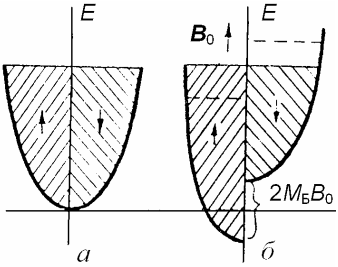


Рис. 3.104. Распределение свободных электронов с противоположно направленными спинами: *а* – при отсутствии внешнего поля; *б* – при наложении внешнего поля

При наложении внешнего поля функции плотности состояний $N^+(E)$ для электронов со спинами вдоль поля и $N^-(E)$ против поля сместятся по отношению друг к другу, так как энергия электронов с параллельными полю спиновыми магнитными моментами уменьшается, а энергия электронов с антипараллельными полю спиновыми магнитными моментами – увеличится. Количественно энергия каждого электрона изменится на величину, равную энергии взаимодействия спинового магнитного момента с полем: $E_0 = M_Б B_0$. Смещенные уровни уже не соответствуют минимуму энергии системы, поэтому электроны из распределения $N^-(E)$ перейдут в распределение $N^+(E)$. Но тогда число электронов с параллельной полю ориентацией спина будет больше, чем число электронов с антипараллельной ориентацией, следовательно, электронный газ приобретает парамагнитную намагниченность.

Можно пренебречь изменением функции $N(E)$ на интервале $2M_Б B_0$ (что правильно для полей напряженностью $B_0 \le 1$ Тл, так как энергия $M_Б \cdot B_0 \approx 9\cdot10^{-24}\cdot1 \approx 10^{-23}$ Дж много меньше энергии Ферми $E_F \approx 10^{-19} \div 10^{-18}$ Дж). Тогда $N^+(E_F) \approx N^-(E_F) \approx N(E_F)/2$, так как $N(E_F) = N^+(E_F) + N^-(E_F)$.

Суммарный магнитный момент электронов в системе

$$M = \left[N^+(E_F) - [-N^-(E_F)]\right] \cdot M_Б \cdot B_0 \cdot M_Б = N(E_F) \cdot M_Б^2 \cdot B_0 .$$

Тогда парамагнитная восприимчивость электронного газа

$$\chi_{эл}^{пара} = \frac{\mu_0 M}{B_0} = \mu_0 N(E_F) M_Б^2 . \qquad (3.146)$$

Эта положительная восприимчивость коллективизированных электронов получила название *парамагнетизма Паули*.

Учитывая то, что плотность состояний на сферической поверхности Ферми $N(E_F) = 3n_e / 2E_F$ (см. уравнения 3.4 и 3.5), получим окончательно для парамагнетизма Паули:

$$\chi_{\text{эл}}^{\text{пара}} = \frac{3n_e \mu_0 M_{\text{Б}}^2}{2E_F}, \qquad (3.147)$$

где n_e – концентрация свободных электронов (их число в 1 м^3).

Наряду с парамагнетизмам Паули в магнитном поле возникает индуцированный момент, направленный против поля, т.е. диамагнитная восприимчивость. Эта отрицательная составляющая магнитной восприимчивости коллективизированных электронов называется *диамагнетизмом Ландау*.

Диамагнетизм электронов обусловлен искривлением в магнитном поле траекторий движения свободных электронов, превращением их в периодические кривые. Учет квантовых свойств электронов приводит к тому, что всякое периодическое движение квантуется. Расчеты, проведенные Л Д. Ландау, показали, что магнитная восприимчивость, обусловленная *диамагнетизмом свободных электронов*, выражается соотношением

$$\chi_{\text{эл}}^{\text{диа}} = -\frac{n_e \mu_0 M_{\text{Б}}^2}{2E_F}. \qquad (3.148)$$

Сравнение формул (3.147) и (3.148) показывает, что парамагнетизм свободных электронов в три раза больше его диамагнетизма. Таким образом, коллективизированные электроны в металлах обладают парамагнитными свойствами и имеют восприимчивость

$$\chi_{\text{эл}} = \chi_{\text{эл}}^{\text{пара}} + \chi_{\text{эл}}^{\text{диа}} = \frac{n_e \mu_0 M_{\text{Б}}^2}{E_F}. \qquad (3.149)$$

Так как магнитное поле в парамагнетиках ориентирует магнитные моменты атомов в одном направлении, а тепловое движение, наоборот, разрушает этот порядок, эти явления используют для *получения сверхнизких температур*, близких к абсолютному нулю. Для этого парамагнитное вещество (обычно соли металлов, кото-

рые являются сильными парамагнетиками) охлаждают жидким гелием при наличии магнитного поля, а затем медленно размагничивают. При этом магнитные ориентирующие силы исчезают, и начинается тепловое разупорядочение магнитных моментов атомов, требующее затрат тепловой энергии. В результате температура вещества понижается и может достичь значения 0,001 К.

3.6.5. Магнитная восприимчивость слабых магнетиков

Диамагнитной восприимчивостью должны обладать все тела, металлы и сплавы. В тех случаях, когда они фактически парамагнитны, происходит наложение двух эффектов (диа- и парамагнетизма), причем диамагнетизм перекрывается более сильным парамагнитным эффектом (за счет парамагнетизма атомов или ионов, обладающих магнитным моментом, или парамагнетизма свободных электронов).

Диамагнетизмом обладают:

1) инертные газы в газообразном, жидком и кристаллическом состояниях, так как их атомы имеют полностью заполненные электронные оболочки и поэтому у них отсутствует магнитный момент;

2) газы, атомы и молекулы которых не имеют результирующего магнитного момента (например, O_2);

3) галоиды щелочных и щелочно-земельных металлов в жидком и кристаллическом состояниях, так как они представляют из себя ионные соединения, состоящие из катионов и анионов с заполненными электронными оболочками, т.е. с электронным строением подобным инертным газам (например, NaCl, KI, $MgCl_2$);

4) некоторые непереходные металлы и металлоиды, в которых диамагнетизм ионного остова преобладает над парамагнетизмом коллективизированных электронов проводимости.

Есть две причины диамагнетизма металлов и металлоидов:

– большое число электронов в атомах и большие радиусы электронных орбит, увеличивающие абсолютное значение диамагнитной восприимчивости ионного остова (3.141);

– малая плотность состояний электронов на поверхности Ферми, уменьшающая парамагнетизм свободных электронов (3.146).

Величина парамагнитной восприимчивости электронного газа приблизительно такая же, как диамагнитная восприимчивость внутренних заполненных оболочек атомов. Поэтому суммарная магнитная восприимчивость непереходных металлов невелика (табл. 3.22). Наиболее сильными диамагнетиками являются тяжелые металлы: Au, Sb, Bi, Hg, Pb.

Таблица 3.22

Магнитная восприимчивость непереходных металлов при комнатной температуре

Металл	Атомный номер	$\chi \cdot 10^6$	Металл	Атомный номер	$\chi \cdot 10^6$
Li	3	+ 2,4	Mg	12	+ 11,9
K	19	+ 8,5	Zn	30	– 15,6
Na	11	+ 5,6	Cd	48	– 19,1
Cu	29	– 9,5	Al	13	+ 21,0
Ag	47	–26,4	In	49	– 10,1
Au	79	–36,4	Pb	82	– 17,1
Be	4	–23,0	Bi	83	–163,3

Парамагнетиками являются вещества, в которых диамагнитный эффект подавляется парамагнетизмом атомов (ионов) или свободных электронов.

Парамагнитными свойствами обладают, в частности, следующие системы:

1) вещества, состоящие из атомов (или молекул) с ненулевым собственным магнитным моментом:

а) атомы и молекулы с нечетным числом электронов; в этом случае у них обязательно имеется нескомпенсированный спиновый магнитный момент (к ним относятся свободные атомы щелочных металлов, молекула NO, некоторые свободные органические радикалы);

б) свободные атомы или ионы, имеющие недостроенные внутренние *d*- или *f*-оболочки; нескомпенсированные спины одного или

нескольких электронов этих оболочек придают магнитный момент всему атому (переходные и редкоземельные элементы);

в) некоторые молекулы с четным числом электронов, например, O_2, S_2;

2) металлы, в которых парамагнетизм свободных электронов доминирует над диамагнетизмом ионных остовов, например K, Al ;

3) дефекты кристаллической решетки с нечетным числом электронов (примером могут служить *F*-центры в щелочно-галоидных кристаллах, вакансии и дивакансии в кремнии и т.д.).

3.6.6. Основы теории магнитного упорядочения

Опыты Эйнштейна–Де-Гааза и Барнета показали, что *ферромагнетизм обусловлен упорядоченным расположением спиновых магнитных моментов атомов с недостроенными внутренними оболочками*.

Рассмотрим расщепление энергетических уровней на подуровни для внешних электронов в переходных металлов, обладающих недостроенными внутренними оболочками. С точки зрения геометрии (n–1)*d*-уровни являются внутренними по отношению к *ns*-уровню валентных электронов, но на энергетической шкале (n–1)*d*-уровни расположены выше, чем *ns*-уровень. При сближении атомов переходных металлов до минимальных равновесных расстояний r_0 внутренние (n–1)*d*-уровни будут расщепляться слабее, чем внешние *ns*–уровни. Причем при расщеплении *d*- и *s*-уровней полосы подуровней перекрываются таким образом, что полоса (n–1)*d* располагается внутри *ns*-полосы (рис. 3.105).

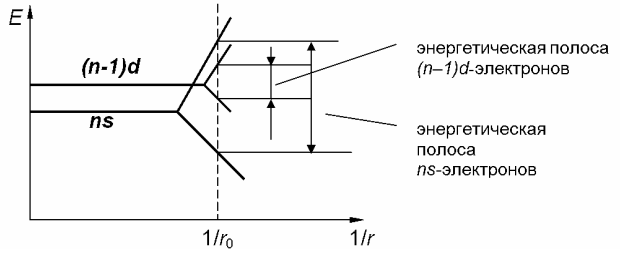


Рис. 3.105. Расщепление энергетических уровней в переходных металлах

В результате расщепления образуется относительно широкая энергетическая полоса *ns* с N подуровнями и относительно узкая (n–1)*d*-полоса электронов с 5N подуровнями (здесь N – число атомов в кристалле).

Так как в переходных металлах *d*-оболочки заполнены электронами не полностью, то в конденсированном состоянии происходит перераспределение электронов между *ns*- и (n–1)*d*-полосами. В качестве примера рассмотрим никель. Электронная конфигурация *изолированных* атомов никеля: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$, т.е. у никеля в 3*d*-состоянии 8 электронов и в 4*s*-состоянии – 2 электрона (рис. 3.106).

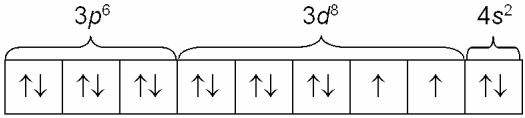


Рис. 3.106. Заполнение электронных оболочек в никеле

Если бы в *кристаллическом* никеле сохранялось бы это распределение электронов в расщепленных полосах (т.е. 4*s*-полоса была бы занята целиком, а полоса 3*d* – только на 0,8), то такое заполнение было бы энергетически невыгодно, так как в комбинированной энергетической полосе 4*s*–3*d* оставались бы свободные 3*d*-подуровни с энергией меньшей, чем занятые 4*s*-уровни. Поэтому в кристаллическом никеле имеет место перераспределение электронов по подуровням. Часть 4*s*-электронов переходит на свободные 3*d*-подуровни, в результате чего у металлического никеля имеется не 8 электронов на атом в 3*d*-состоянии, а 9,4 электрона, и в соответствии с этим в 4*s*-состоянии – 0,6 электрона на атом. Таким образом, нескомпенсированный спиновый магнитный момент электронов, находящихся на внутренней 3*d*-оболочке никеля, составляет 0,6$M_Б$ на атом. 4*s*-электроны являются в кристаллической решетке никеля коллективизированными и вклада в магнитный момент иона металла в решетке не дают. Нескомпенсированные спиновые магнитные моменты для атомов железа и кобальта составляют 2,22$M_Б$ и 1,7$M_Б$ соответственно.

Из квантовой теории следует, что два электрона могут иметь одинаковую кинетическую энергию, обладая антипараллельными спинами. Изменение ориентации спина у одного из электронов (переход из антипараллельного положения в параллельное) связано с переходом этого электрона на более высокий энергетический уровень с увеличением его кинетической энергии. Однако при таком переходе меняется и потенциальная энергия. Суммарное изменение потенциальной и кинетической энергии называется *обменной энергией*. Энергия обменного взаимодействия

$$E_{\text{обм}} = -2\sum_{i,j} A_{i,j}(\boldsymbol{s}_i \boldsymbol{s}_j), \qquad (3.150)$$

где $\boldsymbol{s}_i, \boldsymbol{s}_j$ – векторы электронных спинов атомов *i, j* в единицах $\hbar$ ($s = \pm 1/2$); A_{ij} – так называемый *обменный интеграл* для двух соседних атомов.

Характер ориентации спинов электронов определяется знаком обменного интеграла *A*.

Если обменный интеграл отрицательный ($A < 0$), то выгодным является антипараллельное расположение спинов, так как в этом случае $E_{\text{обм}} < 0$ и происходит уменьшение энергии системы. Этот случай соответствует *антиферромагнетизму*.

Если же обменный интеграл положительный ($A > 0$), то выгодным является параллельная ориентация спиновых моментов атомов, что соответствует *ферромагнетизму.*

Параллельная ориентация спинов заставляет электроны занимать более высокие уровни энергетической полосы, что сопровождается увеличением их кинетической энергии. Для существования ферромагнетизма необходимо, чтобы это увеличение не превышало выигрыша за счет потенциальной энергии обменного взаимодействия. Поскольку увеличение кинетической энергии электронов в металлах зависит от плотности состояний на уровне Ферми, то ее высокое значение является *благоприятным условием* для возникновения ферромагнетизма. В наиболее благоприятном положении находятся переходные металлы и лантаноиды, имеющие незаполненные внутренние *d*- и *f*-оболочки (рис. 3.107).

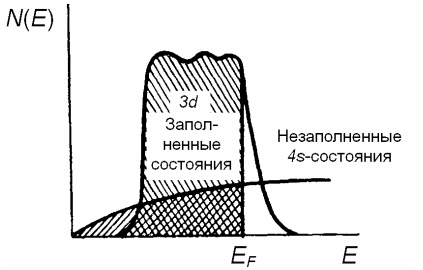


Рис. 3.107. Плотность электронных состояний в переходных металлах с незаполненной 3*d*–оболочкой

Обменное взаимодействие быстро убывает с расстоянием, поэтому при переходе к большому числу атомов (в кристалле) основной вклад в объемную связь вносят обменные силы между ближайшими соседними электронами. Гейзенберг разработал теорию, согласно которой магнитные моменты, образующие упорядоченную ферромагнитную (или антиферромагнитную) структуру, локализованы около узлов кристаллической решетки. Обменное взаимодействие электронов соседних ионов с недостроенными *d*- и *f*-оболочками приводит к перекрытию распределений заряда различных «магнитных» ионов. Однако во многих сплавах и химических соединениях «магнитные» ионы разделены немагнитными ионами с полностью заполненными электронными оболочками. В этом случае обменное взаимодействие осуществляется через электроны немагнитного иона. К ферромагнетизму может привести также обменное взаимодействие через электроны проводимости.

Величина и знак обменного интеграла зависят от расстояния между атомами. На рис. 3.108 приведена зависимость обменного интеграла от отношения параметра решетки *a* к диаметру 2*r* недостроенной электронной оболочки (кривая Бете).

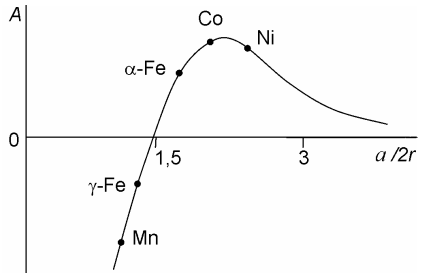


Рис. 3.108. Схематическая зависимость обменного интеграла *A* от отношения параметра решетки *a* к диаметру 2*r* незаполненной 3*d*-оболочки атома для переходных металлов группы железа (кривая Бете)

Отсюда следует, что из переходных металлов 3*d*-группы ферромагнетизм может существовать лишь в α-Fe, Co и Ni; γ-Fe, Mn и другие элементы этой группы, у которых отношение $a/2r < 1{,}5$, не являются ферромагнетиками. Если, однако, постоянную решетки марганца слегка увеличить так, чтобы это отношение оказалось порядка 1,5, то можно ожидать, что марганец станет ферромагнетиком. Опыт подтверждает это. Так введение в марганец небольших количеств азота, вызывающих увеличение параметра его решетки, приводит к возникновению ферромагнетизма.

Ферромагнетиками являются также сплавы Mn–Cu–Al (*сплавы Гейслера*) и соединения MnSb, MnBi и т.п., в которых атомы марганца находятся на расстояниях, больших, чем в решетке кристалла чистого марганца.

Таким образом, наличие в атоме внутренних недостроенных электронных оболочек и положительный знак обменного интеграла являются теми *необходимыми и достаточными условиями*, при которых возникает ферромагнетизм.

Следует отметить, что в ферромагнетиках помимо коллинеарных магнитных структур, в которых атомные моменты параллельны, возможны также геликоидальные, циклоидальные и синусоидальные структуры, наблюдающиеся в основном в редкоземельных металлах и сплавах на их основе.

При увеличении температуры магнитно-упорядоченных твердых тел магнитный порядок постепенно нарушается и при достижении некоторой критической температуры (точек Кюри θ_K в ферро- и ферримагнетиках, Нееля θ_N – в антиферромагнетиках) полностью исчезает. Температура Кюри связана с величиной обменного взаимодействия. Оценим эту величину исходя из того, что *при температуре Кюри суммарная тепловая энергия атомов равна энергии обменного взаимодействия полностью упорядоченных магнитных моментов*. Если ограничиться первой координационной сферой, то энергия обменного взаимодействия при полной параллельности спинов

$$E_{\text{обм}} = -NzA,$$

где N – число взаимодействующих атомов в объеме; z – координационное число; обменный интеграл $A = A_{ij}$ для ближайших соседей. Тогда

$$A \approx 2k\theta_K / z \,. \qquad (3.151)$$

Значения критической температуры Кюри θ_K для различных ферро- и ферримагнитных материалов могут сильно отличаться: Fe – 1043 К, Co – 1388 К, Ni – 627 К, Gd – 293 К, Dy – 85 К, Cu_2MnAl – 630 К, Fe_3O_4 – 858 К, $MnFe_2O_4$ – 560 К.

3.6.7. Доменная структура ферромагнетиков

Параллельное расположение спиновых магнитных моментов атомов с недостроенными *d*- или *f*-оболочками спинов приводит к самопроизвольному (спонтанному) намагничиванию ферромагнетика. Можно было бы ожидать, что намагниченность макроскопического образца должна быть близка к намагниченности насыщения. На опыте, однако, оказывается, что намагниченность образца часто равна нулю, а при помещении его в магнитное поле намагниченность возрастает и только при определенной напряженности внешнего поля достигает насыщения. Для объяснения такого поведения ферромагнетиков П. Вейсс выдвинул гипотезу о существовании в ферромагнетике *доменов – областей спонтанной намагниченности*. Н. С. Акулов и Ф. Биттер экспериментально доказали существование доменов, а теоретическое объяснение образования доменов предложили Л.Д Ландау и Е.М. Лифшиц. В домене все магнитные спиновые моменты расположены параллельно друг другу, в то время как при переходе от одного домена к другому направление намагниченности меняется. Намагниченность тела как целого представляет собой векторную сумму намагниченностей отдельных доменов.

В отсутствии внешнего магнитного поля и внутренних напряжений в теле вектор намагниченности домена направлен вдоль определенного кристаллографического направления – *оси легкого намагничивания* в кристалле. В железе (ОЦК) это направление [100], никеле (ГЦК) – [111] , кобальте (ГПУ) – [0001] (рис. 3.109).

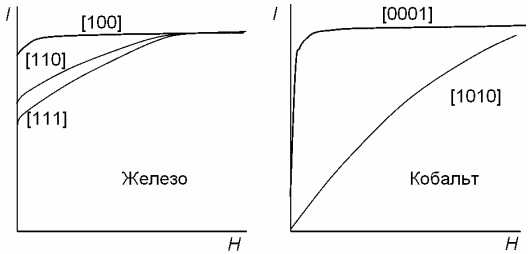


Рис. 3.109. Кривые намагничивания ферромагнитного монокристалла вдоль разных кристаллографических направлений в Fe и Co

На кривых намагничивания, снятых вдоль осей легкого намагничивания, насыщение достигается быстрее всего, т.е. при слабых намагничивающих полях; насыщение на кривых, снятых вдоль осей трудного намагничивания, достигается только в сильных полях.

В кристалле железа имеется шесть попарно противоположных направлений легкого намагничивания, в кобальте – два. Можно принять в первом приближении, что работа намагничивания вдоль этих осей равна нулю. Площадь между кривыми легкого и трудного намагничивания равна работе намагничивания кристалла вдоль оси трудного намагничивания. Рассмотрим процесс образования доменной структуры в кристалле кобальта, обладающего сильной магнитной анизотропией. Этот металл имеет только одну ось легкого намагничивания [0001].

На рис. 3.110 приведены возможные доменные структуры в таком одноосном кристалле. Покажем, что наименьшей энергией обладает структура на рис. 3.110, *г*.

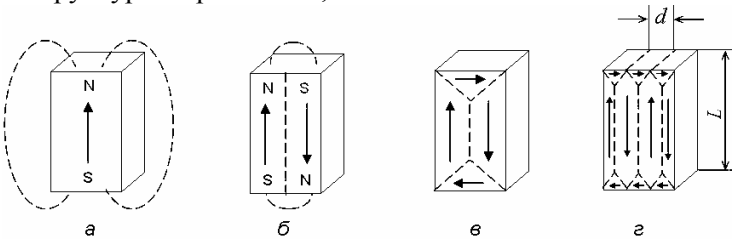


Рис. 3.110. Возможные доменные структуры в одноосном кристалле: однодоменная (*а*); двухдоменная без замыкающих доменов (*б*) и с замыкающими доменами (*в*); реальная структура (*г*)

На рис. 3.110, *а* структура имеет повышенную энергию из-за *магнитно-статической энергии*, связанной с появлением размагничивающего поля при наличии свободных полюсов. Эта энергия несколько уменьшается в случае *б*.

В структуре на рис. 3.110, *в* магнитное поле замкнуто внутри кристалла, магнитно-статическая энергия понижается, но появляется дополнительная энергия из-за наличия треугольных доменов, намагниченных вдоль направления трудного намагничивания. Появление дополнительной энергии обусловлено двумя факторами: *анизотропией магнитных свойств* (образование доменов с намагниченностью вдоль направлений, отличных от направлений легкого намагничивания должно приводить к повышению энергии системы) и *внутренними механическими напряжениями*, возникающими в результате изменения линейных размеров доменов при намагничивании (магнитострикции). То есть дополнительная энергия, которая называется *энергией анизотропии,* складывается из *энергии кристаллографической магнитной анизотропии* и *энергии магнитострикционной деформации.*

Энергия системы может понизиться за счет уменьшения относительного объема треугольных доменов (случай на рис. 3.100, *г*). Однако при этом появляются дополнительные границы раздела между доменами, обладающие повышенной энергией.

Как показал Блох, невозможно резкое изменение ориентации спинов при переходе через границу между доменами — это привело бы к большой потере в обменной энергии. Обменные силы допускают лишь небольшие изменения в ориентации спина между соседними атомами, поэтому граница между доменами должна состоять из большого числа атомов (рис. 3.111). Ее называют *доменной стенкой Блоха*. Однако при увеличении толщины стенки возрастает энергия магнитной анизотропии, так как спины в стенке Блоха ориентированы не вдоль осей легкого намагничивания. Баланс между обменной энергией и энергией анизотропии определяет толщину границы; в железе она составляет примерно 100 нм.

Поскольку доменная стенка обладает повышенной энергией, то разбиение ферромагнитного тела на домены происходит до определенного предела.

