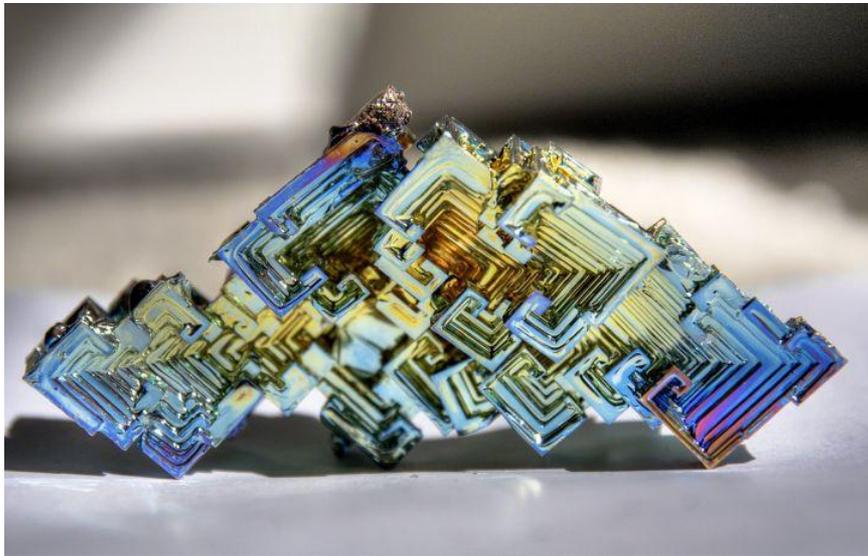


Лекция 8. Физические свойства кристаллов



- 1. Скалярные, векторные и тензорные свойства**
- 2. Плотность кристаллов**
- 3. Механические свойства.**
- 4. Оптические свойства**
- 5. Электрические свойства**
- 4. Магнитные свойства**
- 5. Методы исследования кристаллов**

Общие сведения

Физика твердого тела, занимается исследованием материалов, которые благодаря своим уникальным свойствам — полупроводниковым, лазерным, оптическим, пьезоэлектрическим, пироэлектрическим — широко используются в полупроводниковой технике, квантовой электронике.

Современное приборостроение немыслимо без использования природных и синтетических материалов, в частности кристаллов. Именно кристаллография является той азбукой, без которой невозможно приступить к изучению твердого тела и его свойств.

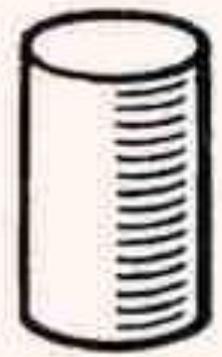
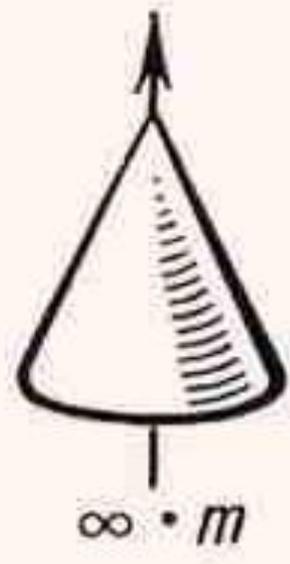
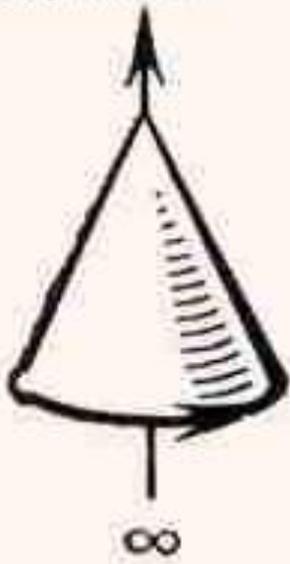
Задача кристаллофизики – изучение взаимосвязи физических свойств кристаллов и их строения, зависимости этих свойств от внешних воздействий. Подбирая и комбинируя те или иные воздействия, можно создавать кристаллы с уникальными свойствами, которые используются в источниках, приемниках, преобразователях и усилителях различных видов энергии.

Предельные точечные группы

Когда говорим о симметрии кристаллов, то невольно абстрагируемся от их физической сущности, принимая во внимание только внешнюю форму: рассматриваем симметрию геометрических фигур. Симметрию материальных фигур изучил П. Кюри. Он показал, что симметрия материальных фигур описывается бесконечным числом точечных групп, которые в пределе стремятся к семи предельным группам симметрии.