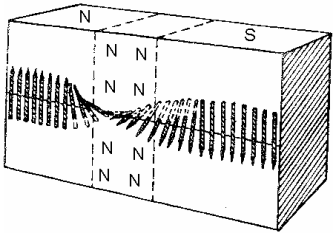


Рис. 3.111. Доменная стенка Блоха

Толщина равновесного домена d при отсутствии внешнего магнитного поля и механических напряжений зависит от величины обменной энергии A, поверхности кристалла L^2 и энергии кристаллической анизотропии K:

$$d \sim (AL^2/K)^{1/4}.$$

Чем больше обменная энергия и поверхность тела при постоянном его объеме (т.е. чем более оно вытянуто), тем толще домены, вытянутые вдоль направления легкого намагничивания в кристалле. Чем больше энергия кристаллической анизотропии, которая равна площади между кривыми легкого и трудного намагничивания, тем домены тоньше. Для железа при 20 ºС $K = 4{,}2 \cdot 10^4$, для кобальта $K = 41 \cdot 10^4$ Дж/м^3.

Примеры доменных структур в монокристаллическом и поликристаллическом материале приведены на рис. 3.112.

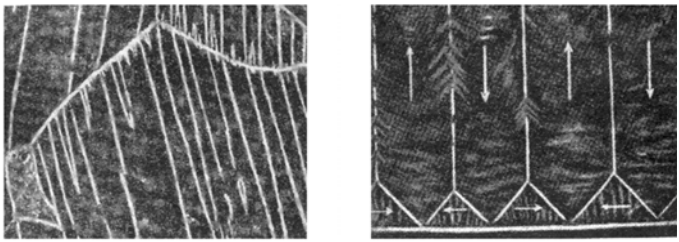


Рис. 3.112. Доменные структуры в сплаве Fe–Si (получено методом ферромагнитной суспензии):
а – границы зерен и доменов поликристаллического сплава;
б – домены на плоскости [100] монокристалла

Очень мелкие изолированные частицы не дробятся на домены, так как образование доменов приводит к значительной энергии границ между доменами, энергии анизотропии и др. Такие частицы называются *однодоменными*. Максимальный линейный размер однодоменных частиц обычно не превышает нескольких сотен межатомных расстояний.

Если размагниченный ферромагнитный образец поместить во внешнее магнитное поле, намагниченность будет увеличиваться за

счет изменения его доменной структуры. Возможны два процесса: во-первых, домены с направлением намагниченности, близким к направлению внешнего поля, будут увеличиваться путем *смещения границ* за счет менее выгодно намагниченных соседей; во-вторых, в каждом из доменов будет происходить *поворот намагниченности* к направлению внешнего магнитного поля. Преобладающий процесс намагничивания определяется величиной и направлением поля по отношению к направлению легкого намагничивания (рис. 3.113).

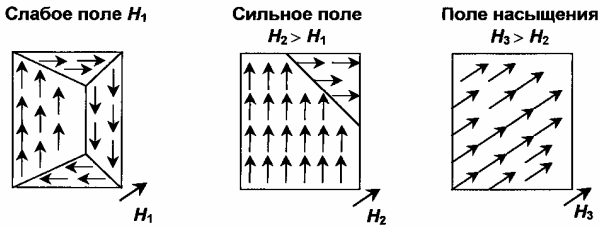


Рис. 3.113. Схематическое изображения смещения доменных границ и поворот магнитных доменов под действием магнитного поля различного уровня

Процесс намагничивания до насыщения можно разбить на *четыре основных этапа*, каждому из которых соответствует определенный характер изменения доменной структуры образца (рис. 3.114):

1 – *обратимое перемещение доменных стенок* в слабых магнитных полях, при этом происходит рост доменов благоприятно ориентированных по направлению к внешнему полю;

2 – *необратимое скачкообразное движение доменных стенок* и *необратимый поворот векторов намагничивания доменов* в одно из направлений легкого намагничивания, составляющего наименьший угол с полем;

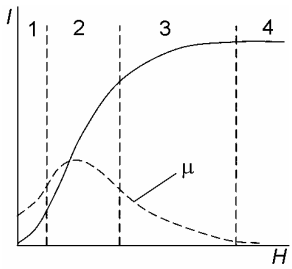


Рис. 3.114. Кривая намагничивания ферромагнетика

3 – *вращение векторов намагничивания доменов* от направлений легкого намагничивания в направлении поля до совпадения суммарного вектора I с направлением внешнего магнитного поля;

4 – *насыщение*, при этом образец ведет себя как классический парамагнетик.

В монокристаллах, когда направление внешнего поля совпадает с одним из направлений легкого намагничивания, кривая намагничивания имеет наиболее простой вид и состоит только из двух участков, соответствующих 2-й и 4-й стадиям намагничивания. В этом случае магнитная проницаемость $\mu = 1 + \chi = 1 + \mathrm{d}I/\mathrm{d}H$ максимальна для данного материала и достигает величины порядка 10^5. Кривые намагниченности изотропных поликристаллических материалов всегда имеют четыре ярко выраженных участка, соответствующих описанным выше четырем стадиям намагничивания.

Обратимая восприимчивость в слабых полях, обусловленная процессом смещения доменных стенок, определяет величину начальной восприимчивости $\chi_{нач}$ и, соответственно, магнитной проницаемости $\mu_{нач} = 1 + \chi_{нач}$, имеющих очень большое практическое значение в слаботочной электротехнике. С повышением напряженности поля магнитная проницаемость сначала повышается до значения μ_{max}, а затем плавно снижается до значения, близкого к 1. Поле, при котором достигается максимальное значение проницаемости, приблизительно равно величине коэрцитивной силы $H_к$.

Обратимому смещению границ доменов могут препятствовать дефекты кристаллической структуры. Чтобы преодолеть их действие, граница домена должна получить от внешнего поля достаточно большую энергию. Если снять намагничивающее поле, то дефекты помешают границам доменов вернуться в исходное положение. Процессы необратимого смещения границ доменов обусловливают *эффект Баркгаузена*, заключающийся в том, что при плавном увеличении напряженности поля величина намагниченности возрастает не плавно, а скачкообразно. Следовательно, наиболее крутой подъем на кривой намагничивания при более детальном исследовании представляет собой непрерывный ряд скачкообразных изменений намагниченности.

3.6.8. Магнитные свойства ферромагнетиков

Ферромагнетизм проявляют девять химических элементов: из них три являются 3*d*-металлами (Fe, Co, Ni), остальные шесть – тяжелые редкоземельными 4*f*-металлы (Gd, Dy, Tb, Ho, Er, Tm).

Также имеется огромное число ферромагнитных сплавов и химических соединений с различной кристаллической структурой, в состав которых входят не только эти металлы, но и другие элементы с недостроенными *d*- или *f*-оболочками.

Рассмотрим, какими характеристиками описываются магнитные свойства ферромагнитных материалов, как на эти характеристики влияет температура, деформация и легирование.

Магнитные характеристики ферромагнитных материалов. Поскольку при насыщении все магнитные моменты атомов ориентированы вдоль поля, то величина *намагниченности насыщения* $I_{нас}$ определяется только числом электронов, находящихся на незаполненных 3*d*-оболочках, в частности, для железа при температуре 0 К $I_{нас.Fe} = 2{,}22M_Б{\cdot}N_{Fe}$, , а для никеля – $I_{нас.Ni} = 0{,}6M_Б{\cdot}N_{Ni}$, где N – число атомов в единице объема.

Если после получения основной кривой намагничивания предварительно размагниченного образца уменьшать значение магнитного поля, то значения намагниченности не будут совпадать с основной кривой (рис. 3.115). Это явление называется *магнитным гистерезисом*.

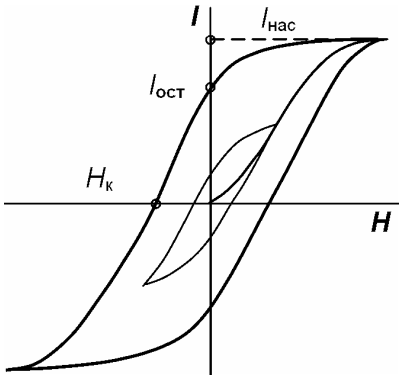


Рис. 3.115. Гистерезис намагничивания ферромагнетика

Значение намагниченности (магнитной индукции), получаемое при равной нулю напряженности магнитного поля называется *остаточной намагниченностью* $I_{ост}$ (остаточной индукцией $B_{ост}$). Значение магнитного поля, при которой индукция станет равной нулю, называется *коэрцитивной силой* $H_к$. При полном цикле перемагничивания кривая намагничивания приобретает вид симметричной замкнутой петли, называемой *петлей гистерезиса.* При уменьшении амплитуды изменения внешнего магнитного поля петля гистерезиса сужается, и при малой амплитуде, когда намагничивание происходит только за счет обратимого перемещения домен-

ных стенок (стадия 1 намагничивания), петля вырождается практически в прямую линию. Площадь, ограниченная петлей гистерезиса, пропорциональна работе, затрачиваемой на перемагничивание образца за один цикл.

Остаточная намагниченность ферромагнетиков является *структурно зависимой характеристикой* (в отличии от намагниченности насыщения) и определяется, в первую очередь, наличием *текстуры* в образце и ориентацией внешнего магнитного поля по отношению к направлению легкого намагничивания образца. Для изотропного материала и случая, когда намагничивание происходит главным образом за счет необратимого поворота векторов намагничивания доменов в одно из направлений легкого намагничивания, $I_{ост} \approx 0{,}5 I_{нас}$ (из-за усреднения проекций векторов намагничивания доменов на направление поля).

Коэрцитивная сила также является структурно зависимой характеристикой, но определяется главным образом дефектностью кристаллической решетки: торможением перемещения доменных стенок в периодически изменяющимся поле механических напряжений, а также их закреплением на включениях немагнитных фаз. Заметим, что для эффективного закрепления доменных стенок включения должны иметь размер порядка толщины доменной стенки.

Пластическая холодная деформация (т.е. ниже температуры рекристаллизации) вызывает искажения пространственной решетки. Внутренние напряжения, обусловленные искажением решетки, затрудняют процессы намагничивания и размагничивания ферромагнетиков. Магнитная проницаемость при наклепе понижается, и тем значительнее, чем больше степень обжатия. Коэрцитивная сила, наоборот, возрастает с повышением степени обжатия. Рекристаллизационный отжиг действует противоположно наклепу: повышает проницаемость, понижает коэрцитивную силу и потери на гистерезис, приводя значения этих свойств приблизительно к исходным величинам, которые имели место до наклепа.

При нагревании ферромагнетика наблюдается понижение намагниченности, причем это понижение происходит сначала мед-

ленно, а затем намагниченность резко падает и при температуре Кюри становится практически равной нулю (остается парамагнитная составляющая намагниченности).

Магнитная проницаемость в сильных полях также понижается при нагреве и в точке Кюри падает до нуля (рис. 3.116).

В слабых полях проницаемость при нагреве сначала возрастает (из-за ослабления сил, препятствующих смещению доменных границ и повороту магнитных доменов) и в точке Кюри резко падает до нуля (из-за резкого уменьшения намагниченности вблизи температуры ферромагнитного превращения).

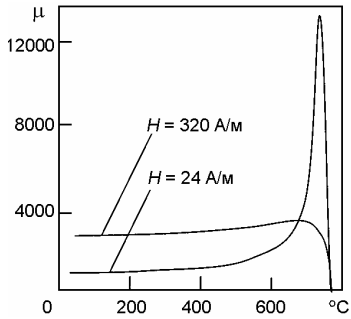


Рис. 3.116. Температурная зависимость магнитной проницаемости железа при различных значениях напряженности магнитного поля

Классификация ферромагнитных материалов. Магнитные материалы по совокупности своих характеристик и, соответственно, областям применения делятся на две группы: магнитомягкие и магнитотвердые. Эта условное разделение распространяется как на ферро-, так и на ферримагнетики, поскольку основные закономерности их поведения очень близки.

Магнитомягкие материалы способны намагничиваться до насыщения в слабых полях и обладают высокой магнитной проницаемостью $\mu_{нач}$ и малыми потерями при перемагничивании. Считают, что намагничивание магнитомягких материалов происходит в основном за счет смещения междоменных границ. Условно говоря, к магнитомягким материалам относят материалы со значением коэрцитивной силы $H_к < 800$ А/м. Эти материалы находят свое применение в магнитопроводах (сердечниках трансформаторов, электромагнитов и т.д.) и магнитных экранах.

Наибольшее распространение получили следующие материалы: технические чистое железо; электротехническая сталь Fe-(0,5–5%)Si; сендаст Fe-9,5%Si-5,5%Al; пермаллои Fe-(50–80%)Ni; некоторые

сплавы на основе железа и кобальта в аморфном состоянии; магнитомягкие ферриты $MO{\cdot}Fe_2O_3$, где M – это Ni, Zn и Mn.

Магнитотвердые материалы отличаются высокой удельной энергией, возрастающей с увеличением $I_{ост}$, и высокой коэрцитивной силой $H_к > 4$ кА/м. Намагничивание происходит за счет вращения вектора намагниченности, хотя в некоторых сплавах на основе редкоземельных элементов преобладает смещение междоменных границ. Основное применение этих материалов – постоянные магниты и магнитные носители информации.

К магнитотвердым материалам относятся: сплавы на основе Fe-Ni-Al-(Co) и Nd-Fe-B; интерметаллическое соединение $SmCo_5$; магнитотвердые ферриты $MO{\cdot}Fe_2O_3$, где M – Ba, Co, Sr.

Явление магнитострикции. Ферромагнетик при намагничивании изменяет свои линейные размеры и форму. Это явление называется *магнитострикцией*.

Рассмотрим причину возникновения этого явления. Допустим, что ферромагнитное тело мало и состоит только из одного домена. Пусть при температуре выше точки Кюри тело имеет форму шара (рис. 3.117, круг 1). В процессе охлаждения при переходе через точку Кюри тело становится ферромагнитным.

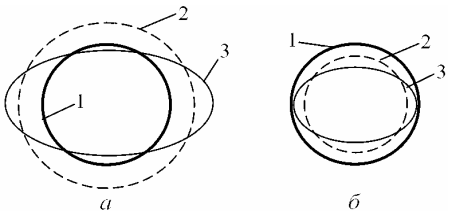


Рис. 3.117. Схема изменения размера ферромагнитного тела при охлаждении от точки Кюри для Fe (*а*) и Ni (*б*)

Пусть в парамагнитном состоянии расстояние между атомами равно a_1 (рис. 3.118). При возникновении ферромагнетизма в процессе охлаждении для уменьшения энергии системы (т.е. увеличения значения обменного интеграла A) это расстояние увеличивается до $a_2 > a_1$, т.е. объем тела увеличивается (рис. 3.117, круг 2). Так обстоит дело в железе и кобальте, находящихся на возрастающем участке кривой Бете (см. рис. 3.108). В никеле, находящемся на спадающем участке кривой, наоборот – его объем при охлаждении через точку Кюри уменьшается.

Поскольку магнитные атомные моменты выстраиваются в рассматриваемом однодоменном ферромагнетике вдоль оси легкого намагничивания, то в результате чисто магнитного взаимодействия между ними ферромагнитное тело приобретает форму эллипсоида (рис. 3.117, круг 3). В многодоменном кристалле изменение формы каждого домена наталкивается на препятствия, которые возникают под влиянием соседних доменов, в результате чего возникают упругие напряжения.

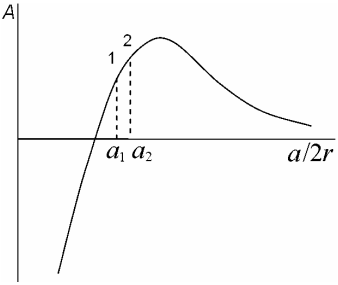


Рис. 3.118. Схема зависимости обменного взаимодействия интеграла A от межатомного расстояния a

Ферромагнетизм сплавов. По величине намагниченности насыщения можно экспериментально определить среднее значение магнитного момента (в магнетонах Бора) атомов ферромагнетиков. Ни для одного из ферромагнетиков это значение не является целым числом: например, для Fe оно равно 2,22, для Co – 1,72 и для Ni – 0,60.

При образовании сплавов средний атомный магнитный момент изменяется. Механизм влияния сплавления на намагниченность насыщения часто зависит от структуры сплава; наиболее просто объясняются особенности твердых растворов на основе никеля.

Никель (Z = 28, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$) имеет десять $3d + 4s$ электронов на атом. Перекрывающиеся d- и s-зоны заполнены электронами так, что в d-зоне не хватает 0,6 электрона на каждый атом для ее полного заполнения. Это и обусловливает наличие избыточного спинового момента, равного 0,6 $M_Б$.

При образовании твердого раствора замещения Ni–Cu каждый атом меди (Z = 29, $3d^9 4s^2$) добавляет один избыточный электрон, который попадает в $3d$-зону никеля и увеличивает ее заселенность. Суммарная намагниченность при этом уменьшается с увеличением концентрации меди, и при 60 ат.% Cu в сплаве d-зона заполняется целиком, а намагниченность падает до нуля (рис. 3.119).

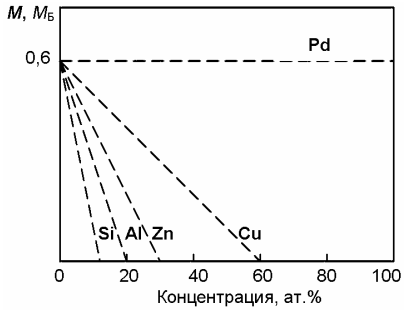


Рис. 3.119. Зависимость атомного магнитного момента никеля от концентрации легирующих элементов

Добавление к никелю двухвалентного цинка вызывает более быстрый спад намагниченности; трехвалентный алюминий снижает намагниченность твердого раствора еще быстрее. В то же время легирование никеля палладием, имеющим электронную структуру, аналогичную никелю, не вызывает изменения среднего магнитного момента атомов.

Подобные изменения атомных магнитных моментов были обнаружены и у сплавов железа, кобальта и никеля друг с другом и другими 3*d*-переходными элементами. Было показано, что в ферромагнитных сплавах 3*d*-элементов нескомпенсированность электронных спинов в *d*-зоне не может превышать 2,4 на атом.

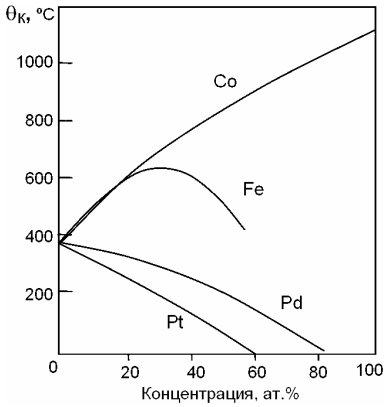


Рис. 3.120. Зависимость точки Кюри от концентрации растворенных в никеле Co, Fe, Pd, Pt

Важной физической и технической характеристикой ферромагнетиков является температура Кюри, зависящая от величины обменного взаимодействия. Теория локализованных электронов Гейзенберга–Блоха–Вонсовского позволяет рассчитать точку Кюри двухкомпонентных неупорядоченных твердых растворов в зависимости от содержания компонентов c_A и c_B ($c_A + c_B = 1$) и обменных интегралов взаимодействия атомов *A–A*, *B–B*, *A–B* (A_{AA}, A_{BB} и A_{AB}):

$$\theta_к = \frac{z}{2k}(c_A^2 A_{AA} + c_B^2 A_{BB} + c_A c_B A_{AB}) \ ,$$

где z – координационное число; k – постоянная Больцмана.

Как видно, зависимость квадратичная. Результаты расчетов влияния легирования никеля другими переходными металлами на температуру Кюри, приведенные на рис. 3.120, показали хорошее соответствие с экспериментальными данными. Отметим, что точка Кюри ферромагнетиков почти всегда понижается при растворении в них неферромагнитных компонентов.

3.6.9. Антиферромагнетики и ферримагнетики

Как было показано выше, отрицательное обменное взаимодействие ($A < 0$) вызывает антипараллельное расположение спиновых магнитных моментов. Если магнитные моменты соседних узлов решетки кристалла одинаковы, то мы имеем дело с антиферромагнетизмом. Если противоположно направленные моменты не компенсируют друг друга, то вещество является ферримагнетиком. Антиферромагнетиками при комнатной температуре являются как чистые металлы (Mn, Cr, легкие редкоземельные металлы – Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu), так и большое число соединений переходных металлов. Магнитная восприимчивость антиферромагнетика постепенно повышается с температурой до максимального значения в точке Нееля T_N, в которой упорядоченное расположение спинов полностью утрачивается, и антиферромагнетик становится парамагнетиком. Дальнейшее повышение температуры выше точки Нееля приводит к уменьшению величины магнитной восприимчивости.

Так как спиновые магнитные моменты локализованы вблизи узлов кристаллической решетки, то удобно ввести понятие магнитной структуры тела. Экспериментальное изучение магнитных структур оказалось возможным с помощью *дифракции нейтронов,* имеющих, как известно, собственный магнитный момент.

Магнитную структуру антиферромагнетика в наиболее простых случаях можно представить себе как суперпозицию двух или более вставленных друг в друга подрешеток, в каждой из которых маг-

нитные моменты направлены параллельно, а магнитные моменты различных подрешеток компенсируют друг друга. Пример магнитной структуры антиферромагнетика приведен на рис. 3.121.

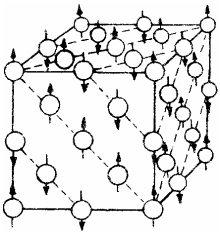


Рис. 3.121. Магнитная структура антиферромагнетика MnO

Оксид марганца MnO имеет кристаллическую структуру типа NaCl. Магнитная структура выражается в последовательном чередовании в семействе {111} плоскостей с параллельной и антипараллельной ориентацией спиновых моментов вдоль одного из ребер куба. В результате период магнитной структуры удваивается по сравнению с периодом атомной структуры.

Магнитное взаимодействие между плоскостями {111} приводит к небольшому искажению кубической решетки, что устанавливается рентгенографически.

Наиболее типичными ферримагнетиками являются *ферриты* – двойные оксиды металлов состава $MeO{\cdot}Fe_2O_3$: где Me – двухвалентный металл (Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}). Ферриты имеют кубическую структуру типа шпинели. В элементарной ячейке структуры содержится восемь формульных единиц, т. е. 32 атома кислорода, 8 ионов двухвалентного металла Me^{2+} и 16 ионов трехвалентного железа Fe^{3+}. Атомы кислорода образуют плотную кубическую упаковку. Восемь октаэдрических пустот в элементарной ячейке заняты ионами Fe^{3+}, а в 16 тетраэдрических пустотах располагаются 8 ионов двухвалентного металла Me^{2+} и 8 ионов трехвалентного железа Fe^{3+}. Магнитные моменты трехвалентных ионов Fe^{3+}, расположенные в октаэдрических и тетраэдрических пустотах, попарно антипараллельны друг другу, а наблюдаемый *магнитный момент обусловлен нескомпенсированными спиновыми моментами ионов* Me^{2+}.

Оценим магнитный момент, приходящейся на один атом железа в соединении $Fe_3O_4 = FeO{\cdot}Fe_2O_3$. Поскольку один ион Fe^{2+} на молекулу дает четыре магнетона Бора, то по расчету на один атом железа в этом соединении приходится средний момент $M_{ср}$ $4/3M_Б = 1{,}33M_Б$, что близко к экспериментальному значению – $1{,}33M_Б$.

Так как большинство ферримагнетиков являются ионными кристаллами, они обладают плохой проводимостью. Именно это качество в сочетании с хорошими магнитными свойствами позволило использовать ферриты в технике сверхвысоких частот, где обычные ферромагнетики применяться не могут из-за высоких потерь на образование вихревых токов.

Явление упорядоченного расположения спиновых магнитных моментов было открыто в аморфных твердых телах. Известны также случаи, когда в кристаллическом веществе спиновые магнитные моменты ориентированы в пространстве совершенно хаотически; такие твердые тела называют спиновыми или магнитными стеклами.

3.7. Тепловые свойства твердых тел

3.7.1. Понятия о нормальных колебаниях кристаллической решетки и фононах

Тепловые свойства твердых тел (теплоемкость, теплопроводность, тепловое расширение и др.) определяются главным образом тепловыми колебаниями атомов (ионов) около положений равновесия. Вследствие сильного взаимодействия атомов между собой характер этих колебаний оказывается весьма сложным, и точное его описание представляет большие трудности. Поэтому прибегают к приближенным методам и различного рода упрощениям в решении этой задачи.

Вместо того, чтобы описывать индивидуальные колебания частиц, рассматривают их коллективное движение в кристалле, как в пространственно упорядоченной системе. Такое упрощение основывается на том, что вследствие действия мощных сил связи колебание, возникшее у одной частицы, немедленно передается соседним частицам, и в кристалле возбуждается коллективное движение в форме упругой волны, охватывающей все частицы кристалла. Такое коллективное движение называется *нормальным колебанием* решетки. Число нормальных колебаний, которое может возникнуть в решетке, равно числу степеней свободы частиц кристалла, т. е. $3N$ (N – число частиц, образующих кристалл).

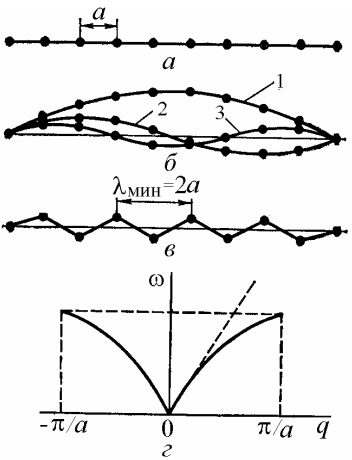


Рис. 3.122. Колебания одномерной цепочки однородных атомов: *а* – цепочка атомов; *б* – стоячие волны; *в* – нормальное колебание с минимальной длиной волны; *г* – дисперсионная кривая

На рис. 3.122, *а* показана одномерная модель твердого тела – линейная цепочка атомов, отстоящих на расстоянии a друг от друга и способных колебаться в направлении, перпендикулярном длине цепочки.

Такую цепочку можно трактовать как струну. Если концы цепочки закреплены, то основное колебание, отвечающее самой низкой частоте ω_{min}, соответствует возникновению стоячей волны с узлами на концах (рис. 3.122, *б*; кривая 1). Следующему колебанию отвечает стоячая волна с узлами не только на концах, но и на середине цепочки (кривая 2). Третьему колебанию, или, как говорят, третьей гармонике, соответствует стоячая волна с двумя узлами, делящая цепочку на три равных части (кривая 3) и т.д. Очевидно, что самая короткая длина волны, которая может образоваться в такой цепочке, равна удвоенному расстоянию между атомами цепочки (рис. 3.122, *в*): $\lambda_{min} = 2a$. Ей отвечает максимальная частота ω_{max} связанная с длиной волны λ_{min} соотношением:

$$\omega_{max} = 2\pi\nu / \lambda_{min} = \pi v_{зв} / a \,, \qquad (3.152)$$

где $v_{зв}$ – скорость распространения волн (звука) в цепочке.

Эта частота является константой материала и определяется межатомным расстоянием и скоростью распространения нормальных колебаний. Если принять $a = 3{,}6\cdot10^{-10}$ м (постоянная решетки меди) и $v_{зв} = 3550$ м/с (скорость звука в меди), то $\omega_{max} \approx 3\cdot10^{13}$ с$^{-1}$. Это соответствует частоте колебаний атомов в твердом теле.

Для характеристики волновых процессов удобно пользоваться волновым вектором $\boldsymbol{k}$, по направлению совпадающим с направлением распространения колебаний и по модулю равным

$$k = 2\pi/\lambda = \omega/\upsilon_{зв} \quad \text{или} \quad \omega = k\upsilon_{зв}. \qquad (3.153)$$

Фазовая скорость $\upsilon_{зв}$, входящая в (3.153), сама является функцией волнового вектора k и для линейной цепочки упруго связанных атомов выражается следующим соотношением:

$$\upsilon_{зв} = \upsilon_0 \frac{\sin(ka/2)}{ka/2},$$

где υ_0 – скорость распространения колебаний в упругой непрерывной струне, для которой $a = 0$.

На рис. 3.122, *г* показана зависимость частоты нормальных колебаний, возникающих в линейной цепочке однородных атомов, от волнового вектора $\boldsymbol{k}$. При возрастании k от 0 до π/a частота нормальных колебаний увеличивается и при $k = \pi/a$, т. е. при $\lambda = 2a$, достигает максимального значения, равного $\omega_{max} = \pi\upsilon_{зв}/a$. Подобного рода кривые, выражающие зависимость частоты колебаний от волнового вектора (длины волны), называются *дисперсионными кривыми*.

Рассмотрим теперь цепочку, состоящую из атомов двух сортов (тяжелых и легких с массами M и m), правильно чередующихся друг за другом (рис. 3.123, *а*). В такой цепочке возможно появление двух типов нормальных колебаний, показанных на рис. 3.123, *б*, *в*. Колебания на рис. 3.123, *б* ничем не отличаются от колебаний однородной цепочки: соседние атомы колеблются практически в одной фазе и при $k = 0$ $\omega_{ак} = 0$. Такие колебания называются *акустическими,* так как они включают весь спектр звуковых колебаний цепочки. Они играют основную роль в определении тепловых свойств кристаллов – теплоемкости, теплопроводности, термического расширения и т. п.

В случае нормальных колебаний, показанных на рис. 3.123, *в*, соседние атомы колеблются в противоположных фазах. Эти колебания можно рассматривать как колебания друг относительно друга двух подрешеток из однородных атомов, вставленных одна в другую. Их называют *оптическими* колебаниями, так как они играют основную роль в процессах взаимодействия света с кристаллом.

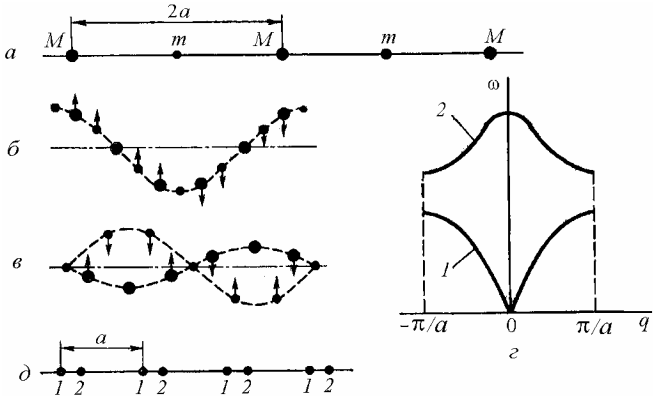


Рис. 3.123. Акустические и оптические колебания одномерной цепочки атомов: *а* – цепочка разнородных атомов; *б* – акустические колебания; *в* – оптические колебания; *г* – сложная цепочка однородных атомов; *д* – дисперсионная кривая

Дисперсионные кривые для акустических (кривая *1*) и оптических (кривая *2*) нормальных колебаний цепочки, состоящей из двух сортов атомов приведены на рис. 3.123, *г*. В то время как для акустических колебаний частота растет с ростом волнового вектора и достигает максимального значения $k_{max} = \pi/(2a)$, для оптических колебаний ω_{max} имеет место при $k = 0$. С ростом k частота этих колебаний уменьшается и становится минимальной при $k_{max} = \pi/(2a)$.

Оптические колебания возникают не только в цепочке, состоящей из разнородных атомов, но и в цепочке, которая состоит из двух и более простых цепочек, составленных из одинаковых атомов и вставленных друг в друга, как показано на рис. 3.123, *д*. Схема возбуждения акустических и оптических колебаний в двухатомной линейной цепочке приведена на рис. 3.124.

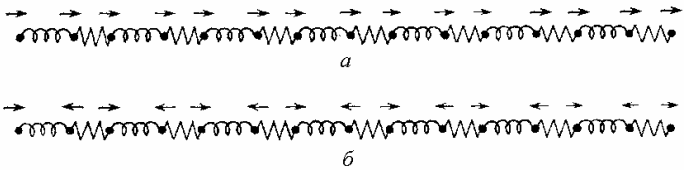


Рис. 3.124. Длинноволновые акустическая (*а*) и оптическая (*б*) моды в двухатомной линейной цепочке

Элементарная ячейка содержит два атома, соединенных пружинкой, которая изображена ломанной линией. В обоих случаях характер движения во всех элементарных ячейках одинаков, однако в акустической моде атомы совершают софазное движение, а в оптической моде их движения противофазны.

Оптические колебания возникают в результате колебаний одной подрешетки относительно другой и характерны для кристаллических тел со сложной кристаллической решеткой. Каждое нормальное колебание несет с собой энергию и импульс. В теории колебаний доказывается, что энергия нормального колебания решетки равна энергии осциллятора, имеющего массу, равную массе колеблющихся атомов, и колеблющегося с частотой, равной частоте нормального колебания. Такие осцилляторы называются нормальными.

Полная энергия кристалла, состоящего из N атомов, совершающих связанные колебания, равна энергии $3N$ независимых нормальных линейных гармонических осцилляторов. В этом смысле система из N связанно колеблющихся атомов эквивалентна набору из $3N$ нормальных осцилляторов, и задача определения средней энергии такой системы сводится к более простой задаче определения средней энергии нормальных осцилляторов.

Следует подчеркнуть, что нормальные осцилляторы не имеют ничего общего с реальными атомами, кроме одинаковой массы. Каждый осциллятор представляет одно из нормальных колебаний решетки в котором участвуют все атомы кристалла, совершая его с одной и той же частотой ν.

Энергия квантового осциллятора определяется следующим соотношением:

$$E_n = (n + 1/2)\mathrm{h}\nu , \qquad (3.153)$$

где $n = 0, 1, 2, \ldots$ – квантовое число

Минимальная порция энергии, которую может поглотить или испустить решетка при тепловых колебаниях, соответствует переходу возбуждаемого нормального колебания с данного энергетического уровня на близлежащий соседний уровень и равна $\varepsilon_ф = \mathrm{h}\nu$.

Эту порцию, или квант энергии, тепловых колебаний решетки называют *фононом.* Тогда поле упругих волн заполняющих кристалл, можно трактовать как газ, образованный квантами нормальных колебаний решетки – фононами, обладающими энергией $\varepsilon_ф = h\nu$ и импульсом $p_ф = h\nu / \upsilon_{зв}$, где $\upsilon_{зв}$ – скорость звука.

С этой точки зрения нагретый кристалл можно уподобить ящику, заполненному фононным газом. Фононы описываются той же функцией *распределения Бозе–Эйнштейна*, что и фотоны:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\varepsilon_ф / kT} - 1} = \frac{1}{e^{h\nu / kT} - 1}. \qquad (3.154)$$

В зависимости от степени возбуждения нормального колебания оно может «испускать» то или иное число одинаковых фононов. Так, если нормальное колебание возбуждено до 3-го уровня, то его энергия $E_3 = (3 + 1/2)h\nu$; это означает, что данное колебание «породило» три одинаковых фонона с энергией $\varepsilon_ф = h\nu$ каждый.

Согласно определению, функция распределения $f(E)$ выражает среднее число фононов, обладающих энергией $\varepsilon_ф = h\nu$. Поэтому среднюю энергию $\overline{E}_{н.к}$ возбужденного нормального колебания, имеющего частоту ν, можно определить как

$$\overline{E}_{н.к} = h\nu \cdot f(E) = \frac{h\nu}{e^{h\nu / kT} - 1}. \qquad (3.155)$$

3.7.2. Теплоемкость кристаллических твердых тел

Основные определения и термодинамические представления. Теплоемкость представляет собой одно из важнейших физических свойств твердых тел, характеризующее изменение состояния вещества с температурой. Вследствие этого изучение теплоемкости является одним из основных методов исследования структурных и фазовых превращений в сплавах. Как известно из термодинамики, *теплоемкость C* есть отношение некоторого количества теплоты δQ, поглощенной системой, к изменению температуры системы dT, вызванному этой теплотой:

$$C \equiv \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T} \quad . \tag{3.156}$$

Воспользовавшись выражением первого закона термодинамики $\delta Q = \mathrm{d}U + \delta W$, где $\mathrm{d}U$ – изменение внутренней энергии, а δW – бесконечно малое количество работы, совершаемое системой над окружающей средой, а также учитывая, что $\delta W = p\mathrm{d}V$ и, следовательно, $\delta Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$, получаем

$$\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} - p\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}.$$

При условии постоянства объема (V = const) из (3.156) получается выражение для теплоемкости при постоянном объеме

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right)_V = \left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}\right)_V, \tag{3.157}$$

характеризующей таким образом изменение внутренней энергии тела с температурой.

Так как по определению энтальпия (теплосодержание) равна $H = U + pV$, а $\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = \delta Q + V\mathrm{d}p$, то $\delta Q = \mathrm{d}H - V\mathrm{d}p$ и

$$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T} - V\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}.$$

При условии постоянства давления (p = const) можно получить выражение для теплоемкости при постоянном давлении:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p . \tag{3.158}$$

Для твердых тел экспериментально измеряется теплоемкость постоянном давлении C_p, так как на практике легче определять изменение энтальпии. Используя обычные термодинамические соотношения, легко установить связь между C_p и C_V. Из представленных выше соотношений для энтальпии можно получить (при p = const)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p . \tag{3.159}$$

Так как $U = f(V,T)$, то

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T \tag{3.160}$$

или

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V .$$

Подставляя это соотношение в (3.159), получаем

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

или

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p . \qquad (3.161)$$

Так как для обратимого процесса приращение энтропии $\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V}{T}$, то с учетом уравнения (3.160) получаем:

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{1}{T}p\mathrm{d}V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\mathrm{d}V . \qquad (3.162)$$

Продифференцируем $S = f(V,T)$:

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V . \qquad (3.163)$$

Сравнивая коэффициенты уравнений (3.162) и (3.163), находим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V ; \qquad (3.164)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]. \qquad (3.165)$$

Замечаем, что вторая производная от (3.164) по ∂V при T = const равна второй производной от (3.165) по ∂T при V = const, так как $d^2S/\partial T\partial V = \partial^2 S/\partial V\partial T$. Следовательно,

$$\frac{1}{T}\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\right\}$$

или

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial V\partial T} = \frac{1}{T}\left[\frac{\partial^2 U}{\partial T\partial V} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right] - \frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right].$$

Отсюда следует, что

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V . \qquad (3.166)$$

Продифференцируем $V = f(P, T)$:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT .$$

Разделив на dT при V= const, получим

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0$$

или

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T = \frac{\beta}{K}, \qquad (3.167)$$

где $\beta \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ – коэффициент объемного термического расширения; $K \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ – коэффициент всестороннего изотермического сжатия (сжимаемости).

Таким образом, подставляя (3.167) в (3.166), а затем в (3.161), получаем окончательное выражение для связи между C_p и C_V:

$$C_p = C_V + \frac{\beta^2 TV}{K}. \qquad (3.168)$$

Для приблизительной оценки принимается, что $C_p \approx C_V(1+10^{-4}T)$, т.е. при низких температурах разность $C_p - C_V$ очень мала и возрастает с температурой. Поэтому для качественных оценок теплоемкости C_V, являющейся одним из важнейших термодинамических свойств твердого тела, можно использовать экспериментальные табличные значения C_p.

Поскольку величина теплоемкости твердого тела определяется температурной зависимостью внутренней энергии кристалла, то необходимо рассмотреть из каких составляющих складывается это энергия. Основной вклад во внутреннюю энергию вносит *энергия*

тепловых колебаний атомов (ионов) около средних положений равновесия. Составляющая теплоемкости, обусловленная этим процессом, называется *решеточной теплоемкостью*. Как будет показано ниже, решеточная теплоемкость уменьшается до нуля при уменьшении температуры тела до 0 К. При температурах порядка комнатной и выше эта составляющая теплоемкости для одноатомных кристаллов близка к значению 3R (правило Дюлонга и Пти) и немного увеличивается с температурой из-за *ангармонического характера* тепловых колебаний атомов.

При высоких температурах (близких к температуре плавления) нагрев кристалла сопровождается образованием в нем вакансий, на что затрачивается дополнительное тепло. Такой дефектный кристалл обладает повышенной внутренней энергией. Поэтому при очень высоких температурах необходимо учитывать *вакансионную составляющую* теплоемкости.

В веществах с металлическим характером проводимости значительный вклад во внутреннюю энергию кристалла вносят коллективизированные свободные электроны. Поэтому для металлов необходимо учитывать *теплоемкость электронного газа*. Если при высоких температурах вклад электронов проводимости в теплоемкость незначителен, то при температурах ниже нескольких градусов Кельвина теплоемкость электронного газа становится превалирующей.

Теплоемкость кристаллической решетки. Французские физики *П. Дюлонг* и *А. Пти* экспериментально установили закон, согласно которому теплоемкость всех твердых тел при достаточно высоких температурах есть величина постоянная, не зависящая от температуры и составляющая величину порядка 25 Дж/(моль·К). Это означает, что при нагревании любого твердого тела на один градус каждый его атом поглощает одно и то же количество энергии. Объяснение этому факту легко устанавливается в рамках *классической статистической механики*, согласно которой для систем частиц с гармоническим взаимодействием средняя полная энергия *гармонического осциллятора* составляет kT на одну степень свободы. Поскольку один атом обладает тремя степенями свободы, то внутренняя энергия кристалла из N атомов равна:

$$U_{\text{реш}} = 3N\text{k}T. \qquad (3.169)$$

Таким образом, классическая теория дает для решеточной теплоемкости одного моля кристаллического вещества при постоянном объеме

$$C_V = 3\text{R} \approx 25 \text{ Дж/(моль·К)}, \qquad (3.170)$$

что находится в хорошем согласии с экспериментальным законом Дюлонга и Пти. Отметим, что это выражение справедливо для простых веществ, в узлах кристаллических решеток которых находятся однотипные изолированные атомы или ионы. В случае химических соединений $C_V = 3m\text{R}$, где m – число атомов в молекуле вещества.

При низких температурах теплоемкость твердых тел резко уменьшается (ниже значения 3R) и закон Дюлонга и Пти не выполняется. Объяснение этому явлению было дано Эйнштейном и Дебаем, использовавшими для описания решеточной теплоемкости в широком интервале температур квантовомеханический подход. В этих самых ранних квантовых расчетах не использовался спектр фононов в его общем виде, а предполагалось, что закон дисперсии нормальных колебаний имеет некоторую особенно простую форму.

В модели Эйнштейна учитываются только оптические ветви, причем полагается, что частоты оптических ветвей не зависят от волнового вектора $\boldsymbol{k}$ и равны некоторой частоте ν_E.

В модели Дебая все ветви колебательного спектра заменяются тремя ветвями с одним и тем же линейным законом дисперсии $\omega = \upsilon_{\text{зв}} k$, характерным для акустических ветвей.

Согласно *модели Эйнштейна* тепловые свойства решетки, состоящей из N колеблющихся атомов, можно представить как свойства системы из $3N$ независимых одномерных гармонических осцилляторов, имеющих одну и ту же собственную частоту ν_E. Тогда в соответствии с выражением (3.155) все эти осцилляторы имеют среднюю энергию

$$\overline{E} = \frac{\text{h}\nu_E}{e^{\text{h}\nu_E/\text{k}T} - 1}. \qquad (3.171)$$

При высоких температурах $\text{k}T >> \text{h}\nu$, и знаменатель можно разложить в ряд:

$$e^{\mathrm{h}\nu/\mathrm{k}T} - 1 \approx 1 + \frac{\mathrm{h}\nu}{\mathrm{k}T} + \cdots - 1 \approx \frac{\mathrm{h}\nu}{\mathrm{k}T}$$

и, следовательно, $\overline{E} \cong \mathrm{k}T$, а внутренняя энергия кристалла $U \cong 3N\overline{E} = 3N\mathrm{k}T$.

Таким образом, при высоких температурах из закона распределения Планка–Эйнштейна следует, что средняя энергия гармонического осциллятора близка к классическому значению $\mathrm{k}T$ и, следовательно, значение теплоемкости соответствует закону Дюлонга и Пти (3.170).

Абсолютно новым результатом является применение (3.171) к случаю низких температур, т.е. $\mathrm{k}T << \mathrm{h}\nu$. В этом случае $e^{\mathrm{h}\nu/\mathrm{k}T} >> 1$, и для средней энергий получаем

$$\overline{E} \cong \mathrm{h}\nu e^{-\mathrm{h}\nu/\mathrm{k}T}.$$

Следовательно, при $T \to 0$ теплоемкость системы $3N$ гармонических осцилляторов стремится к нулю по закону:

$$C_V = \frac{\partial(3N\overline{E})}{\partial T} \cong 3\mathrm{R}\left(\frac{\mathrm{h}\nu}{\mathrm{k}T}\right)^2 e^{-\mathrm{h}\nu/\mathrm{k}T}. \qquad (3.172)$$

Это хорошо описывает факт резкого уменьшения теплоемкости при надлежащем подборе частоты осциллятора ν, однако спад теплоемкости по закону (3.172) с доминирующим в пределе экспоненциальным множителем оказывается еще более резким, что подтверждается экспериментом, который дает для решеточного вклада в теплоемкость закон $C_V \sim T^3$.

Результаты модели Эйнштейна удобно обсуждать, пользуясь представлениями о некоторой характеристической температуре θ_E, при которой начинается быстрый спад теплоемкости и которая называется *температурой Эйнштейна* и определяется соотношением

$$\mathrm{k}\theta_E = \mathrm{h}\nu. \qquad (3.173)$$

Для конкретного значения θ_E выражение для теплоемкости системы $3N$ осцилляторов, получаемое дифференцированием (1.171), имеет вид

$$C_V = \frac{\partial(3N\overline{E})}{\partial T} = 3\mathrm{R}\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2}. \qquad (3.174)$$

Это выражение довольно хорошо согласуется с экспериментальными данными в широкой области температур при данном значении θ_E . Для большинства твердых тел значения θ_E лежат в интервале 100–300 К. В этом случае, оценки ν дают значение ~10^{12} Гц. Это – разумная величина для характеристической частоты атомных осцилляторов.

Ограниченность модели Эйнштейна состоит в том, что его предположение о равенстве частот всех осцилляторов в твердом теле является слишком приближенным. Однако *главное достижение модели* заключается в том, что колебания механических осцилляторов нужно квантовать так же, как Планк квантовал осцилляторы излучения. Использование модели твердого тела как системы осцилляторов убедительно объясняет, почему при $T\to 0$ теплоемкость твердых тел резко уменьшается до нуля.

Важная роль модели Эйнштейна также заключается в возможности ее использования для аппроксимации оптических ветвей фононного спектра твердого тела. Кроме того, эта модель применяется для описания колебательной составляющей теплоемкости газов.

Как указывалось выше, представление в модели Эйнштейна атомов как независимых осцилляторов, колеблющихся с одинаковой частотой, является чрезмерно упрощенным. В действительности атомы кристалла не совершают независимых колебаний, и спектр содержит бесконечно большое число частот. Этот факт учитывается в *модели Дебая.*

Если предположить, что в интервале частот от ν до ν+dν имеется $g(\nu)d\nu$ нормальных колебаний, где $g(\nu)$ – функция распределения нормальных колебаний по частотам, то умножая число нормальных колебаний на среднюю энергию $\overline{E}_{\text{н.к}}$ нормального колебания (3.155), получим суммарную энергию нормальных колебаний решетки, заключенных в данном интервале частот:

$$dU_{\text{реш}} = \overline{E}_{\text{н.к}} g(\nu)d\nu = \frac{\text{h}\nu g(\nu)\text{d}\nu}{e^{\text{h}\nu/\text{k}T}-1}.$$

Проинтегрировав это выражение по всему спектру нормальных колебаний, получим энергию тепловых колебаний решетки твердого тела:

$$U_{\text{реш}} = \int_0^{\infty} \overline{E}_{\text{н.к}} g(\nu) d\nu = \int_0^{\infty} \frac{h\nu g(\nu) d\nu}{e^{h\nu / kT} - 1}. \qquad (3.175)$$

Задача нахождения *частотного спектра* $g(\nu)$ реального кристалла является очень сложной и трудоемкой, в связи с чем в большинстве случаев рассмотрения теплоемкости решетки предпочитают пользоваться простой и полезной моделью Дебая.

Дебай предложил трактовать спектр частот реального твердого тела как спектр однородной упругой среды, но при этом считать, что число нормальных колебаний не бесконечно, а равно числу степеней свободы $3N$. По этой причине Дебай предложил обрезать спектр на некоторой предельной максимальной частоте ν_{max}, определяемой из условия, что полное число нормальных колебаний равно $3N$.

Основной задачей в модели Дебая является установление вида функции $g(\nu)$. Если число нормальных колебаний линейной цепочки атомов с длиной волны, равной или большей λ, равно $n = 2L/\lambda$, где L – длина цепочки, то аналогичным образом число стоячих волн в трехмерном кристалле объемом V должно быть пропорционально V/λ^3. Так как $\lambda \sim \upsilon_{зв}/\nu$, где $\upsilon_{зв}$ – скорость распространения волн, то $n \sim \nu^3$. Отсюда число нормальных колебаний в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$ составляет

$$g(\nu)d\nu = dn = A\nu^2 d\nu.$$

где A – константа, а

$$g(\nu) = A\nu^2. \qquad (3.176)$$

Так как общее число нормальных колебаний, которое может возникнуть в решетке, равно $3N$, то $g(\nu)$ должно удовлетворять условию нормировки:

$$\int_0^{\nu_{max}} g(\nu)d\nu = 3N \text{ или } A\int_0^{\nu_{max}} \nu^2 d\nu = 3N, \qquad (3.177)$$

откуда $A = \dfrac{9N}{\nu_{max}^3}$.

Таким образом, функция распределения $g(\nu)$ в теории Дебая имеет вид

$$\begin{cases} g(\nu) = \dfrac{9N}{\nu_{\max}^3}\nu^2 & \text{при } \nu \le \nu_{\max}; \\ g(\nu) = 0 & \text{при } \nu > \nu_{\max}. \end{cases} \tag{3.178}$$

Подставляя (3.178) в (3.175), получаем для энергии решетки

$$U_{\text{реш}} = \frac{9Nh}{\nu_{\max}^3}\int_0^{\nu_{\max}} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT}-1}\cdot \tag{3.179}$$

Обозначая $x = \dfrac{h\nu}{kT}$, получим

$$U_{\text{реш}} = 9NkT\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \tag{3.180}$$

где $x_{\max} = \dfrac{h\nu_{\max}}{kT} = \dfrac{\theta_D}{T}\cdot$ Величина $\theta_D = \dfrac{h\nu_{\max}}{k}$, называется *характеристической температурой Дебая*. В качестве примера в табл. 3.23 приведены характеристические температуры для некоторых химических элементов и соединений.

Таблица 3.23

Характеристические температуры Дебая для химических элементов и некоторых соединений

Вещество	Pb	Mo	C (алмаз)	Si	Ge	NaCl	KCl	KBr	CaF_2
θ_D, К	94,5	425	1910	658	366	320	227	174	474

Дифференцированием (3.180) получаем выражение для теплоемкости:

$$C_V = \frac{\partial U_{\text{реш}}}{\partial T} = 9R\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x-1)^2}. \tag{3.181}$$

При высоких температурах ($T > \theta_D$) знаменатель под интегралом в (3.181) можно разложить в ряд и, ограничиваясь первым членом разложения, считать $e^x - 1 \approx x$. Это приводит так же, как и в модели

Эйнштейна, к значению $U_{\text{реш}} = 3\mathrm{R}T$ и соответствию закону Дюлонга и Пти для теплоемкости.

Учет следующих членов в разложении $U_{\text{реш}}$ вида (3.180) дает незначительные высокотемпературные квантовые поправки к закону Дюлонга и Пти:

$$C_V = 3\mathrm{R}\left[1 - \frac{1}{20}\left(\frac{\theta_\mathrm{D}}{T}\right)^2 + \ldots\right]. \qquad (3.182)$$

При низких температурах ($T << \theta_D$) $x_{\max} \to \infty$. В этом случае интеграл

$$\int_0^\infty \frac{x^3 \mathrm{d}x}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

(табулированное значение дзета-функции Римана). Для этого случая энергия решетки

$$U_{\text{реш}} = \frac{9\pi^4 \mathrm{R}T}{15}\left(\frac{T}{\theta_\mathrm{D}}\right)^3,$$

а значение теплоемкости получается дифференцированием (3.182):

$$C_V = \frac{\partial U_{\text{реш}}}{\partial T} = \frac{12}{5}\pi^4 \mathrm{R}\left(\frac{T}{\theta_\mathrm{D}}\right)^3. \qquad (3.183)$$

Эта приближенная зависимость в области низких температур известна как закон T^3 Дебая. Полученная по теории Дебая зависимость теплоемкости от приведенной температуры T/θ_D хорошо соответствуют эксперименту (рис. 3.125).

Качественно объяснить закон T^3 Дебая можно следующим образом. В области низких температур средняя энергия каждого нормального колебания растет пропорционально абсолютной температуре T:

$$\overline{E}_{\text{н.к}} = \mathrm{h}\nu(e^{\mathrm{h}\nu/\mathrm{k}T} - 1)^{-1} \approx \mathrm{h}\nu(1 + \mathrm{h}\nu/\mathrm{k}T - 1)^{-1} \approx \mathrm{k}T.$$

Этот рост обусловлен тем, что с повышением температуры происходит увеличение степени возбуждения нормального колебания, которое и приводит к росту его средней энергии. Помимо этого, в области низких температур повышение температуры вызывает воз-

буждение новых нормальных колебаний с более высокими частотами. Считая, что при температуре T возбуждаются все нормальные колебания вплоть до частоты $\nu \approx kT/h$, найдем их число z:

$$z = \int_0^{kT/h} g(\nu)d\nu \sim \int_0^{kT/h} \nu^2 d\nu \sim T^3 . \qquad (3.184)$$

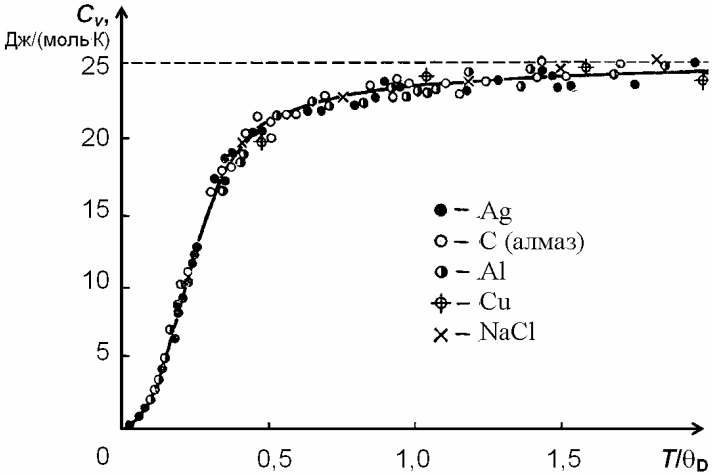


Рис. 3.125. Теоретическая кривая зависимости теплоемкости твердых тел от приведенной температуры в сравнении с экспериментальными данными

Таким образом, в области низких температур энергия кристалла с повышением температуры увеличивается вследствие двух механизмов:

1) роста средней энергии $\overline{E}_{н.к}$ каждого нормального колебания из-за повышения степени его возбуждения ($\overline{E}_{н.к} \sim T$) и

2) роста числа возбужденных нормальных колебаний решетки z ($z \sim T^3$).

Поэтому в целом с повышением температуры энергия решетки растет пропорционально T^4, а теплоемкость – пропорционально T^3.

При достаточно низких температурах приближенный закон Дебая соблюдается хорошо, так как в этой области температур возбуждаются лишь колебания акустической ветви, отвечающие длин-

ным волнам, т.е. именно те колебания, которые можно считать характерными для непрерывной упругой среды, описываемой макроскопическими упругими постоянными. Таким образом, в обоих предельных случаях теория Дебая приводит к правильным результатам, чем и объясняется сравнительно хорошее ее согласие с экспериментом, несмотря на существенное отличие дебаевского спектра (3.178) от спектра колебаний реальных кристаллов (рис. 3.126). В промежуточной же области средних температур нельзя из (3.181) получить явное выражение для теплоемкости.

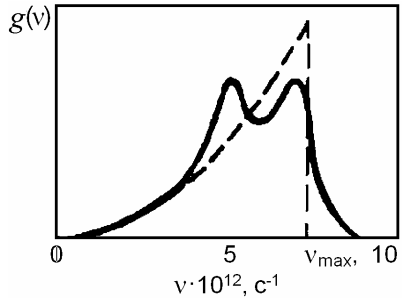


Рис. 3.126. Спектр колебаний решетки ванадия по экспериментальным данным (сплошная линия) и приближение Дебая (пунктир)

Обычно применимость приближения Дебая проверяют, вычисляя $\theta_D(T)$ как функцию температуры и затем сопоставляя теоретическую и экспериментальную кривые зависимости теплоемкости от температуры. Если приближение Дебая строго справедливо, то вычисленные указанным путем значения θ_D не зависят от температуры. Однако оказывается, что для ряда твердых тел имеется значительное отклонение экспериментальных кривых $\theta_D(T)$ от прямой, параллельной оси T, которая должна была бы иметь место в теории Дебая (рис. 3.127).

Таким образом, область температур, где выполняется приближенный закон T^3 Дебая, для реальных веществ располагается значительно ниже, чем можно было бы предположить из теории.

Наиболее сильное несоответствие теории Дебая с экспериментом имеет место для твердых тел со сложными решетками, так как в этом случае функция распределения $g(\nu)$ имеет сложный вид, сильно отличающийся от (3.178).

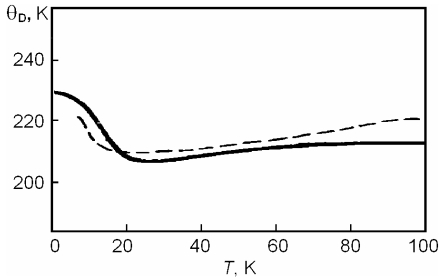


Рис. 3.127. Зависимость θ_D от температуры для серебра (сплошная линия – теория, пунктирная – эксперимент)

Для оценки значения температуры Дебая можно использовать полуэмпирическую *формулу Линдемана*, связывающую эту температуру с температурой плавления $T_{пл}$, атомной массой A и атомным объемом V металла:

$$\theta_D = 137\sqrt{\frac{T_{пл}}{AV^{2/3}}}\ .$$

Эту формулу можно использовать и для соединений из двух атомов с массами A_1 и A_2, полагая $A = \sqrt{A_1 A_2}$. Наибольшее отклонение значений характеристической температуры, полученных по формуле Линдемана, от экспериментальных значений наблюдаются для веществ с низкой симметрией решетки.

Изложенный выше анализ проблемы тепловых колебаний атомов и теплоемкости решетки проведен в *гармоническом приближении*, согласно которому силы, возникающие при смещении атома из положения равновесия, пропорциональны смещению, а потенциальная энергия смещенной частицы пропорциональна квадрату смещения. Однако это справедливо только при малой энергии колебаний, т. е. при достаточно низких температурах. С повышением температуры становится существенным ангармонический характер колебаний, обусловленный асимметрией кривой зависимости энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними. Учет ангармонизма колебаний атомов приводит к поправкам к теплоемкости при высоких температурах. При низких температурах эти поправки малы и практически не влияют на наблюдаемую теплоемкость. Ангармонический характер колебаний атомов подтвержда-

ется наличием теплового расширения твердых тел, описываемого с помощью сохранения членов третьего и более высоких порядков в разложении потенциальной энергии решетки $U(x)$ относительно смещений атомов x:

$$U(x) = ax^2 - вx^3 - cx^4, \qquad (3.185)$$

где a, b и c – положительные константы. Член при x^3 описывает асимметрию взаимного отталкивания атомов, член при x^4 – сглаживание колебаний при больших амплитудах.

Учет ангармонизма колебаний атомов в узлах кристаллической решетки приводит к следующему выражению для теплоемкости:

$$C_V = 3\mathrm{R}\left[1 + \mathrm{k}T\left(\frac{3c}{2a^2} + \frac{15b^2}{8a^3}\right)\right]. \qquad (3.186)$$

Из (3.186) видно, что ангармонические члены в (3.185) приводят к появлению добавочного члена в формуле Дюлонга и Пти, линейно зависящего от T. Однако эта поправка частично маскируется высокотемпературной квантовой поправкой (3.182).

Заметим, что этот добавочный член мал по сравнению с $3R$.

Теплоемкость электронов проводимости в металлах. Проблема теплоемкости электронов проводимости на раннем этапе развития электронной теории металлов оказалась непреодолимо трудной. Если бы электроны вели себя как свободные классические частицы, то их энергия была бы равна $\frac{3}{2}N\mathrm{k}T$, а их вклад в теплоемкость составлял бы $\frac{3}{2}N\mathrm{k}$, где N – полное число электронов. Для одновалентных металлов мольная электронная теплоемкость $C_V^{\text{эл}} = \frac{3}{2}\mathrm{R}$. Однако эксперименты показывали, что электронный вклад в теплоемкость при комнатной температуре составляет обычно не более 0,01 от этой величины.

Решение этой проблемы могло быть проведено лишь после открытия принципа Паули и функции распределения Ферми. В рамках квантовой теории тепловое возбуждение испытывают лишь электроны, находящиеся в состояниях с энергиями в интервале $\mathrm{k}T$

вблизи уровня Ферми $E_F = \mathrm{k}T_F$. Тогда тепловое возбуждение при повышении температуры от 0 до T может испытывать лишь часть их порядка $\sim T/T_F$, так как приблизительно именно такая их доля обладает энергиями в интервале $\mathrm{k}T$ в верхней части энергетического распределения. Каждый из $N\cdot(T/T_F)$ электронов обладает приобретенной тепловой энергией порядка $\mathrm{k}T$, а полная энергия ΔE теплового возбуждения электронов составляет величину порядка

$$\Delta E \approx N\cdot(T/T_F)\cdot\mathrm{k}T.$$

Электронную теплоемкость $C_V^{\text{эл}}$ получаем обычным путем, дифференцируя энергию по температуре:

$$C_V^{\text{эл}} = \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \approx 2N\mathrm{k}\frac{T}{T_F} \ . \qquad (3.187)$$

Отсюда следует, что *электронная теплоемкость линейно зависит от температуры* в полном соответствии с экспериментом. С учетом того, что температура Ферми $T_F \sim 5\cdot 10^4$ К, оценим величину электронной теплоемкости для одновалентных металлов. Величина $C_V^{\text{эл}}$ при комнатной температуре получается примерно в сто раз меньше классического значения $(3/2)R$.

Более строгий расчет приводит к следующему выражению для электронной теплоемкости:

$$C_V^{\text{эл}} = \pi^2 N\mathrm{k}\frac{\mathrm{k}T}{2E_F} = \frac{1}{2}\pi^2\mathrm{R}\frac{T}{T_F} = \gamma T, \qquad (3.188)$$

который находится в соответствии с полученным выше качественным результатом. Коэффициент γ называется *коэффициентом электронной теплоемкости*.

При достаточно низких температурах электронная доля теплоемкости становится больше доли решетки, так как последняя убывает по закону T^3 (рис. 3.128). В результате ниже некоторой температуры электронный вклад в теплоемкость металлов будет всегда преобладать.

Оценка этой температуры может быть проведена прямым сравнением выражений (3.183) и (3.188), что дает для $\theta_{\mathrm{D}} \cong 3\cdot 10^2$ К и $T_F \cong 5\cdot 10^4$ К значение 3÷4 К, что соответствует $T/\theta_{\mathrm{D}} \cong 0{,}01$. При более высоких температурах теплоемкость определяется в основ-

ном решеточным (фононным) вкладом. При температурах много ниже θ_D теплоемкость металлов может быть представлена в виде суммы двух членов, один из которых представляет вклад электронов проводимости, а другой – решетки:

$$C_V = C_V^{эл} + C_V^{реш} = \gamma T + \alpha T^3, \qquad (3.189)$$

где α дается формулой (3.183).

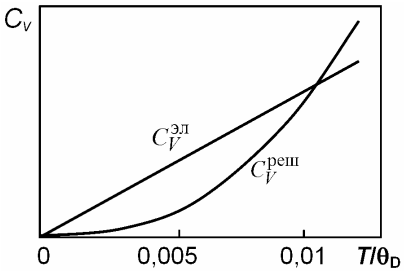


Рис. 3.128. Вклады электронной и решеточной теплоемкости при низких температурах

Вследствие этого появляется возможность экспериментального определения коэффициентов α и γ из низкотемпературных измерений. Если мы перепишем (3.189) в форме

$$\frac{C_V}{T} = \gamma + \alpha T^2,$$

то экспериментальный график зависимости величины C_V/T от T^2 должен представлять прямую линию, пересечение которой с осью ординат дает величину γ, а наклон прямой – величину α, т.е. фактически характеристическую температуру Дебая θ_D. Экспериментальные значения коэффициента γ вместе со значениями θ_D для некоторых металлов приведены в табл. 3.24.

Экспериментально установлено, что температурная зависимость теплоемкости электронов проводимости действительно линейна для большинства металлов. Однако коэффициент γ может иметь величину, значительно отличающуюся от предсказываемого на основе формулы (3.188) значения $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ Дж/(моль·К^2). Как следует из табл. 3.24, большинство металлов имеет более высокие значения γ. В особенности это характерно для переходных металлов. Различие в вычисленных и экспериментально определенных значениях

коэффициента электронной теплоемкости связано с тем, что вывод формулы (3.188) проведен в рамках теории свободных электронов без учета зонного строения энергетического спектра электронов в кристалле.

Таблица 3.24

Экспериментальные значения коэффициентов электронной теплоемкости и температур Дебая металлов

Металл	$\gamma \cdot 10^4$, Дж/(моль·К^2)	θ_D, К	Металл	$\gamma \cdot 10^4$, Дж/(моль·К^2)	θ_D, К
Be	2,3	1440	La	67,0	142
Mg	13,6	406	Ti	33,5	420
Na	18,0	158	Zr	28,9	291
Cu	6,9	343	V	92,1	380
Ag	6,1	225	Cr	15,9	630
Au	7,3	165	Fe	50,2	470
Zn	5,4	327	Nb	87,9	275
Cd	7,1	209	Mo	21,3	450
Pb	31,4	105	W	14,6	400

По-видимому, обсуждаемые различия в γ связаны с особенностями строения и заполнения энергетических зон у переходных металлов (а также лантанидов и актинидов), для которых характерна высокая плотность состояний на уровне Ферми. Следует отметить, что при рассмотрении периодической системы заметно, что элементы одной группы имеют близкие значения γ, что характерно для металлов с одинаковой валентностью и близкими значениями плотности состояний. Так, например, для всех лантанидов, кроме Eu и Yb, $\gamma \sim 10^{-2}$ Дж/(моль·К^2). Eu и Yb имеют более низкие значения γ в связи со сравнительно низкой валентностью. Щелочные и щелочноземельные металлы имеют более высокие γ, чем простые B-металлы. При переходе от простых металлов к соседним переходным γ увеличивается во много раз.

Так как образование первичных или промежуточных фаз в сплавах сопровождается изменением сил, а иногда и типа межатомной

связи, реализуемой с участием электронов, этот процесс сопровождается изменением преимущественно электронной теплоемкости. При низких температурах теплоемкость почти всех интерметаллических соединений и промежуточных фаз подчиняется соотношению (3.189), однако коэффициенты α и γ отличаются от их значений для чистых компонентов. Наиболее сильно γ изменяется в случае существенного отличия типа связи фазы от металлического. Усиление ионного и ковалентного составляющих сил связи обычно вызывает уменьшение электронной теплоемкости. Изменение электронной теплоемкости при образовании твердых растворов зависит от состава и значения γ легирующих компонентов.

Вакансионный вклад в теплоемкость. При высоких температурах заметный вклад в теплоемкость твердых тел вносит образующиеся равновесные вакансии, поскольку увеличение их концентрации с повышением температуры требует дополнительной затраты энергии. Так как температурная зависимость равновесной концентрации вакансий $n_{\text{вак}}$ определяется уравнением (2.3)

$$n_{\text{вак}} = A\exp(-E_V^f / \mathrm{R}T),$$

где энтропийный множитель $A = \exp(-S/\mathrm{R}T)$, E_V^f – энергия образования вакансий, то дополнительная энтальпия

$$H_{\text{вак}} = E_V^f A\exp(-E_V^f / \mathrm{R}T).$$

После дифференцирования получаем окончательное выражение для вакансионного вклада в теплоемкость:

$$C_p^{\text{вак}} = \left(\frac{\partial H_{\text{вак}}}{\partial T}\right)_p = \frac{(E_V^f)^2}{\mathrm{R}T^2} A\exp(-E_V^f / \mathrm{R}T). \qquad (3.190)$$

Вакансионный вклад в суммарную теплоемкость при температурах близких к температуре плавления может достигать 15%. Измерение вакансионной составляющей теплоемкости является одним из экспериментальных методов определения равновесной концентрации вакансий в решетке металла.

Изменение теплоемкости при фазовых превращениях. В соответствии с общепринятой классификацией фазовых превращений к *фазовым превращениям 1-го рода* относятся переходы, при кото-

рых скачкообразно изменяются первые производные свободной энергии по температуре и давлению, т.е. энтропия S и объем V:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p ; V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T . \qquad (3.191)$$

Со скачком энтропии $\Delta S_{\text{пр}}$ связана теплота фазового перехода $\Delta H_{\text{пр}} = T_{\text{пр}}\Delta S_{\text{пр}}$, выделяющаяся или поглощающаяся при переходе первого рода. Такие превращения протекают при постоянной температуре и для них характерно наличие границы раздела фаз. К фазовым превращениям этого типа относятся плавление (кристаллизация), испарение (сублимация, конденсация), полиморфные превращения в кристаллических веществах.

Фазовыми превращениями 2-го рода являются переходы, при которых первые производные G по T и p остаются непрерывными, тогда как вторые производные по этим переменным испытывают скачкообразное изменение. К ним, прежде всего, относится теплоемкость, определяемая выражением (3.158). Так как из общих термодинамических соотношений

$$G = H - TS \qquad \text{и} \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - S ,$$

то с учетом (3.158) и (3.191) получаем

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p . \qquad (3.192)$$

К фазовым превращениям второго рода, испытывающим скачок теплоемкости, относятся, например, некоторые переходы порядок–беспорядок в сплавах, переходы из ферромагнитного в парамагнитное состояние, сверхпроводящий переход и т.д.

На рис. 3.129 приведена схема изменения теплосодержания, свободной энергии, энтропии и теплоемкости для превращений 1-го и 2-го рода. Как указывалось выше, в первом случае имеет место изотермический тепловой эффект ΔH при температуре превращения $T_{\text{пр}}$, во втором – такого эффекта нет. Поэтому в первом случае функция $C_p(T)$ имеет разрыв и $C_p \to \infty$ при $T_{\text{пр}}$. Во втором случае теплоемкость испытывает конечный *скачок*.

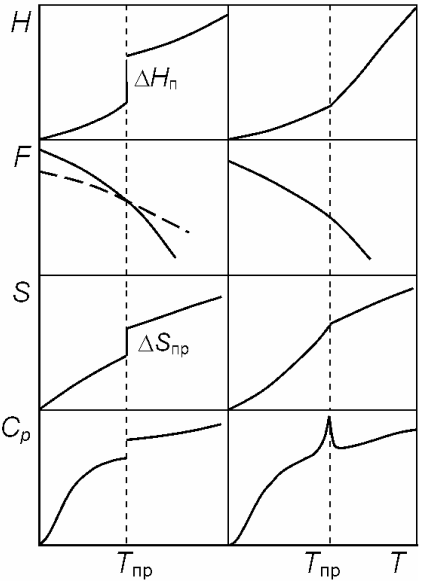


Рис. 3.129. Изменение термодинамических функций с температурой при фазовых превращениях 1-го (слева) и 2-го (справа) рода

На рис. 3.130 приведена экспериментальная кривая зависимости теплоемкости железа от температуры, на которой скачок теплоемкости в точке Кюри при $T_К$ = 1042 К и разрывы при 1184 К, (α→γ полиморфное превращение) и при 1665 К (γ→δ превращение) соответствуют переходам 1-го и 2-го рода соответственно.

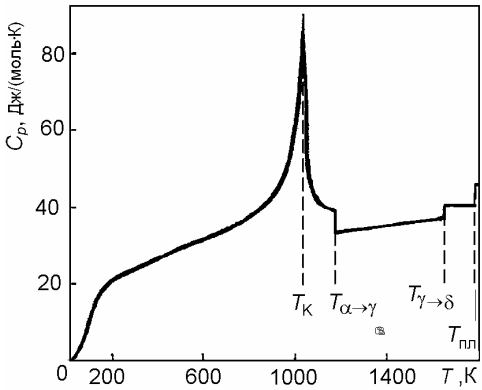


Рис. 3.130. Температурная зависимость теплоемкости железа

На рис. 3.131 показано экспериментальное изменение теплоемкости упорядоченной фазы CuZn при переходе в неупорядоченное состояние. Наличие скачка теплоемкости при температуре Курнакова $T_к$ соответствует фазовому переходу 2-го рода.

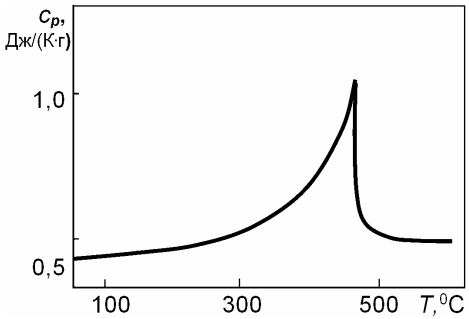


Рис. 3.131. Зависимость изменения теплоемкости от температуры для сплава Cu–Zn

Отметим, что переход порядок–беспорядок в твердых растворах может являться фазовым превращением и 1-го рода (например, для ГЦК структуры типа Cu_3Au). В этом на температурной зависимости теплоемкости наблюдается разрыв с конечным значением скрытой теплоты перехода.

3.7.3. Теплопроводность твердых тел

Основные определения. С физической точки зрения явление теплопроводности представляет собой перенос кинетической энергии и описывается уравнениями, аналогичными для переноса заряда и массы.

В одномерном случае плотность потока тепла, т.е. количество тепла, проходящего за 1 с через 1 м^2, прямо пропорциональна градиенту температуры:

$$\frac{\mathrm{d}Q}{Sdt} = \lambda \frac{\mathrm{d}T}{dl}. \qquad (3.193)$$

Коэффициент пропорциональности λ называется коэффициентом внутренней теплопроводности или чаще всего просто *теплопроводностью*. Величина теплопроводности характеризует способность тела передавать тепловую энергию от одной точки к другой, если между ними существует разность температур.

Теплопроводность измеряется в Вт/(м·К). В технике существенное значение имеет величина *коэффициента температуропроводности* $a_т$, который связан с теплопроводностью λ следующим образом:

$$a_т = \lambda/\rho c, \qquad (3.194)$$

где ρ – плотность; c – теплоемкость.

Коэффициент температуропроводности в тепловых процессах характеризует собой скорость изменения температуры.

В твердых телах с металлической проводимостью перенос тепловой энергии осуществляется двумя типами носителей: электронами проводимости и колебаниями кристаллической решетки (фононами). Соответственно различают электронную ($\lambda_{эл}$) и решеточную ($\lambda_{реш}$) составляющие теплопроводности. Превалирующим механизмом теплопроводности металлов и сплавов является перенос тепла электронами проводимости. Решеточная теплопроводность чистых металлах обычно мала (приблизительно в 30 раз меньше) по сравнению с электронной, но в сплавах она может быть сравнимой с ней.

Перенос тепла в неметаллических твердых телах (ионных и ковалентных кристаллах), осуществляется фононами, и теплопроводность в них на 1–2 порядка ниже теплопроводности металлов. В полупроводниках определенную роль в теплопроводности играют электронные возбуждения – экситоны.

Теплопроводность кристаллической решетки. *Теплопроводность решетки обусловлена ангармоническим характером колебаний атомов*. Она не могла бы возникнуть, если бы атомы совершали строго гармонические колебания, распространяющиеся в решетке в виде системы не взаимодействующих между собой упругих волн. Отсутствие взаимодействия между волнами позволяло бы им распространяться в кристалле не рассеиваясь, т.е. не встречая никакого сопротивления.

Если бы в таком кристалле можно было создать разность температур, то атомы горячего конца, колеблющиеся с большими амплитудами, передавали бы свою энергию соседним атомам, и фронт

тепловой волны распространялся бы вдоль кристалла со скоростью звука. Так как эта волна не встречала бы никакого сопротивления, то даже при бесконечно малой разности температур тепловой поток мог бы достигать сколь угодно большой величины; теплопроводность такого кристалла была бы бесконечно большой.

В реальных кристаллах при не слишком низких температурах колебания атомов носят ангармонический характер, учитываемый в (3.185) вторым слагаемым. Появление ангармоничности приводит к тому, что нормальные колебания решетки утрачивают независимый характер и при встречах взаимодействуют друг с другом, обмениваясь энергией и изменяя направление своего распространения (рассеиваясь друг на друге). Именно вследствие протекания таких процессов взаимодействия упругих волн становится возможной передача энергии от колебаний одной частоты к колебаниям другой частоты и установление в кристалле теплового равновесия.

Описание процесса рассеяния нормальных колебаний друг на друге удобно вести на языке фононов, рассматривая термически возбужденный кристалл как ящик, заполненный фононами. В гармоническом приближении, в котором нормальные колебания решетки являются независимыми, фононы образуют идеальный газ (газ невзаимодействующих фононов). Переход к ангармоническим колебаниям эквивалентен введению взаимодействия между фононами, в результате которого могут происходить процессы расщепления фонона на два и более и образование одного фонона из двух. Такие процессы принято называть *фонон-фононным рассеянием.* Вероятность их протекания, как и вероятность протекания любых процессов рассеяния, характеризуют *эффективным сечением рассеяния* $\sigma_ф$. Если по отношению к процессам рассеяния фонон представлять в виде шарика радиусом $r_ф$, то $\sigma_ф = \pi r_ф^2$. Рассеяние фонона фононом может произойти лишь в том случае, если они сближаются на расстояние, при котором их эффективные сечения начинают перекрываться. Так как рассеяние появляется в результате ангармоничности колебаний атомов, количественной мерой которой является коэффициент ангармоничности *b* в уравнении (3.185),

то естественно положить радиус эффективного сечения фонона пропорциональным b, а $\sigma_ф \sim b^2$.

Зная эффективное сечение рассеяния, можно вычислить длину свободного пробега $l_ф$ фононов, т.е. то среднее расстояние, которое они проходят между двумя последовательными актами рассеяния. Расчет показывает, что

$$l_ф = \frac{1}{n_ф \sigma_ф} \sim \frac{1}{n_ф b^2}, \qquad (3.195)$$

где $n_ф$ – концентрация фононов. Согласно (3.154) концентрация фононов зависит от температуры по закону

$$n_ф \approx \frac{1}{e^{h\nu / kT} - 1}. \qquad (3.196)$$

В кинетической теории газов показывается, что коэффициент теплопроводности газов равен

$$\lambda = l c_V \upsilon / 3, \qquad (3.197)$$

где l – длина свободного пробега молекул газа, υ — скорость их теплового движения, c_V – теплоемкость единицы объема газа.

Применим эту формулу к фононному газу, подставив в нее c_V – теплоемкость единицы объема кристалла (фононного газа), $l = l_ф$ – длину свободного пробега фононов и вместо υ – скорость звука (скорость фононов) $\upsilon_{зв}$. Тогда получим следующее выражение для коэффициента теплопроводности решетки:

$$\lambda_{реш} = l_ф c_V \upsilon_{зв} / 3. \qquad (3.198)$$

Подставив сюда $l_ф$ из (3.195), найдем

$$\lambda_{реш} \sim \frac{c_V \upsilon_{зв}}{n_ф b^2}. \qquad (3.199)$$

Данные табл. 3.25 дают общее представление о величине коэффициента теплопроводности и длине пробега фононов в некоторых веществах.

Проведем теоретический анализ зависимости решеточной теплопроводности от температуры.

Таблица 3.25

Тепловые свойства кристаллов SiO_2 и NaCl

Кристалл	T, К	C, 10^3 кДж/(м^3·К)	λ, Вт/(м·К)	$L_ф$, нм
SiO_2	270	2,0	13	400
	80	0,5	50	5400
NaCl	270	1,9	7	210
	80	1,0	26	1500

В области высоких температур ($T > \theta_D$) знаменатель в выражении (3.196) можно разложить в ряд и, ограничиваясь первым членом разложения, считать $e^x - 1 \approx x$. Тогда $n_ф \sim T$ и

$$\lambda_{реш} \sim \frac{c_V \upsilon_{зв}}{Tb^2}. \qquad (3.200)$$

Так как в этой области c_V практически не зависит от T, то коэффициент теплопроводности решетки должен быть обратно пропорциональным абсолютной температуре $\lambda_{реш} \sim 1/T$. В выражение (3.199) входят также коэффициент ангармоничности b и скорость звука $\upsilon_{зв}$, которые существенно зависят от жесткости связи, действующей между частицами твердого тела. С уменьшением жесткости связи $\upsilon_{зв}$ уменьшается, а b увеличивается, так как ослабление связи приводит к возрастанию (при данной температуре) амплитуды тепловых колебаний и более сильному проявлению их ангармонического характера. Оба эти фактора должны вызывать, согласно (3.200), уменьшение $\lambda_{реш}$. Это подтверждается опытом.

В качестве примера в табл. 3.26 приведены теплота сублимации $Q_{субл}$, являющаяся мерой энергии связи, и решеточная теплопроводность $\lambda_{реш}$ валентных кристаллов с решеткой алмаза – алмаза, кремния, германия. Из данных таблицы видно, что уменьшение энергии связи при переходе от алмаза к кремнию и германию сопровождается значительным уменьшением решеточной теплопроводности.

Таблица 3.26

Теплота сублимации и теплопроводность элементов с решеткой алмаза

Вещество	$Q_{\text{субл}}$, 10^5 Дж/моль	$\lambda_{\text{реш}}$, Вт/(м·К)
Алмаз	71,2	550
Кремний	46,1	137
Германий	37,0	54

Более детальный анализ показывает также, что $\lambda_{\text{реш}}$ сильно зависит от массы M атомов, уменьшаясь с ростом M. Этим в значительной мере объясняется то, что коэффициент решеточной теплопроводности легких элементов, находящихся в верхней части таблицы Менделеева (B, C, Si), имеет величину порядка десятков и даже сотен Вт/(м·К); у элементов, занимающих среднюю часть таблицы Менделеева, $\lambda_{\text{реш}}$ падает до единицы Вт/(м·К), а у тяжелых элементов, расположенных в нижней части таблицы, – уже до десятых долей Вт/(м·К).

Важно отметить, что у кристаллов с легкими частицами и жесткими связями решеточная теплопроводность достигает очень большого значения. Так, у алмаза при комнатной температуре $\lambda_{\text{реш}}$ выше теплопроводности самого теплопроводного металла – серебра: $\lambda_{\text{Ag}} = 407$ Вт/(м·К).

При температурах ниже дебаевской концентрация фононов резко уменьшается при понижении T, вследствие чего их длина свободного пробега резко возрастает и при $T \le \theta_{\text{D}}/20$ достигает величины, сравнимой с размером кристалла. Поскольку стенки кристалла обычно плохо отражают фононы, дальнейшее понижение температуры не приводит к увеличению средней длины пробега фононов $l_{\text{ф}}$, так как она определяется просто размерами кристалла. Поэтому температурная зависимость теплопроводности решетки *в области очень низких температур* ($T << \theta_{\text{D}}$) определяется зависимостью от T теплоемкости кристалла. Так как в области низ-

ких температур $c_V \sim T^3$, то и решеточная теплопроводность подчиняется этому же закону

$$\lambda_{\text{реш}} \sim T^3 . \qquad (3.201)$$

В области низких температур, но сравнимых с температурой Дебая ($T \le \theta_D$), длина свободного пробега фононов изменяется с температурой по экспоненциальному закону

$$l_{\text{ф}} \sim 1/n_{\text{ф}} \approx e^{-\text{h}\nu/\text{k}T} \sim e^{-\theta_D/T},$$

соответственно теплопроводность

$$\lambda_{\text{реш}} \sim c_V(T) \cdot e^{-\theta_D/T} . \qquad (3.202)$$

Анализ температурных зависимостей решеточной теплопроводности в различных температурных областях показывает, что зависимость теплопроводности диэлектриков в широком диапазоне температур должен иметь *экстремальный характер*, что и наблюдается на опыте (рис. 3.132).

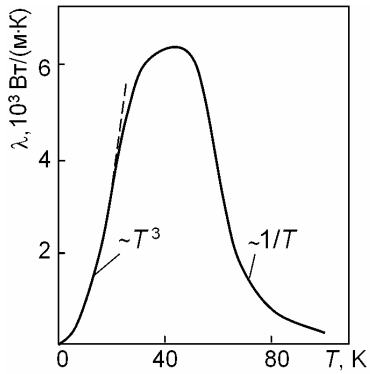


Рис. 3.132. Зависимость теплопроводности сапфира от температуры

Действительно, по мере увеличения температуры T растет концентрация фононов $n_{\text{ф}}$, что само по себе должно приводить к росту теплопроводности $\lambda_{\text{реш}}$. Однако повышение концентрации фононов сопровождается усилением интенсивности фонон-фононного рассеяния и уменьшением длины свободного пробега $l_{\text{ф}}$ фононов, что должно приводить к падению теплопроводности. При невысоких $n_{\text{ф}}$ превалирующее значение имеет первый фактор и $\lambda_{\text{реш}}$ увеличивает-

ся с ростом T. Начиная же с некоторых концентраций $n_ф$ основное значение приобретает второй фактор и $\lambda_{реш}$, пройдя через максимум, падает с ростом T. В области высоких температур это падение происходит примерно обратно пропорционально T. Интересно отметить, что положение максимума на кривой $\lambda_{реш}(T)$ зависит от размеров кристалла.

Аналогичная картина должна наблюдаться в *аморфных диэлектриках*, у которых размеры областей правильной структуры по порядку величины сравнимы с атомными. Рассеяние фононов на границах таких областей должно преобладать при всех температурах и поэтому длина свободного пробега $l_ф$ фононов не должна зависеть от температуры. В силу этого коэффициент теплопроводности таких диэлектриков должен быть пропорционален T^3 в области низких температур и не зависеть от T в области высоких температур, что и наблюдается на опыте.

Отметим, что хотя теория хорошо описывает основные закономерности изменения решеточной теплопроводности, она пока не в состоянии предсказать достаточно точное значение $\lambda_{реш}$.

Теплопроводность металлов. В металлах в отличие от диэлектриков перенос теплоты осуществляется не только фононами, но и свободными электронами. Поэтому теплопроводность металлов в общем случае складывается из теплопроводности решетки (теплопроводности, обусловленной фононами) и теплопроводности, обусловленной свободными электронами:

$$\lambda = \lambda_{реш} + \lambda_{эл} .$$

Теплопроводность электронного газа $\lambda_{эл}$ можно определить, воспользовавшись формулой (3.197). Подставив в нее теплоемкость электронного газа $c_{эл}$, скорость электронов v_F и длину свободного пробега $l_{эл}$ электронов, получим

$$\lambda_{эл} = c_{эл} v_F l_{эл} / 3 . \qquad (3.203)$$

Подставляя сюда $c_{эл}$ из (3.188), найдем

$$\lambda_{эл} = \frac{\pi^3}{3} \frac{N\mathrm{k}^2}{m v_F} l_{эл} T . \qquad (3.204)$$

Определим качественно характер температурной зависимости теплопроводности чистых металлов.

В области высоких температур из всех величин, входящих в правую часть формулы (3.204), от температуры зависит практически только $l_{эл}$. Для чистых металлов при не слишком низких температурах $l_{эл}$ определяется рассеянием электронов на фононах и при прочих одинаковых условиях обратно пропорциональна концентрации фононов $n_ф$: $\lambda_{эл} \sim 1/n_ф$. Поскольку в области высоких температур $n_ф \sim T$, то $\lambda_{эл} = \text{const}$.

Таким образом, в области высоких температур теплопроводность чистых металлов не должна зависеть от температуры, что подтверждается экспериментально. В качестве примера на рис. 3.133 показан график зависимости $\lambda(T)$ для меди, полученный экспериментально.

Из графика видно, что при температурах выше 80–100 К теплопроводность меди от температуры практически не зависит.

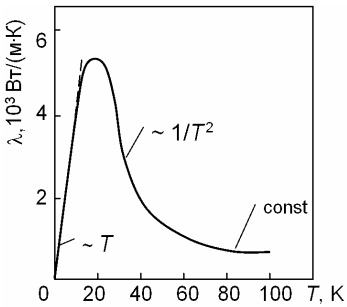


Рис. 3.133. Зависимость теплопроводности меди от температуры

В области низких температур ($T << \theta_D$) концентрация фононов $n_ф \sim T^3$, поэтому

$$l_{эл} \sim 1/T^3 .$$

Подставляя это выражение в уравнение (3.204), получим

$$\lambda_{эл} \sim 1/T^2 . \qquad (3.205)$$

Следовательно, в области низких температур, где выполняется закон Дебая, теплопроводность металлов должна быть обратно пропорциональна квадрату абсолютной температуры, что также подтверждается опытом.

В области очень низких температур (вблизи 0 К) концентрация фононов в металле становится настолько небольшой, что для процессов рассеяния электронов основное значение приобретают примесные атомы, которые всегда содержатся в металле, сколь бы чис-

тым он ни был. В этом случае длина свободного пробега электронов $l_{эл} \sim 1/N_{пр}$ ($N_{пр}$ – концентрация примесных атомов) перестает зависеть от температуры и теплопроводность металла, согласно (3.203), оказывается пропорциональной T:

$$\lambda_{эл} \sim T . \qquad (3.206)$$

Зависимость теплопроводности металлов от температуры имеет ярко выраженный *максимум* в области низких температур (см. рис. 3.133). Это объясняется тем, что согласно (3.205) и (3.206) при $T << \theta_D$ величина $1/\lambda_{эл}$ описывается функцией вида

$$1/\lambda_{эл} = aT^2 + b/T , \qquad (3.207)$$

где a и b – постоянные. Первый член описывает тепловое сопротивление, обусловленное рассеянием электронов на колебаниях решетки (фононах), второй – рассеяние на примесях и дефектах решетки. Совместное действие этих слагаемых и приводит к появлению максимума на кривой температурной зависимости теплопроводности. Нетрудно показать, что *с увеличением чистоты металла максимум теплопроводности смещается в сторону более высоких температур и его высота уменьшается*.

Произведем оценку величины теплопроводности металлов при комнатной температуре, пользуясь формулой (3.203). Для металлов $c_{эл} \cong 0{,}01 c_V \cong 3 \cdot 10^4$ Дж/(м^3·К), $v_{зв} \cong 10^6$ м/с и $l_{эл} \cong 10^{-8}$ м. Подставляя эти значения в (3.203), находим $\lambda_{эл} \cong 10^2$ Вт/(м·К). Таким образом, теплопроводность металлов должна достигать сотен ватт на метр-кельвин, что соответствует экспериментальным данным (табл. 3.27).

Таблица 3.27

Теплопроводность при комнатной температуре некоторых металлов и сплавов

Металл	λ, Вт/(м·К)	Металл	λ, Вт/(м·К)
Серебро	403	Алюминий	210
Медь	384	Никель	60
Золото	296	Константан	23

Оценим относительную долю, приходящуюся на решеточную теплопроводность металла. Для этого возьмем отношение (3.198) к (3.204):

$$\frac{\lambda_{\text{реш}}}{\lambda_{\text{эл}}} = \frac{c_V v_{\text{зв}} l_{\text{ф}}}{c_{\text{эл}} v_F l_{\text{эл}}}.$$

Для чистых металлов $c_{\text{эл}}/c_V \cong 0{,}01$, $v_{\text{зв}} \cong 5 \cdot 10^3$ м/с, $v_F \cong 10^6$ м/с, $l_{\text{ф}} \cong 10^{-9}$ м, $l_{\text{эл}} \cong 10^{-8}$ м. Тогда $\lambda_{\text{реш}}/\lambda_{\text{эл}} \cong 5 \cdot 10^{-2}$.

Следовательно, теплопроводность типичных чистых металлов почти полностью определяется теплопроводностью их электронного газа; на долю решеточной проводимости приходится всего лишь несколько процентов.

Эта картина может, однако, резко измениться при переходе к металлическим сплавам, в которых преобладающим механизмом рассеяния электронов является рассеяние на примесных атомах. Длина свободного пробега электронов, обусловленная этим рассеянием, обратно пропорциональна концентрации примеси $l_{\text{эл}} \sim 1/N_{\text{пр}}$ и при высоком значении $N_{\text{пр}}$ может быть сравнима с длиной свободного пробега фононов $l_{\text{ф}}$: $l_{\text{эл}} \approx l_{\text{ф}}$. Естественно, что вклад в теплопроводность электронов в этом случае может по порядку величины быть таким же, как и вклад фононов, т. е. $\lambda_{\text{эл}} \approx \lambda_{\text{реш}}$. Это также подтверждается опытом. В последнем столбце табл. 3.27 приведена теплопроводность константана (сплава состава 60% Cu + 40% Ni). Она значительно ниже, чем у никеля и меди. Это свидетельствует о том, что за рассеяние электронов в константане ответственны главным образом искажения решетки, вызванные примесными атомами.

Ярким примером значительного вклада теплопроводности решетки в общую теплопроводность являются карбиды тугоплавких металлов, проявляющие металлический характер электрической проводимости. Так, для соединения TiC решеточная составляющая теплопроводности превалирует над электронной составляющей при температурах ниже 310 К.

Теплопроводность металлов, также как и электропроводность, меняется под действием *внешнего магнитного поля*. При этом возможно как и увеличение, так и уменьшение теплопроводности. Наибольшие изменения теплопроводности (порядка 2÷5 раз) наблюдаются под действием поперечного поля в области температурного максимума теплопроводности.

При рассмотрении теплопроводности чистых металлов обращает на себя внимание то обстоятельство, что в ряду металлических элементов теплопроводность тем больше, чем больше электропроводность. Эта связь была впервые экспериментально установлена Г.Видеманом и П.Францем и теоретически обоснована Л.Лоренцем для металлов. Ими было показано, что отношение теплопроводности λ металлов к их электропроводности σ пропорционально абсолютной температуре T:

$$\lambda/\sigma = LT. \qquad (3.207)$$

Это выражение составляет содержание *закона Видемана—Франца–Лоренца:* коэффициент пропорциональности L называется *числом Лоренца.*

Закон Видемана–Франца–Лоренца легко получить, воспользовавшись выражениями (3.204) и (3.119) для $\lambda_{эл}$ и σ соответственно, к которым приводит электронная теория металлов:

$$\frac{\lambda}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{\mathrm{k}}{e}\right)^2 T \ . \qquad (3.208)$$

Отсюда теоретическая величина числа Лоренца L:

$$L = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{\mathrm{k}}{e}\right)^2 = 2{,}45\cdot 10^{-8}\ \text{Вт}\cdot\text{Ом}\cdot\text{К}^{-2}. \qquad (3.209)$$

Это теоретическое значение хорошо согласуется с экспериментальными величинами для большинства технически чистых металлов, для которых при комнатной температуре L колеблется от 2,1 до $2{,}8\cdot 10^{-8}$ Вт·Ом ·К$^{-2}$. Ферромагнитные металлы имеют аномально высокое число Лоренца L, в частности, для железа

$$L = 3{,}0\cdot 10^{-8}\ \text{Вт}\cdot\text{Ом}\cdot\text{К}^{-2}.$$

В полупроводниках с невырожденным электронным газом теплопроводность не является чисто электронной. Значительную долю в ней составляет, как правило, решеточная теплопроводность. Однако и в этом случае электронная составляющая полупроводника подчиняется закону Видемана–Франца–Лоренца с той лишь разницей, что число Лоренца для него равно $L = 2(\mathrm{k}/e)^2$.

Соотношение Видемана–Франца–Лоренца справедливо для металлов только для относительно высоких температур – порядка или выше комнатной. Однако и при высоких температурах может наблюдаться отклонение от этого закона, обусловленное тем, что при высоких температурах в металлах и, особенно в сплавах, решеточная теплопроводность играет ощутимую роль в переносе тепла.

Несмотря на свой приближенный характер, закон Видемана–Франца–Лоренца позволяет перенести общие закономерности, найденные для электропроводности, на явления теплопроводности, и помогает составить представление о теплопроводности материала по его электропроводности. Практическое значение этой возможности очевидно, так как измерение теплопроводности гораздо сложнее и менее надежно, чем измерение электропроводности, что объясняется трудностями теплоизоляции объекта.

Теплопроводность сплавов. Как можно ожидать на основе общей аналогии между электропроводностью и теплопроводностью, последняя будет изменяться при изменении химического состава и фазового состояния сплава в основном по тем же качественным закономерностям, что и электропроводность.

В непрерывном ряду *неупорядоченных твердых растворов* простых металлов теплопроводность понижается тем больше, чем дальше состав сплава отдаляется от чистых компонентов, причем минимум теплопроводности, как правило, лежит при концентрации 50 ат.% (рис.

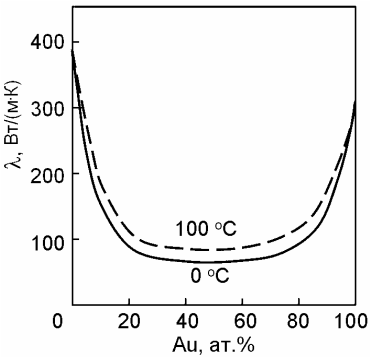


Рис. 3.134. Теплопроводность сплавов Ag–Au

3.134). В ряду твердых растворов минимальная теплопроводность компонентов резко снижается при введении примесей даже в сравнительно небольших количествах. Дальнейшее повышение концентрации твердого раствора влияет на теплопроводность значительно меньше.

При образовании *гетерогенных смесей* в бинарной системе теплопроводность изменяется приблизительно линейно в зависимости от объемной концентрации компонентов. Эта зависимость теплопроводности, как и в случае электропроводности, может быть распространена и на гетерогенные области диаграммы состояния, ограниченные не чистыми металлами, а твердыми растворами или промежуточными фазами α и β. В этом случае теплопроводность каждого сплава, лежащего в гетерогенной области, можно найти по прямой линии, соединяющей значения λ_α и λ_β для твердых растворов и промежуточных фаз предельной концентрации. Все сказанное относительно отклонения от прямолинейной зависимости электропроводности в гетерогенных смесях можно повторить также и для теплопроводности. Существенно, что значения как электропроводности, так и теплопроводности для любого сплава гетерогенной области находятся между крайними значениями этих свойств для фаз. Специальный случай гетерогенных смесей представляют собой *композиционные материалы*, состоящие из параллельных волокон или пластин металла или сплава, равномерно распределенных в матрице из другого металла или сплава. Для таких материалов при расчете теплопроводности необходимо учитывать геометрию расположения волокон (пластин).

3.7.4. Термическое расширение твердых тел

При повышении температуры возрастает интенсивность тепловых колебаний атомов в узлах кристаллической решетки. В результате увеличиваются межатомные расстояния и линейные размеры кристалла. Способность твердого тела изменять свои линейные размеры при нагреве (охлаждении) характеризуется *коэффициентами линейного и объемного расширений* (α и β соответственно):

$$\alpha = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_p;$$

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{D}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \qquad (3.210)$$

где $D = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ – модуль всестороннего сжатия. В изотропных твердых телах коэффициенты линейного расширения одинаковы по всем направлениям и $\beta = 3\alpha$.

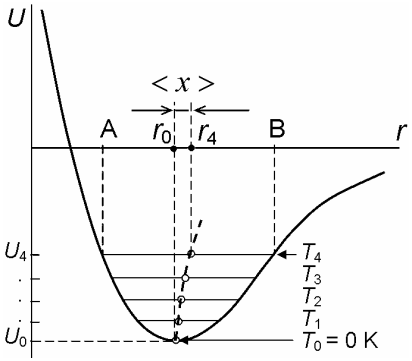


Рис. 3.135. Изменение потенциальной энергии атома в зависимости от расстояния между атомами

Тепловое расширение обусловлено ангармонизмом колебаний: в гармоническом приближении среднее расстояние между атомами не зависит от амплитуды колебаний, а, следовательно, и от температуры. В самом деле, обратимся к кривой зависимости потенциальной энергии взаимодействия частиц твердого тела от расстояния между ними (рис. 3.135).

При абсолютном нуле частицы располагаются на расстояниях r_0, отвечающих минимуму энергии взаимодействия U_0. Эти расстояния определяют размер тела при абсолютном нуле. С повышением температуры частицы начинают колебаться около положений равновесия. Когда колеблющаяся частица проходит через положение равновесия, то ее потенциальная энергия минимальна, а кинетическая энергия – максимальна. В крайних положениях колеблющаяся частица обладает максимальной потенциальной энергией и нулевой кинетической. Повышение температуры тела приводит к увеличению максимальной потенциальной энергии: при температуре T_4 она составляет U_4. Каждому значению потенциальной энергии на кривой соответствует два значения межатомного рас-

стояния (например, точки A и B для U_4), из которых первое характеризует наибольшее сближение, а второе – наибольшее удаление пары соседних частиц. Среднее положение колеблющейся частицы при данном максимальном значении потенциальной энергии определяется серединой соответствующего горизонтального отрезка. Так, для температуры T_4 среднее расстояние между частицами равно $r_4 > r_0$. Это соответствует увеличению среднего расстояния между частицами на $\langle x \rangle$.

Таким образом, с повышением температуры увеличивается максимальная потенциальная энергия колеблющихся частиц, увеличивается амплитуда их колебаний в узлах решетки и среднее расстояние между частицами. Все это обусловлено несимметричностью кривой потенциальной энергии взаимодействия, т.е. ангармоническим характером колебаний частиц в узлах решетки.

Произведем оценку коэффициента теплового расширения α для линейной цепочки атомов.

Всегда в условиях равновесия силы взаимодействия между частицами в узлах решетки (в том числе и одномерной) равны нулю. Разложим в ряд Тейлора функцию $f(r)$, описывающую силу взаимодействия атомов в зависимости от расстояния r между ними, в окрестности точки равновесия r_0. Ограничиваясь квадратичным членом, выразим силу взаимодействия как функцию смещения частицы x от положения равновесия:

$$f(x) = -ax + bx^2, \tag{3.211}$$

где a и b – положительные параметры, характеризующие соответственно жесткость связи и степень ангармоничности колебаний.

Изменение потенциальной энергии $U(x)$ частицы при ее отклонении от положения равновесия можно записать в виде

$$U(x) = ax^2/2 - bx^3/3. \tag{3.212}$$

Среднее значение силы, возникающей при смещении частицы от положения равновесия, равно

$$\langle f(x) \rangle = -a\langle x \rangle + b\langle x^2 \rangle.$$

При свободных колебаниях частицы $\langle f(x)\rangle = 0$, поэтому $a\langle x\rangle = b\langle x^2\rangle$. Отсюда находим

$$\langle x\rangle = b\langle x^2\rangle / a\,. \tag{3.213}$$

С точностью до величины второго порядка малости потенциальная энергия колеблющейся частицы определяется соотношением $U(x) \approx ax^2/2$, а ее среднее значение равно $\langle U(x)\rangle \approx a\langle x^2\rangle/2$. Отсюда находим

$$\langle x^2\rangle \approx \langle U(x)\rangle / a\,.$$

Подставив это выражение в (3.213), получим

$$\langle x^2\rangle \approx 2b\langle U(x)\rangle / a^2\,.$$

Помимо потенциальной энергии $U(x)$ колеблющаяся частица обладает кинетической энергией $E_к$, причем $\langle U(x)\rangle = \langle E_к\rangle$. Полная энергия частицы $E = \langle E_к\rangle + \langle U(x)\rangle = 2\langle U(x)\rangle$. Это позволяет выражение для $\langle x\rangle$ переписать в следующем виде:

$$\langle x\rangle = gE / a^2\,.$$

Относительное линейное расширение, представляющее собой отношение изменения среднего расстояния $\langle x\rangle$ между частицами к нормальному расстоянию r_0 между ними, равно

$$\frac{\langle x\rangle}{r_0} = \frac{b}{a^2 r_0} E\,,$$

а коэффициент линейного расширения

$$\alpha = \frac{1}{r_0}\cdot\frac{\mathrm{d}\langle x\rangle}{\mathrm{d}T} = \frac{b}{a^2 r_0}\cdot\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T} = \frac{b}{a^2 r_0}\cdot c_V\,, \tag{3.214}$$

где c_V – теплоемкость, отнесенная к одной частице.

Таким образом, коэффициент линейного расширения оказывается пропорциональным теплоемкости тела.

Поскольку в области высоких температур энергия линейно колеблющихся частиц равна kT, то теплоемкость c_V, отнесенная к частице, равна постоянной Больцмана k. Поэтому коэффициент расширения линейной цепочки атомов будет равен

$$\alpha = \frac{b\mathrm{k}}{a^2 r_0}.$$

Подстановка в эту формулу числовых значений для различных твердых тел дает для α величину порядка $10^{-4} \div 10^{-5}$, что удовлетворительно согласуется с опытом. Опыт также подтверждает, что в области высоких температур α практически не зависит от температуры.

В области низких температур α ведет себя подобно теплоемкости*:* уменьшается с понижением температуры и при приближении к абсолютному нулю стремится к нулю.

В заключение отметим, что формула для трехмерного изотропного твердого тела, подобная (3.214), была впервые предложена *Грюнайзеном* и имела вид

$$\alpha = \frac{K}{3V} C_V, \qquad (3.215)$$

$K = 1/D$ – коэффициент сжимаемости; V – атомный объем; γ – *постоянная Грюнайзена*, значение которой для большинства металлов лежит в пределах 1,5 ÷ 2,5. Постоянная Грюнайзена определяется распределением колебаний по модам.

Так как в теории Грюнайзена постоянная γ от температуры не зависит, а K и V одинаково незначительно зависят от температуры (чем выше температура, тем больше сжимаемость и атомный объем), то *температурная зависимость коэффициента термического расширения определяется температурной зависимостью теплоемкости*.

Таким образом, *в диэлектриках* при низких температурах ($T << \theta_D$) коэффициент термического расширения $\alpha \sim T^3$, а при высоких температурах ($T > \theta_D$) α = const, если не учитывать изменения теплоемкости решетки за счет ангармонического характера колебаний и вклада вакансий.

Для металла помимо теплоемкости решетки необходимо дополнительно учитывать электронную теплоемкость $C_{эл}$. Выражение (3.210) для коэффициента линейного расширения в случае изотропного металлического тела можно записать в виде

$$\alpha = \frac{1}{3D}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{3D}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{\text{реш}} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{\text{эл}}\right]$$

или с учетом уравнения Грюнайзена (3.213)

$$\alpha = \frac{1}{3DV}\left[\gamma C_V^{\text{реш}} + V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^{\text{эл}}\right]. \qquad (3.214)$$

Поскольку уравнение состояния газа свободных электронов с энергией U имеет вид $p = \frac{2}{3}\frac{U}{V}$, а сжимаемость электронного газа слабо зависит от температуры, то

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{\text{эл}} = \frac{2}{3V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{2}{3V}C_V^{\text{эл}}.$$

Подставив это выражение в (3.214), окончательно получим выражение для коэффициента линейного расширения металла:

$$\alpha = \frac{1}{3DV}\left[\gamma C_V^{\text{реш}} + \frac{2}{3}C_V^{\text{эл}}\right]. \qquad (3.215)$$

Так как γ имеет значение порядка единицы, то электронный вклад в тепловое расширение металла становится существенным только при очень низких температурах – порядка 10 К.

Подводя итог анализу механизмов изменения коэффициента линейного расширения с температурой, можно заключить, что в самом общем случае температурную зависимость α можно представить в виде

$$\alpha = AD\left(\frac{\theta_T}{T}\right) + BT + \frac{C}{T^2}\exp\left(-\frac{E_V^f}{\mathrm{R}T}\right), \qquad (3.216)$$

где A, B и C – постоянные; $D(\theta_T / T)$ – функция Дебая. Последний член в этом выражении, связанный с образованием равновесных вакансий, играет заметную роль только при предплавильных температурах.

Деформация металлов, вызывающая искажения кристаллической решетки и усиливающая вследствие этого ангармоническую

составляющую колебаний, несколько увеличивает коэффициент термического расширения.

Поскольку коэффициент линейного расширения определяется энергией межатомного взаимодействия, то существуют ряд корреляционных соотношений, связывающих α с другими физическими характеристиками твердого тела.

Пределы объемного расширения в твердом состоянии определяются *критерием Линдемана*, согласно которому при температуре плавления среднее смещение атома из положения равновесия составляет определенную долю межатомного расстояния. Этот критерий дает $\alpha T = C_0$, где постоянная C_0 для большинства металлов с кубической и гексагональной решетками колеблется от 0,06 до 0,076.

Наблюдается и другая корреляция:

$$\alpha \sim (2/z)\Delta H_{\text{субл}},$$

где z – координационное число; $\Delta H_{\text{субл}}$ – энергия сублимации, характеризующая энергию связи между атомами.

Для магнитных металлов и сплавов (ферро-, ферри- и антиферромагнетиков) наличие магнитного порядка вносит существенный вклад в термическое расширение. Этот вклад довольно велик и может быть соизмерим с вкладом решетки. Природа этого явления одинакова с явлением магнитострикции – изменения линейных размеров при намагничивании.

Магнитный вклад в термическое расширение пропорционален изменению обменной энергии при изменении межатомного расстояния и его знак определяется знаком производной обменного интеграла по объему (см. рис. 3.108). Следовательно, при возникновении спинового порядка хром, марганец, железо увеличивают свой объем, а никель – уменьшает. Поэтому при нагревании до точки Кюри θ_K (Нееля θ_N), когда спиновый порядок уменьшается, у металлов с положительной производной обменного интеграла происходит магнитное сжатие решетки, уменьшающее тепловое решеточное расширение.

Например, у железа коэффициент α уменьшается от $16{,}5 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} до $14{,}7 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} при нагревании от 800 до 1000 К (θ_K = 1043 К). У хрома α подает почти до нуля при нагреве до комнатной температуры (θ_N = 300 К). У никеля наблюдается заметное увеличение α при нагревании (рис. 3.136).

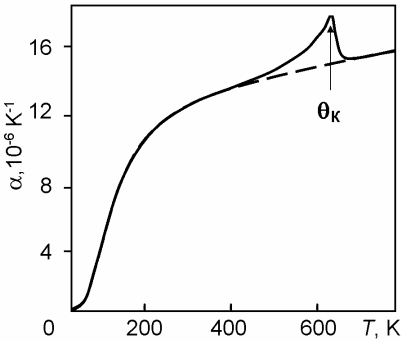


Рис. 3.136. Теоретические и экспериментальные значения коэффициента линейного расширения никеля (пунктирная и сплошная линии соответственно)

Магнитный вклад в тепловое расширение у некоторых сплавов может быть особенно сильным. Так у сплавов Fe–(30÷40) % Ni он сравним с решеточным и имеет противоположный знак. В результате такие сплавы, носящие название *инваров*, имеют при комнатной температуре коэффициент теплового расширения близкий к нулю (рис. 3.137).

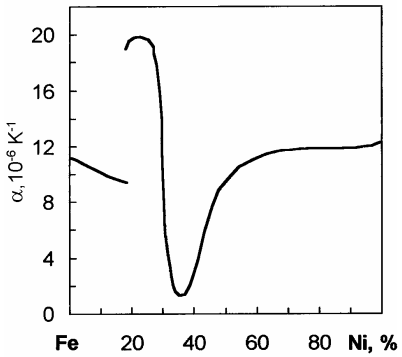


Рис. 3.137. Зависимость коэффициента линейного расширения сплавов системы Fe–Ni от химического состава

При температурах выше точки Кюри (более 500 К) значение коэффициента α приближается к своему теоретическому значению

около $18 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$. Другая характерная особенность сплавов с содержанием (34–45) % Ni – отрицательное значение коэффициента линейного расширения в интервале температур ниже 30 К.

Инварной аномалией обладают также ферромагнитные сплавы Fe–Pt, Fe–Pd, Ni–Al, Ni–Pt; антиферромагнитные Fe–Mn, Cr–Co; некоторые ферромагнитные соединения со структурой фаз Лавеса: $ZrZn_2$, $ZrFe_2$ и некоторые другие сплавы и соединения переходных металлов.

3.8. Упругие свойства твердых тел

3.8.1. Основные характеристики упругости

Важнейшие положения теории упругости широко используются для проведения расчетов при конструировании машин и агрегатов. Для практических целей необходимо знать константы упругости, характеризующие тот или иной материал. Эти константы связывают механические напряжения с величиной упругой деформации (см. п. 1.5.4). Наряду с этим точное измерение этих материальных констант позволяет физику и материаловеду судить о межатомном взаимодействии и о фазовых превращениях вещества. Упругость, так же как и другие физические свойства, может быть использована для исследования металлов и сплавов и решения задач металловедения.

Основными величинами, характеризующими упругость, являются:

E – модуль нормальной упругости (модуль Юнга);

G – модуль сдвига;

D – модуль всестороннего сжатия (или объемной упругости);

ν – *коэффициент Пуассона*.

Модули *E, G* и *D* имеют размерность напряжения, ν – безразмерный коэффициент.

Эти четыре величины связаны между собой двумя соотношениями:

$$G = \frac{E}{2(\nu + 1)}; \qquad D = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}. \tag{3.216}$$

Упругость твердого тела определяется силами взаимодействия между соседними атомами в кристаллической решетке и соответственно электронными конфигурациями, влияющими на эти силы. Поэтому модули нормальной упругости E и сдвига G являются анизотропными характеристиками, зависящими от направления в кристалле. В поликристаллическом теле, состоящем из большого числа беспорядочно ориентированных зерен, модули упругости не зависят от направления, и их величина может быть рассчитана путем усреднения упругих свойств монокристалла.

Для изотропных материалов при одноосном растяжении призматического тонкого стержня в направлении x под напряжением σ_x относительная деформация ε_x в упругой области подчиняется закону Гука:

$$\sigma_x = E\varepsilon_x. \tag{3.217}$$

Это растяжение сопровождается поперечным сужением стержня в ортогональных направлениях y и z, величина которых по определению коэффициента Пуассона $\varepsilon_y = \varepsilon_z = -\nu\varepsilon_x$. Нетрудно показать, что при одноосном растяжении относительное увеличение объема

$$\frac{\Delta V}{V_0} = (\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z) = (1 - 2\nu)\varepsilon_x.$$

Таким образом, если при таком растяжении объем тела не изменяется, то $\nu = 0{,}5$. В действительности же для твердых тел всегда $\nu < 0{,}5$. Для большинства чистых металлов и сплавов величина коэффициента Пуассона составляет $\nu = 0{,}25 \div 0{,}35$. Наименьшее ν найдено у Be (0,0039), наибольшее – у Pb (0,44) и In (0,46). Ввиду близости значений коэффициента Пуассона у металлов отношение модуля сдвига к модулю нормальной упругости для большинства металлов должно быть близким. Из экспериментальных данных следует, что $G/E \approx 3/8$.

Согласно эмпирическому *уравнению Портевена* модуль нормальной упругости связан с температурой плавления металла $T_{\text{пл}}$:

$$E = cT_{\text{пл}}^{a} / V^{b}, \qquad (3.218)$$

где V – удельный объем; c, a, и b – константы, причем $a \approx 1$ и $b \approx 1$.

Эта прямая зависимость E от $T_{\text{пл}}$ обусловлена тем, что обе эти величины характеризуют силу междуатомной связи. Заметим, что уравнение Портевена удовлетворительно выполняется только в ряду металлов с идентичными кристаллическими решетками.

Средняя энергия межатомного взаимодействия уменьшается с повышением температуры, поэтому модули упругости также уменьшаются с температурой. Дифференцирование уравнения (3.218) по T приводит к тому, что *термический коэффициент модуля нормальной упругости* $e = (\mathrm{d}E / \mathrm{d}T) \cdot 1/T$ пропорционален коэффициенту объемного теплового расширения β, который для изотропных тел равен утроенному коэффициенту линейного расширения 3α. Отношение $\alpha/e \approx 0{,}04$.

Поскольку коэффициент расширения α изменяется с температурой так же, как и теплоемкость C_V, то изменение модуля упругости с температурой описывается следующими закономерностями:

$$E = E_0(1 - eT). \qquad (3.219)$$

где $e \sim (T/\theta_{\text{D}})^3$ при $T/\theta_{\text{D}} << 1$; $e \approx \text{const}$ при $T/\theta_{\text{D}} \geq 1$.

В области температур близких к температуре плавления $T_{\text{пл}}$ наблюдается отклонение температурной зависимости $E(T)$ от линейной из-за образования в металле равновесных вакансий.

Уменьшение модуля упругости при нагревании металлов от низких температур до плавления составляет 20–30 %.

Термические коэффициенты модулей упругости E и G монокристаллов зависят от кристаллографического направления: они максимальны в направлениях, соответствующих минимуму модулей упругости и, напротив, минимальны в направлениях, где модули упругости достигают максимума.

Поскольку модуль упругости характеризует силу межатомной связи, то он непосредственно связан с характеристической температурой Дебая (3.180)**:**

$$\theta_{\text{D}} = \frac{\mathrm{h}}{\mathrm{k}} \left(\frac{3\mathrm{N_A}}{4\pi A} \right)^{1/2} \rho^{1/2} v_{\text{зв}}, \qquad (3.220)$$

где N_A – число Авогадро; A – атомная масса; ρ – плотность; $\upsilon_{зв}$ – средняя скорость распространения колебаний; h и k – постоянные Планка и Больцмана.

Упругость входит в формулу (3.220) посредством средней скорости звука $\upsilon_{зв}$ – скорости распространения колебаний в твердом теле, зависящей от модулей упругости:

$$\frac{3}{\upsilon_{зв}^3} = \frac{1}{\upsilon_l^3} + \frac{2}{\upsilon_\tau^3}, \qquad (3.221)$$

где υ_l и υ_τ – скорости распространения продольных и крутильных колебаний. Каждая из этих величин связана с соответствующим модулем упругости:

$$\upsilon_l = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \text{ и } \upsilon_\tau = \sqrt{\frac{G}{\rho}}. \qquad (3.222)$$

На взаимосвязи модулей упругости со скоростью распространения упругих волн в твердом теле основан целый ряд экспериментальных методик определения упругих характеристик материалов, получивших название *динамических*. Эти методики обладают заметно большей точностью по сравнению со *статическими*, основанными на измерении деформации и напряжения ($\varepsilon = \sigma/E$).

Динамические методы подразделяются на две группы: *импульсные*, основанные измерении времени прохождения импульса деформации через образец, и *резонансные*, в которых в образцах возбуждают продольные или поперечные колебания и измеряют собственные частоты колебаний. Импульсы деформации, а также колебания в образце могут возбуждаться и регистрироваться с помощью электромагнитных, электростатических, пьезоэлектрических или магнитострикционных систем. Динамические испытания можно производить при очень малых деформациях, что очень важно для мягких металлов и сплавов, у которых упругая деформация уступает место пластической при сравнительно малых напряжениях.

Рассмотрим резонансный метод определения модуля нормальной упругости в стержневых образцах длиной l и плотностью ρ. Скорость распространения звука, являющаяся скоростью рас-

пространения упругих колебаний в металлах, очень велика. В свинце она составляет 1320, в меди – 3660, железе – 5000 м/сек. Такая высокая скорость звука позволяет проводить исследования при звуковых и ультразвуковых частотах.

Колебания, генерируемые звуковым генератором, подаются на преобразователь, который возбуждает продольные колебания в стержне из исследуемого материала, закрепленном посередине. Амплитуда возбужденных колебаний измеряется датчиком на противоположном конце стержня. При совпадении частоты генератора с частотой собственных колебаний образца наблюдается резкое увеличение амплитуды сигнала, поступающего с датчика, которое свидетельствует о наступлении резонанса.

Поскольку узел колебаний находится в середине образца (в точке закрепления), а пучности на концах, то при резонансе на длине стержня L должно укладываться нечетное число полуволн длиной $\lambda/2$ (рис. 3.138).

Запишем условие резонанса: $L = (2n + 1)\lambda/2$, где $n = 0, 1, 2, 3,...$ Наиболее сильный резонанс наблюдается при $n = 0$. Тогда $L = \lambda/2$.

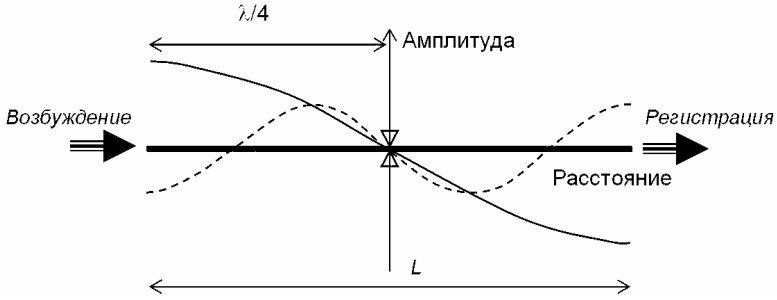


Рис. 3.138. Распределение амплитуды колебаний по длине образца при первом и втором резонансном пике

Поскольку длина волны λ связана со скоростью звука в образце $\upsilon_{зв}$ и частотой колебаний ν как $\lambda = \upsilon_{зв} / \nu$, а $\upsilon_{зв} = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$, окончательно получим выражение для расчета значения модуля упругости:

$$E = 4\rho\nu^2_{\text{рез}} L^2.$$

Высокая точность определения резонансной частоты обуславливает и высокую точность определения модуля упругости.

3.8.2. Упругость чистых металлов и сплавов

Из рис. 3.139 следует, что модуль упругости при комнатной температуре является периодической функцией атомного номера элемента.

У элементов третьего периода Na, Mg, A1 и Si модуль увеличивается вместе с атомным номером, что связано с увеличением числа валентных электронов и уменьшением атомного радиуса. Среди элементов одной группы, например, Be, Mg, Ca, Sr и Ba, с увеличением атомного номера модуль упругости уменьшается наряду с увеличением атомного радиуса. Можно принять, что модуль увеличивается с уменьшением междуатомного расстояния a приблизительно по уравнению:

$$E = k/a^m,$$

где k и m – постоянные величины.

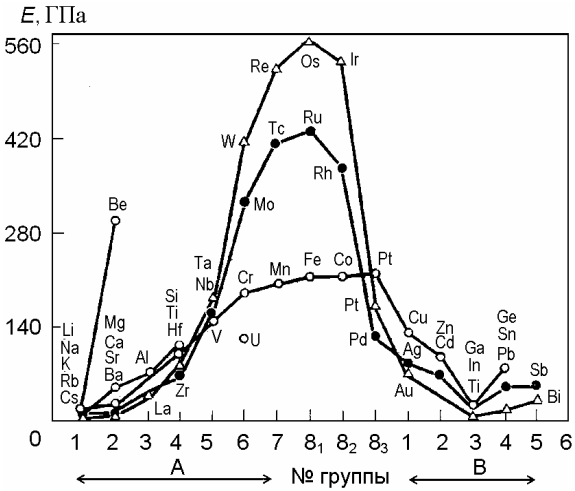


Рис. 3.139. Периодическое изменение модуля нормальной упругости элементов

Это правило не распространяется на переходные металлы. В отличие от простых металлов у переходных металлов одной группы (например, Os, Ru, Fe или Ir, Rh, Co) модуль упругости растет вместе с атомным радиусом, что теоретически не объяснено.

Модуль упругости переходных металлов относительно высок, что можно приписать значительной силе междуатомной связи, обусловленной *d*-электронами. Наибольшее значение модуля имеют элементы с 5 – 7 *d*-электронами (Os, Ru**,** Fe, Mo, Co и др.).

Очевидно, что фазовые превращения в металлах сопровождаются заметным изменением модулей упругости. Так, превращение α-Fe$\rightarrow\gamma$-Fe повышает E в связи с увеличением компактности решетки.

При *полной растворимости* в твердом состоянии, т. е. при однотипных пространственных решетках двух металлов и близкой их валентности и атомного радиуса, модуль упругости бинарного твердого раствора меняется линейно (Cu – Ni, Cu – Pt, Cu – Au) или почти линейно (Ag – Au) в функции атомной концентрации. При наличии в растворе переходных металлов получается значительное отступление от аддитивности, причем кривая обращена выпуклостью вверх от оси концентраций.

В случае образования *ограниченных твердых растворов* было установлено, что изменение модуля упругости $\mathrm{d}E/\mathrm{d}c$ тем больше, чем выше валентность Z растворенного вещества и линейно связано с произведением атомной концентрации и квадрата валентности этого вещества (cZ^2).

Наряду с *электронной концентрацией* на модуль упругости влияет также *разница атомных радиусов* растворителя и растворенного вещества Δr. Теоретически установлено, что $\mathrm{d}E/\mathrm{d}c$ пропорционально Δr^2.

Из соображений, приведенных выше, следует, что факторы, понижающие температуру плавления сплава, должны понижать и его модуль упругости. Эксперименты в общем подтверждают, что понижение абсолютной температуры солидуса прямо пропорционально понижению модуля упругости, если сравнивать различные твердые растворы на базе одного компонента.

При *упорядочении твердых растворов* происходит увеличение сил межатомной связи и возрастание модулей упругости.

Упругие свойства *химических соединений* и *промежуточных фаз* в общем случае подчиняются правилу: чем выше температура плавления соединения (промежуточной фазы), тем выше значение модуля упругости.

Небольшая *холодная деформация* понижает величину модуля упругости твердых растворов (так же, как и чистых металлов). При больших степенях деформации возможно его увеличение из-за образования текстуры.

Ввиду сравнительно небольшой структурной чувствительности упругих свойств модуль упругости почти не зависит от *величины зерна* однофазного сплава и дисперсности гетерогенного сплава.

В *двухфазных сплавах* имеет место аддитивная зависимость модуля упругости от объемной концентрации фаз, составляющих сплав.

3.8.3. Ферромагнитная аномалия упругости

Наличие в ферромагнетиках явления магнитострикции (изменения линейных размеров при возникновении магнитного порядка) приводит к тому, что они имеют пониженный модуль упругости $E_{\text{ферр}} = E_{\text{норм}} - E'$.

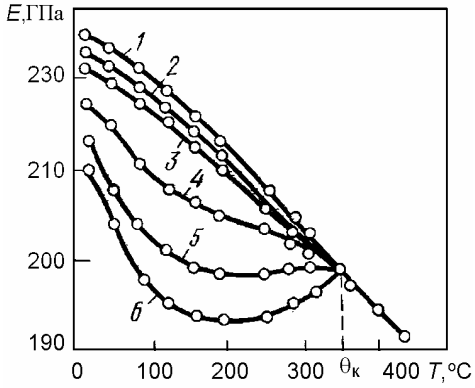


Рис. 3.140. Температурная зависимость модуля Юнга никеля ненамагниченного (*6*) и намагниченного в полях 0,48 (*5*); 0,8 (*4*); 3,28 (*3*); 8,48 кА/м (*2*) и до насыщения в поле 46 кА/м (*1*)

Приближение к точке Кюри при нагреве и переход в парамагнитное состояние устраняют ферромагнитную отрицательную составляющую E', а выше точки Кюри имеет место нормальное изменение E с температурой. При этом в некотором температурном интервале модуль упругости $E_{\text{ферр}}$ может даже возрастать при нагревании вследствие того, что E' уменьшается больше, чем $E_{\text{норм}}$ (рис. 3.140).

Измерение E при наложении поля H = 46 кА/м (кривая 1), в котором никель намагничивается до насыщения, показывает, что модуль упругости изменяется нормально при любой температуре.

3.8.4. Общие сведения о релаксационных явлениях и их механизмах

Все сказанное выше об упругости твердых тел относится к случаю, когда деформация точно следует за приложенным напряжением в соответствии с законом Гука $\sigma = E\varepsilon$. В действительности стабильная деформация в соответствии с законом Гука получается только при очень медленном нагружении образца. Рассмотрим изменение деформации со временем при очень быстром приложении к образцу растягивающего напряжения σ. В этом случае образец практически мгновенно деформируется на величину ε' и модуль нормальной упругости $E_{\text{н}}$ будет равен σ/ε' (рис. 3.141).

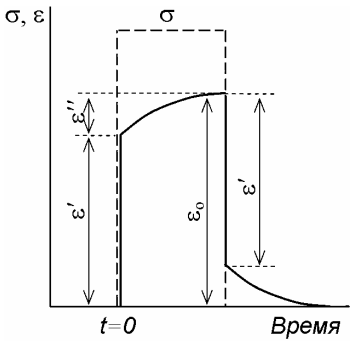


Рис. 3.141. Изменение напряжения и деформации во времени при релаксации упругой деформации

Если затем выдержать под этим напряжением образец до момента установления равновесия, то по ряду причин, рассматриваемых ниже, получится дополнительная деформация образца ε'' и модуль $E_{\text{р}}$ приобретет значение $\sigma/(\varepsilon'+\varepsilon'')$. Очевидно, что $E_{\text{н}} > E_{\text{р}}$. Первый из модулей называется *нерелаксированным*, второй – *релаксирован-*

ным. При мгновенном падении σ до нуля деформация снижается до ε′′, а затем постепенно уменьшается до нуля.

Время, необходимое для уменьшения деформации (при постоянном напряжении) в *е* раз, называется *временем релаксации деформации* при постоянном напряжении. Аналогично понятию «*релаксация деформации*» имеется и понятие «*релаксация напряжения*».

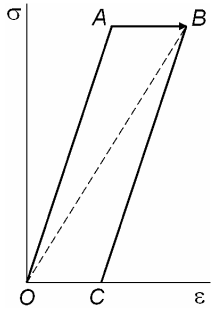


Рис. 3.142. Диаграмма упругого последействия

Понятие «релаксированный» и «нерелаксированный» модуль становится нагляднее, если рассмотреть диаграмму растяжения в упругой области (рис. 3.142). При быстром растяжении испытуемого образца от *О* до *А* в результате адиабатического процесса температура образца будет ниже температуры окружающей среды, и спустя некоторое время образец, поглотив тепло из окружающей среды, удлинится до точки *В*. При уменьшении нагрузки до точки *С* температура образца окажется более высокой, чем у окружающей среды. Цикл закончится охлаждением и сжатием до точки *О,* т. е. до первоначального значения. Тангенс угла наклона линии *ОА* дает адиабатический или нерелаксированный модуль $E_н$, а тангенс угла наклона линии *ОВ* – изотермический или релаксированный модуль $E_р$. Как видно, $E_н > E_р$.

Отставание деформации от приложенного напряжения наблюдается даже при малых напряжениях и приводит к существованию в твердых телах *релаксационных явлений*. К их числу, помимо существования адиабатического и изотермического модулей упругости, относятся: зависимость упругих модулей от частоты деформирования, внутреннее трение, обратимая ползучесть и т. д.

Релаксация – это следствие запаздывания различных процессов в кристаллической решетке образца. Эти запаздывания и определяют времена релаксации соответствующих процессов. Рассмотрим основные механизмы релаксационных процессов.

1. Релаксация, обусловленная *тепловыми потоками*. Рассмотрим изгиб пластины, как это показано на рис. 3.143.

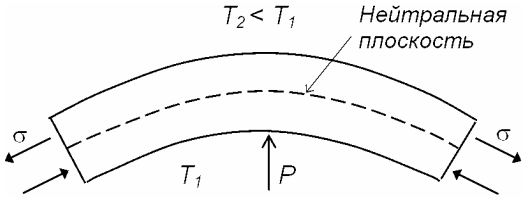


Рис. 3.143. Изгиб пластины (стрелками указано направление действия сил)

При изгибе есть нейтральная плоскость. Пусть часть пластины выше этой плоскости растянута, а ниже – сжата. В условиях мгновенного, адиабатического нагружения верхняя часть пластины охладится, а нижняя нагреется. При последующей выдержке под нагрузкой выравнивание температуры обеих частей приведет к тому, что растянутая часть будет нагреваться до установления теплового равновесия и, следовательно, дополнительно расширяться. Сжатая часть будет охлаждаться и испытает дополнительное сжатие. Другими словами, с течением времени пройдет релаксационный процесс, который увеличит стрелу прогиба до некоторого предельного значения при постоянной величине приложенного напряжения.

Выравнивание температуры может происходить в данном случае как между твердым телом и окружающей средой, так и между отдельными объемами тела.

2. Процессы релаксации, связанные с *анизотропным распределением атомов в поле напряжений*. В неупорядоченном твердом растворе распределение атомов растворенного вещества не связано с каким-либо определенным кристаллографическим направлением. При наложении внешнего напряжения растворенные атомы стремятся перейти в положения, при которых решетка кристалла имеет минимум свободной энергии. Поясним это примером. Если растворенный атом в *твердом растворе замещения* имеет больший размер, чем атом растворителя, то такой атом, оказавшись в сжатых слоях, будет перемещаться в поле напряжений в места, где межатомное расстояние увеличено. Это приведет к тому, что атомы с большими радиусами окажутся теперь в сжатых слоях, что создаст в этих местах внутренние напряжения, которые будут релаксировать с определенным временем τ.

Такой же эффект имеет место в *твердых растворах внедрения*. Например, в решетке объемноцентрированного куба положения атомы внедрения могут находиться в октаэдрических пустотах в положениях *a*, *b* и *c* (рис. 3.144).

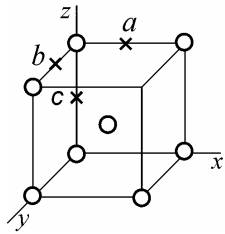


Рис. 3.144. Положение атомов внедрения (×) в решетке ОЦК

При наложении растягивающей нагрузки вдоль оси *x* положения типа *a* станут предпочтительными. Переход из положений типа *b* и *c* в положения типа *a* и обратно приведет к необратимым потерям энергии колебательного процесса. Энергия активации процесса перескока атомов из одной позиции в другую соответствует энергии активации диффузии внедренных атомов.

3. *Изменение степени порядка* в упорядоченных твердых растворах. В упорядочивающихся сплавах после достижения температуры упорядочения устанавливается некоторая степень порядка. Показано, что напряженное состояние изменяет равновесную степень порядка. Установление нового равновесного распределения связано с процессом релаксации с определенным временем τ.

4. *Движение границ зерна и поверхности раздела двойников*. Это движение связано с необратимыми потерями энергии.

5. *Магнитоупругость*. В ферромагнетиках обнаруживается дополнительное внутреннее трение за счет магнитострикционных эффектов. Эти явления тесно связаны с изменением модуля Юнга при намагничивании.

3.8.5. Внутреннее трение

Если вызвать колебательный процесс в твердом теле, помещенном в вакуум, исключив тем самым потери на трение о внешнюю среду и акустические потери, то и в этом случае наблюдается, хотя и в меньшей степени, затухание, т.е. уменьшение амплитуды колебания во времени. Можно говорить, что затухание обусловлено необратимыми превращениями части механической энергии коле-

баний в твердом теле в теплоту в результате процессов, которые объединяются под общим названием «*внутреннее трение*».

При больших деформациях причиной этих необратимых потерь является преимущественно пластическая деформация, возникающая в деформированном объеме и приводящая к затуханию. Однако и в случае малых амплитуд колебаний, когда напряжение не достигает предела упругости, затухание все же имеет место.

Рассмотрим процесс прерывистого циклического кручения, иллюстрируемый на рис. 3.145, *а* в виде диаграммы кручения в упругой области в координатах напряжение – деформация.

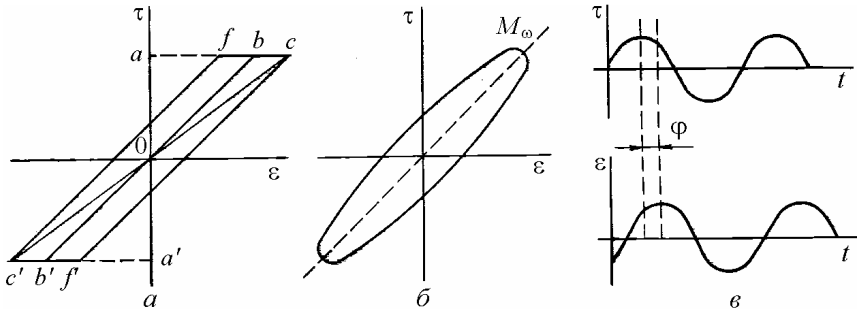


Рис. 3.145. Схема петли гистерезиса при прерывистом кручении (*а*), реальная петля, получающаяся при конечной скорости деформации (*б*) и сдвиг по фазе между напряжением τ и деформацией ε (*в*)

При мгновенном приложении напряжения получим прямую упругой деформации *Ов*. Тангенс угла ее наклона равен нерелаксированному модулю сдвига $G_н$. Длительная выдержка при напряжении τ_a, соответствующим точке *a*, приведет к релаксации деформации, которая увеличится до $\varepsilon_c = |ac|$, соответствующей точке *c*. Наклон линии *Ос* характеризует релаксированный модуль $G_р < G_н$. Далее, мгновенно изменим напряжение до величины $\tau_{a'}$, соответствующей точке *a′* ($|Oa'| = |Oa|$), в результате чего получим $\varepsilon_{f'} = -|a'f'|$. При выдерживании под напряжением $\tau_{a'}$ вследствие релаксации получится дополнительная деформация (отрезок $f'c'$). Повторение

такого цикла даст *петлю упругого гистерезиса* $fcf'c'f$. Площадь этой петли равна *потерям за один цикл* упругого деформирования, в данном случае – кручения.

В случае колебательного процесса форма петли гистерезиса имеет вид, представленный на рис 3.145, *б*.

Когда твердое тело точно подчиняется закону Гука, диаграмма напряжение – деформация для цикла колебания имеет линейный характер, указывающий на отсутствие необратимых потерь в твердом теле. Реально же имеет место отставание деформации от напряжения, то есть *сдвиг деформации и напряжения по фазе* (рис. 3.145, *в*).

Чем больше деформация будет отставать от напряжения, тем больше будет площадь петли гистерезиса и, соответственно, больше необратимая потеря энергии. При сдвиге фаз, равном 90°, будет достигнут максимум потерь.

За меру необратимых потерь при периодическом нагружении принята *удельная энергия затухания* $\Delta W/W$, равная отношению энергии, рассеиваемой за цикл, к максимальной энергии. За *меру внутреннего трения* Q^{-1} принимают тангенс угла потерь, который связан с удельной энергией затухания соотношением

$$Q^{-1} = \mathrm{tg}\delta = \frac{1}{2\pi}\frac{\Delta W}{W}. \qquad (3.223)$$

При периодическом нагружении максимальное значение потерь в твердом теле достигается при условии

$$\omega\tau = 1, \qquad (3.224)$$

где ω – частота приложения нагрузки, τ – время релаксации.

Действительно, если $\omega\tau \geq 1$, то в момент нагружения успеет возникнуть только мгновенная часть деформации, тогда как напряжение уже переменит свой знак, что приведет к возникновению деформации обратного знака, и сдвиг фаз между ε и σ будет незначителен. В другом крайнем случае при $\omega\tau << 1$ деформация успевает произойти почти полностью еще до того, как напряжение изменит свой знак. Угол сдвига фаз и в этом случае будет незначителен.

Максимальный угол сдвига фаз будет при $\omega\tau = 1$, так как пока деформация достигнет своего конечного значения, знак нагрузки переменится дважды и сдвиг фаз между напряжением и деформацией будет максимальным, равным 90°. На кривой зависимости Q^{-1} от параметра $\omega\tau$ наблюдаем максимум (рис. 3.146), который называют *пиком внутреннего трения*.

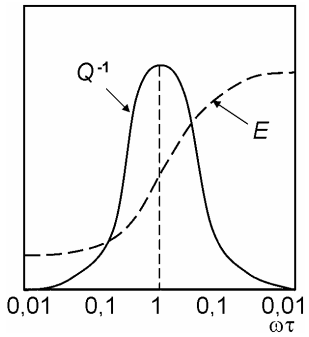


Рис. 3.146. Зависимость внутреннего трения Q^{-1} и динамического модуля упругости E от параметра $\omega\tau$

Ввиду того, что внутреннее трение обусловлено различными процессами внутри твердого тела, каждый процесс имеет свое присущее ему время релаксации. Меняя частоту нагружения ν, получим ряд пиков внутреннего трения на кривой $Q^{-1}(\nu)$ (рис. 3.147). Совокупность таких пиков называют *спектром релаксации.*

Для определения величины внутреннего трения используются два основных метода.

1. *Метод свободных колебаний* основан на определении затухания свободных колебаний. Потери циклической деформации, возникающих под воздействием напряжений, определяются по логарифмическому декременту затухания свободных колебаний. Образцу придают начальную амплитуду колебаний A_0 и регистрируют, во сколько раз уменьшается амплитуда за n колебаний. При малой степени деформации относительная потеря энергии не зависит от амплитуды, изменяющейся в процессе затухания.

Для относительной потери энергии за цикл с учетом малости изменения амплитуды за цикл можно записать

$$\frac{\Delta W}{W} = \frac{A_n^2 - A_{n+1}^2}{A_n^2} \approx \frac{2(A_n - A_{n+1})}{A_n} \approx 2\ln\left(\frac{A_n}{A_{n+1}}\right),$$

где A_n – амплитуда n-го колебания.

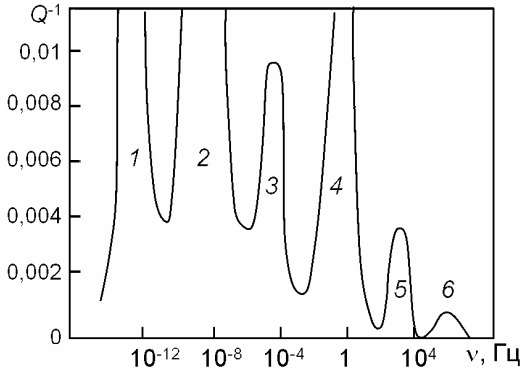


Рис. 3.147. Типичный спектр релаксации твердого тела при комнатной температуре:
1 – внутреннее трение, обусловленное наличием пар атомов с разными атомными радиусами (растворы замещения); 2 – внутреннее трение, обусловленное вязким течением по границам зерен; 3 – внутреннее трение, обусловленное вязким течением в аморфных областях, введенных пластической деформацией (полосы скольжения); 4 – внутреннее трение, обусловленное диффузией атомов внедрения; 5 – внутреннее трение, обусловленное поперечной теплопроводностью при изгибе образца; 6 – внутреннее трение, обусловленное межкристаллитной теплопроводностью

С учетом формулы (3.223) окончательно получим выражение для расчета внутреннего трения Q^{-1}:

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi}\frac{\Delta W}{W} \approx \frac{1}{\pi}\ln\left(\frac{A_n}{A_{n+1}}\right) = \frac{1}{\pi n}\ln\left(\frac{A_0}{A_n}\right). \qquad (3.225)$$

Наиболее распространенной разновидностью метода является использование *крутильного маятника.* В этом случае образец в виде нити является упругой частью маятника. Период колебаний крутильного маятника можно изменять, варьируя момент инерции грузиков, подвешенных на нити. Метод крутильного маятника позволяет проводить исследования в широком диапазоне температур

и при различных частотах колебаний. Спектр внутреннего трения имеет незначительный фон.

2. *Резонансный метод* основан на определении ширины резонансного $\Delta\omega$ пика амплитуды продольных колебаний образца в форме стержня. Внутреннее трение рассчитывается в этом случае по формуле

$$Q^{-1} = \frac{\Delta\omega}{\omega_{\text{рез}}\sqrt{3}}.$$

Как видно из спектра релаксации (см. рис. 3.147), для обнаружения пика внутреннего трения необходимо изменение параметра $\omega\tau$, по крайней мере, на два порядка величины. Изменение частоты в таких пределах (при постоянном τ) сопряжено с экспериментальными трудностями. Принимая во внимание, что время релаксации τ уменьшается с повышением температуры по закону

$$\tau \sim \exp(H/\mathrm{R}T), \qquad (3.226)$$

где H – теплота активации данного релаксационного процесса, можно, изменяя температуру, добиться максимума внутреннего трения при постоянной частоте.

Если частота колебаний увеличивается, то для уменьшения времени релаксации настолько, чтобы оно оставалось сравнимым с периодом колебания, требуется более высокая температура. Следовательно, повышение частоты колебаний смещает кривую зависимости внутреннего трения от температуры в сторону более высоких температур. Максимальное значение внутреннего трения не изменяется с частотой колебаний.

Имея два пика на кривой температурной зависимости внутреннего трения для двух разных частот ω_1 и ω_2 можно вычислить теплоту активации релаксационного процесса H.

Данная *двухчастотная методика* нашла применение для определения *энергии активации диффузии примесей* в ОЦК металлах. На рис. 3.148 приведена температурная зависимость внутреннего трения тантала с примесью кислорода для двух частот.

Такая зависимость снимается *методом крутильного маятника*. Внутреннее трение в данном случае обусловлено преимуществен-

ным распределением атомов кислорода в *твердом растворе внедрения* (механизм анизотропного распределения примесей в поле напряжений). Поскольку релаксационный процесс здесь обусловлен перескоком атомов примеси, то энергия активации релаксационного процесса соответствует энергии активации диффузии кислорода в тантале. Высота пиков внутреннего трения линейно зависит от концентрации примеси (при малых концентрациях), а величина сдвига – от значения энергии активации релаксационного процесса.

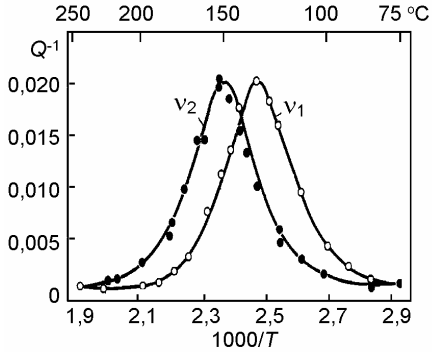


Рис. 3.148. Кривые внутреннего трения Q^{-1} (T) для тантала с 0,013 % углерода при двух частотах (ν_1 = 0,31 Гц , ν_2 = 1,2Гц)

Из приведенной зависимости можно легко рассчитать значение этой энергии. Действительно, если проводить эксперимент при двух частотах ω_1 и ω_2 , то максимумы Q^{-1} получатся при двух температурах T_1 и T_2, так как согласно (3.224) $\omega_1\tau_1 = \omega_2\tau_2$ (=1). Сравнивая это равенство с уравнением (3.226), получим

$$\omega_1 \exp(H/RT_1) = \omega_2 \exp(H/RT_2)$$

или

$$\ln\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

При исследовании *твердых растворов замещения* измерение внутреннего трения может быть использовано в том случае, если компоненты твердого раствора имеют достаточно большую разность атомных радиусов и концентрация раствора составляет не менее 10%. Такое условие необходимо для появления заметного

релаксационного процесса, т. е. появления максимума на температурной кривой внутреннего трения.

Контрольные вопросы

1. Какова симметрия электронного облака заполненных *s*-, *p*-, *d*-, *f*-подгрупп?
2. Какой вид имела бы таблица Д. И. Менделеева из 100 элементов в случае заполнения электронных уровней по схеме одноэлектронного атома?
3. Рассчитать, межъядерное расстояние, радиус молекулярной орбиты и энергию связи молекулы H_2.
4. Получить выражение для расчета степени потенциала отталкивания в формуле Борна через коэффициент сжимаемости и постоянную Моделунга.
5. В рамках ионной модели получить выражение для энергии связи металлического кристалла.
6. Найти значение постоянной Моделунга для кристалла типа CsCl.
7. Получить выражение для энергии Ферми для модели свободных электронов металла при 0 К.
8. Указать классический предел статистики Ферми–Дирака.
9. Найти индексы плоскостей, ограничивающих первую зону Бриллюэна для кристалла с ГПУ решеткой. Какой вид имеет указанная зона?
10. Рассчитать удельную электронную теплоемкость металлов по классической теории Друде и по модели Зоммерфельда для ряда благородных металлов.
11. Рассчитать, при каком составе сплава Cu-Zn происходит касание сферой Ферми границ первой зоны Бриллюэна для α- и β-фаз.
12. Показать, что для случая одномерной решетки существование энергетических разрывов на границе зоны Бриллюэна эквивалентно условию брегговского отражения электронных волн.
13. Получить выражение для радиуса сферы Ферми в *k*-пространстве в приближении модели свободных электронов, если N – число атомов в объеме металла, имеющего форму куба с ребром L, и Z – число валентных электронов каждого атома.
14. Определить глубину диффузии из бесконечно тонкого слоя, при котором равна нулю кривизна на концентрационной кривой. Сравнить это

значение с величиной среднеквадратичного смещения атомов за это же время.

15. Указать знак активационного объема диффузии для кольцевого обмена, межузельного прямого и вакансионного механизмов диффузии.

16. Построить линейные законы Онзагера для изотермической диффузии в *n*-компонентной системе. Рассчитать число независимых состояний и коэффициентов Онзагера при условии $\sum_{i=1}^{n} J_i = 0$.

17. Получить вид термодинамического множителя в формуле Даркена для идеальных и регулярных растворов.

18. Как квантовая теория классифицирует твердые тела в соответствии с их электрическими свойствами? В чем заключается отличие полупроводников от диэлектриков?

19. Какими механизмами обусловлена температурная зависимость электропроводности в проводниках и полупроводниках?

20. Как классифицируются сверхпроводники?

21. Какими магнитными свойствами и почему обладают Bi, $CaCl_2$, Zr, Hg, Na, Al, жидкий N_2.

22. Какие магнитные характеристики ферромагнитных материалов являются структурно зависимыми? В каких случаях может наблюдаться прямоугольная петля гистерезиса?

23. Какими магнитными характеристиками должны обладать ферромагнитные материалы для сердечников трансформаторов, магнитных экранов, постоянных магнитов, магнитных носителей информации?

24. Что такое нормальные колебания и фононы?

25. Почему теплоемкость твердых тел, обладающих сложной кристаллической решеткой, хуже описывается теорией Дебая по сравнению с телами с простой решеткой?

26. Почему алмаз имеет при комнатной температуре теплоемкость заметно меньше 3R и очень высокую теплопроводность?

27. Какие существуют вклады в температурный коэффициент расширения помимо основного решеточного? При каких условиях они носят существенный характер?

28. Доказать, что с увеличением чистоты металла максимум низкотемпературной теплопроводности смещается в сторону более высоких температур и его высота уменьшается.

29. Доказать, что максимум внутреннего трения наблюдается при $\omega\tau = 1$.

30. Как зависят модули упругости и коэффициент Пуассона чистых металлов от температуры?

31. При каких частотах наблюдаются максимумы внутреннего трения для различных механизмов внутреннего трения?

32. Как методом внутреннего трения можно определить энергию активации диффузии примесей внедрения?

Список использованной литературы

1. Жданов Г.С. Физика твердого тела. – М.: МГУ, 1961. – 501 с.
2. Федоров Г.Б., Яковлев Е.И. Металлофизика реакционных материалов. – М.: МИФИ, 1984. – 76 с.
3. Федоров Г.Б., Яковлев Е.И. Атомное строение металлов и сплавов. – М.: МИФИ, 1985. – 64 с.
4. Смирнов Е.А. Термодинамика фазовых превращений. – М.: МИФИ, 1998. – 83 с.
5. Нечаев В.В., Смирнов Е.А. Физическая химия сплавов. – М.: МИФИ, 2006. – 227 с.
6. Смирнов Е.А. Применение термодинамики необратимых явлений к анализу диффузионных явлений в реакторных материалах. – М.: МИФИ, 1984. – 38 с.
7. Гуров К.П., Смирнов Е.А., Шабалин А.Н. Диффузия и кинетика фазовых превращений в металлах и сплавах. – М.: МИФИ, 1990. – 80 с.
8. Даркен Л.С., Гурри Р.В. Физическая химия металлов. – М.: Металлургия, 1960. – 582 с.
9. Лившиц Б. В., Крапошин В. С., Линецкий Я. Л. Физические свойства металлов и сплавов. –2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1980. – 320 с.
10. Г. И. Епифанов. Физика твердого тела. Учеб. пособие для втузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1977. – 287 с.
11. Смирнов Е.А., Соколов Н.А., Яковлев Е.И. Физические свойства металлов и сплавов. Учебное пособие. – М.: МИФИ, 1992. – 84 с.
12. Физические величины: Справочник/ А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др./ Под ред. И. С. Григорьва, Е. З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

Аморфная прослойка 134
Ангармонизм колебаний 577, 598
Анизотропия 17, 18, 81
Антисимметрия 16, 79
Антиферромагнетизм 542, 557
Атмосферы:
Коттрелла 249
Снука 252
Сузуки 253

Базис 47, 56, 88, 89
– решетки 39, 46
Бете кривая 543
Бикристалл 132
БКШ теория 518
Блоха стенка 547
Бозе–Эйнштейна распределение 517
Бора магнетон 525

Вакансии и междоузельные атомы 153
Вакансионный механизм самодиффузии 169, 410, 462
Вейсса соотношение 49, 492
Вектор:
аксиальный 83
базисный 37–39, 42, 46–48, 55, 56, 58
Бюргерса 206
ковариантный 55, 56
контравариантный 55
напряженности 83
полярный 83
обратной решетки 49, 50, 56
– свойства 49
трансляций 37, 41, 75
собственный 51, 62, 63
Вершинная дислокация 219
Взаимодействие:
обменное 542
точечных дефектов с дислокациями 246
Винтовая дислокация 179
Вихрь магнитного потока 519
Внутреннее трение 616
Волновая функция 310
Восприимчивость магнитная 521
– диамагнетиков 531
– парамагнетиков 534
Вращение:
чистое или собственное 59
несобственное 60

Габитус 16
Гинзбурга–Ландау параметр 520
Гистерезис магнитный 551
– деформации 617
ГЛАГ теория 520
Гониометр 21
Грани соответственные 16
Граница:
антифазная 101
высокоугловая 134
малоугловая 134
– кручения 135
– наклона 135
Границы:
доменов 152, 547
специальные 137
Группа 65
абелева 67, 68
беловская 16, 79
вращения 84
генератор 66
единичный элемент 66
кристаллографическая 82
обратный элемент 66

октаэдра 70
ортогональная 84
период 66
подгруппа 66
порядок 66
пространственная 16, 79, 87, 89–96
симметрии 68, 83
тетраэдра 70
точечная 68
трансляционная 76
умножение 65
циклическая 66
четверная Клейна 68
четыре 70
шубниковская 16, 72, 79
элементы 65
Группы:
гомоморфные 70
изоморфные 70
Кюри 82
симметрии
– предельные 82
– полярного вектора 83
– аксиального вектора 83
Грюнайзена уравнение 601

Движение:
винтовой дислокации 222
дислокации 209
Двойникование 123
направление 127
плоскость 127
Дебая:
температура 502, 573
теория теплоемкости 571
Дефекты упаковки 282
Деформация:
Бейна 140
однородная с инвариантной плоскостью 138
сдвиговая 127
– однородная 128
Диамагнетизм 527, 537
Дилатация 231
Дисклинации 275
Дислокации 201
зернограничные 138
краевые 192, 204
Дислокационные:
реакции 281
структуры 264
Диффузия и кинетика фазовых превращений 473
Диффузии уравнение 421
Диффузионный поток вещества 167, 423
Длина трансляции 20
Домен магнитный 545
Дырки 496

Закон:
ассоциативный 66
Вегарда 98
Видемана–Франца–Лоренца 595
Гука 113, 202
– обобщенный 116
Дюлонга–Пти 568
коммутативный 66
постоянства углов 16
рациональных параметров 16
Шмида 123
Зона:
Бриллюэна 59, 391
кристаллографическая 22, 23
плоскостей 23, 25
– ось 23
Зонная теория металлов 381
– зоны энергетические 387
– построение зон Бриллюэна 389

Икосаэдр 80
Инварный эффект 604
Инверсные оси 63
Индексы:

Миллера 42
узла 40
плоскости 42
Искажение:
атомной структуры вокруг дефектов 159
кристаллической решетки, вызываемое точечными дефектами 158
Источник Франка–Рида 258
Источники и стоки точечных дефектов 177

Каскады смещений 195
Квадратичная форма 56
Квазикристаллы 80
Класс сопряженных элементов 67, 70
Классификация фаз в сплавах 414
Классы:
кристаллические 67, 72, 81
лауэвские 73, 81
симметрии 71, 73
энантиоморфные 73
Колебания нормальные 559
– акустические 561
– оптические 561
Комплекс кристаллографический 21
– обратный 22
– прямой 21
– центр 21
Комплексы точечных дефектов 171
Конденсированные системы 307
Контур Бюргерса 207
Конфигурационная энтропия 159
Конфигурация и энергия связи комплексов 173
Конфигурация краудиона 156
Конформное отображение 25
Координатные сетки:
Вульфа 26–30, 33
Больдырева 26, 27,32
Координационное:
число 84
окружение 85
Координационный многогранник 84
Коэрцитивная сила 551
Коэффициент диффузии 169, 429
Коэффициент:
Грюнайзена 601
сжимаемости 601
теплопроводности 585
термического расширения 597
Холла 504
Коэффициент самодиффузии 167, 446
Коэффициенты упругой:
жесткости 116
податливости 116
Кристалл 19
Кристаллическая форма 43
Кристаллическое:
пространство 18
состояние 15
вещество 17–19
Кристаллография 15, 16, 17, 19
– двухмерная 79
Кристаллы несоразмерные 80
Критерий Франка 281
Критическая:
температура в сверхпроводниках 513
плотность тока 514
Критическое магнитное поле 514
Круг малый 33, 34, 37
Круг проекции основной 24
Куперовская пара 516
Кюри температура (точка) 545
Кюри–Вейсса закон 535

Ландау диамагнетизм 537
Лоренца число 595
Лауэ метод 81

Магнитомягкие материалы 553
Магнитострикция 554
Магнитотвердые материалы 554
Мартенситные превращения 139
Матиссена правило 497
Матрица:
вращения 60
ортогонального преобразования 51
– интерпретация активная 54
– – пассивная 54
поворота 52
поворотных элементов симметрии 62
подобия 54
след 54, 65
Метод:
Дебая–Шерера 81
изохронного отжига 185
комбинированного изохронного и изотермического отжига 187
Лауэ 81
отношения угловых коэффициентов 184
постоянной скорости нагрева 185
сечения 183
Методы анализа кривых отжига 183
Метрическая матрица 38
обратной решетки 47
прямой решетки 58
Механизм диффузии в металлических кристаллах 439
Множитель повторяемости 43
Модель Пайерлса и Набарро 213
Модуль:
упругости (Юнга) 115, 606
– в произвольном направлении 117
сдвига 117, 606
Момент магнитный:
орбитальный 311, 524
спиновый 525

Наклеп 509
Намагниченность 521
– насыщения 551
– остаточная 551
Нанотрубки 103
Напряжения Пайерлса 214
Напряженное состояние однородное 113
Нееля температура (точка) 523, 544
Нитевидные кристаллы 204

Область:
Вороного 58
несовершенства 205
Образование дислокаций 255
Образование и отжиг точечных дефектов 177
Обратная решетка базисные векторы 49
Обратный комплекс 22
Объем атома 220
Однородность 17
Онзагера теория 423
Ориентационные соотношения:
Бейна 141
Бюргерса 144
Курдюмова–Закса 144
Нишиямы 144
Ориентационный множитель 123
Основные типы дислокаций 201
Осциллятор гармонический 563
Ось:
зеркально–поворотная 64
бесконечного порядка 82
винтовая 73
зеркально-поворотная 64
инверсионная 63
поворота 36, 51
– порядок 60
симметрии 60
– поворотная 61

Парамагнетизм 531, 539
Паули парамагнетизм 535
Переползание краевой дислокации 216
Период идентичности 55
Периодическая система элементов Менделеева Д.И. 327, 347
Пиннинг 520
Пластическая деформация 192
Плоскость:
базисная 43
зеркального отражения 67
индексы Миллера 42
комплекса 23, 25, 28
символы 42
симметрии 64
скользящего отражения 75
– *a* – типа 77
– *n* – типа (клиноплоскость) 77
– алмазная 77
Плотнейшие упаковки 282
Плотность:
дислокаций 229
распределения по энергиям электронных состояний 378, 401
Поворот:
угол 51
ось 51
вокруг оси, лежащей в плоскости проекции 31
– перпендикулярной к плоскости проекции 33
– произвольной оси 35
несобственный 51
собственный 51
Подвижность:
простых комплексов 175
скопления дислокаций 266
точечных дефектов 164
Полигонизация 274
Полные дислокации 280
Полупроводник 494
Получение высокой концентрации точечных дефектов 189
– – – – – закалкой 189
– – – – – облучением 194
– – – – – пластической деформацией 192
Полюсные фигуры:
обратные 129
прямые 129
Полярность 65
Пороговая энергия облучения 195
Постулаты кристаллического пространства
Потенциал ионизации атомов 319
Правило:
Вигнера 136
суммирования по Эйнштейну 110
Фриделя 81
Преобразование индексов:
направлений 54
плоскостей 54
Преобразование:
контраградиентное 55
симметрии 18
Принцип:
Неймана 106
суперпозиции Кюри 106
– – обобщенный 108
Проекция:
гномоническая 22
гномостереографическая 25
гномосферическая 23
кристаллографическая 21
линейная 22
основной круг 24
полюс 24
стереографическая 24
сферическая 23
Промежуточные фазы 414
Проницаемость магнитная 522
Пространство:
дифракционное 50
Фурье 50

Пустоты октаэдрические 86
Пустоты тетраэдрические 86

Равновесная концентрация:
комплексов 171
точечных дефектов 159
Распределение Ферми–Дирака 379
Раствор твердый 506
Растянутая дислокация 292
Расширение термическое 598
Реконструкция поверхности 106
Релаксация 613
– поверхности 104
Решетка:
Болмана 139
наложения полная 138
обратная 45
переходная 136
пространственная 36
совпадающих узлов 137
Решетки Бравэ 73, 74
– – базоцентрированные 74
– – гранецентрированные 74
– – объемно-центрированные 74
– – примитивные 74

Самодиффузия 167, 438, 461
Сверхпроводимость 513
– высокотемпературная 514
Сверхпроводники I и II рода 519
Сверхструктура 97, 98, 411
– с большим периодом 101
– Cu_3Au 98, 412
– CuAuI 99
– CuAuII 99
– CuPt 99
– Fe_3Al, FeAl, Cu_2MnAl 100, 413
– β-латуни 99, 413
Сетка:
Болдырева 27
Вульфа 26
– меридианы 26
– параллели 26
Силы взаимодействия между дислокациями 244
Силы, действующие на дислокацию 240
Символы:
кристаллографические 40
плоскости 42
узла 40
узловой прямой 40
Симметрия 20
Сингония 38, 72
гексагональная 72
кубическая 72
моноклинная 72
ромбическая 72
тетрагональная 72
тригональная 72
триклинная 72
Система координат кристаллографическая 38
– – кристаллофизическая 109
Система скольжения:
критическая 126
первичная 126
поперечная 126
сопряженная 126
Система точек правильная 78
– – кратность 78
– – общая 78
– – частная 78
Системы субграниц 273
Системы скольжения:
в ГЦК 125
в ГПУ 126
в ОЦК 126
Скольжение 122:
базисное 126
краевой дислокации 210
некристаллографическое 127
пирамидальное 129
полярность 126
призматическое 126

трансляционное 123
Скопление дислокаций 264
Скорость:
пластической деформации 229
скольжения дислокации 216
Смешанные дислокации и их движение 225
Спектр:
колебаний 575
релаксации 618
Сплав Гейслера 100
Стандартная пирамида 300
Стандартный стереографический треугольник 125
Стандартный тетраэдр 296
Стенка дислокаций 257, 270
Структура 22
– атомная 20
– кристаллов 84
– поверхности 103
– чистой металлической поверхности 104,105
Структурный тип 83
– – CsCl 96
– – NaCl 96
– – NiAs 98
– – α-вольфрама 91
– – β-вольфрама 95
– – алмаза 94
– – антифлюоритовый 99
– – вюрцита 97
– – графита 94
– – магния 92
– – меди 90
– – перовскита 99
– – флюорита 98
Субграницы 273
Субзерна 274
Сфера координационная 89, 94, 96

Таблица Кэли 67
Твердый раствор 97
замещения 97
внедрения 97
вычитания 97
Текстура 129
– аксиальная 129
– прокатки 129
Тензор:
материальный 112
напряжения 116
деформации 115
– пластической 124
поворотов 115
полевой 112
удельной электропроводности 111
упругой дисторсии 115
Тензоры напряжений и деформаций винтовой и краевой дислокаций 230
Теорема Лагранжа 66
Теплоемкость 564
– вакансионная 582
– решетки 568
– электронного газа 568
Теплопроводность 585
металлов 592
решетки 586
электронного газа 592
Типы химической связи:
ионная 356
ковалентная 334
металлическая 344
ван-дер-ваальсовская 368
Точечные дефекты 152
Точки:
второго рода 49
гомологичные 18
первого рода 49

Угол поворота (определение) 36, 51
Угол разворота предельный 138
Угол:
направляющие для направления 29
между плоскостями 31, 57

– направлениями 57
– плоскостью и направлением 57
Узла символы 40
Узловой прямой символы 40
Узловой ряд 19, 20
Упаковки плотнейшие 282
Упорядоченные структуры твердых растворов 411
Упругие свойства дислокации 230
Упругие характеристики металлов 606
Упругость 606
твердого тела 607
чистых металлов и сплавов 611
Уравнение:
Ван-Бюрена 191
Вульфа–Брэгга 83

Фазовые превращения 473, 612
Фактор Шмида 123
Ферми поверхность 398
Ферми:
энергия 379
скорость 489
Ферримагнетизм 557
Ферромагнетизм 540
Физическое свойство кристалла 106
тензорное 110
Фонон 564
Форма:
квадратичная 56, 57
кристаллическая 43
простая 73
Формула:
Пича–Келлера 241
Франка 135
Холла–Петча 269
Фуллерены 103
Фуллериты 101
Функция распределения ориентаций 133

Хиральность 73
Холла эффект 503

Центр
инверсии 63
комплекса 21, 24
Центросимметричность физического свойства 113

Частичные дислокации 280
– – Франка 293
– – Шокли 288
Четвертый индекс:
направления 44
плоскости 45

Шар:
дискретности 19
однородности 19
Шехтманит 101
Ширина дислокации 213
Шредингера уравнение 309

Эйлеровские углы 38
Экспериментальные методы наблюдения точечных дефектов 197
Экстраплоскость 204
Электрическое взаимодействие дислокации с атомами примеси 254
Электропроводность:
собственная 495
сплавов 506
примесная 495
Электросопротивление 200, 486
Элементарная ячейка объем 61
Элементы симметрии:
закрытые 59
открытые 59
Энантиоморфизм 73
Энергетический критерий дислокационных реакций 281
Энергия:
анизотропии 547

дислокации 215, 236
обменная 542
образования дивакансий 172
– точечных дефектов 153
решетки 154, 574
связи вакансий в дивакансии 172
– точечных дефектов с краевой дислокацией 254
ядра дислокации 238
Эффективная масса электрона 492

Ядро дислокации 231
Ячейка:
Вигнера–Зейтца 58
примитивная 37
элементарная 37
– объем 58
– сложная 38

Г Н Елманов,
А Г Залужный,
Владимир Ильич Скрытный,
Е А Смирнов,
Валерий Николаевич Яльцев

ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Учебник для вузов

Под общей редакцией Б. А. Калина

Том 1

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Редактор *Е.Н. Кочубей*

Подписано в печать 21.11.2007. Формат 60×84 1/16
Объем 39,75 п.л. Уч. изд. л. 40,0. Тираж 200 экз.
Изд. № 1/27. Заказ 0-622
Московский инженерно-физический институт
(государственный университет). 115409, Москва, Каширское шоссе, 31.
Типография издательства «Тровант», г. Троицк Московской обл.