Группы Кюри - точечные группы, содержащие оси бесконечных порядков. При этом каждая предельная группа является надгруппой соответствующих точечных групп симметрии. Всего существует семь предельных групп:

∞ , ∞mm , ∞/m , $\infty 22$, ∞ /mmm , ∞ / ∞ , $\infty / \infty mm$.



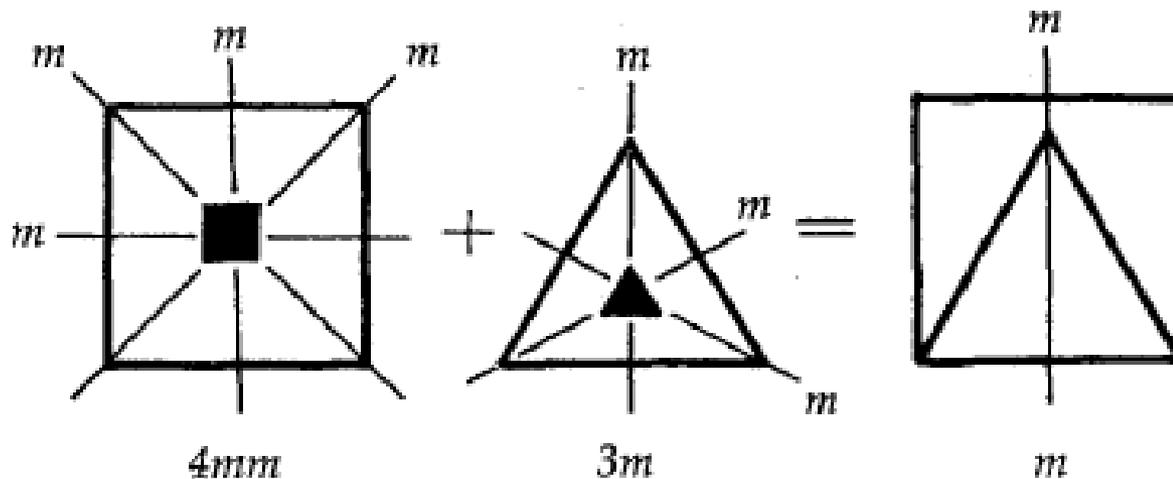
Принцип Ф. Неймана - В. Фойгта: группа симметрии любого физического свойства должна включать в себя все элементы точечной группы симметрии кристалла.

Отсюда симметрия физического свойства не может быть ниже точечной группы симметрии кристалла.

Принцип на возможность, но не обязательность проявления определенного физического свойства у данного кристалла, т. е. является необходимым, но не достаточным условием. Используя принцип, можно

- 1. зная группу симметрии кристалла, предсказать его возможные физические свойства**
- 2. зная физические свойства, установить, у кристаллов каких классов симметрии они возможны.**

Принцип Кюри: при наложении нескольких явлений различной природы в одной и той же системе их диссимметрии складываются, т. е. кристалл под внешним воздействием изменяет свою точечную симметрию таким образом, что в группе симметрии его внешней формы сохраняются лишь те элементы симметрии, которые являются общими для групп симметрии как самого кристалла, так и воздействий, взятых отдельно.



Скалярные, векторные и тензорные свойства

Скалярные - физические свойства, величина которых не зависит от направления, в котором они определяются.

Например, плотность тела, его масса, теплоемкость, модуль сжатия, температура плавления и др.

Аналитически скалярные величины задаются одним числом. Поскольку скалярное свойство одинаково во всех точках кристалла и не зависит от направления, геометрическим образом, иллюстрирующим симметрию этого свойства, будет сфера, симметрия которой $\infty/\infty m$

Векторные - простейшие направленные величины, такие как сила и напряженность электрического поля и др. Векторные свойства возникают в кристалле как анизотропной среде при скалярном — изотропном — воздействии на него.

Например, вектор a определенной длины и направления, описывающий некоторую физическую величину и остающийся неизменным в любой системе координат, может быть задан его проекциями — компонентами этого вектора a_x, a_y, a_z — на координатные оси X, Y, Z Иначе говорят о разложении вектора a по базису XYZ .

$$a = \sqrt{a_x^2 + a_y^2 + a_z^2}$$

Симметрия векторного свойства соответствует симметрии неподвижного конуса — ∞m .

Тензорные свойства – это направленные физические величины, описываемые в некоторой системе координат

Девять коэффициентов T_{ij} , где $i, j = 1, 2, 3$, выписанные для удобства в виде квадратной таблицы и заключенные в квадратные скобки, обозначают тензор второго ранга:

$$\begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{bmatrix}$$

Сами коэффициенты — компоненты этого тензора — определенные физические величины в заданной системе координат. Число подстрочных индексов у компонент тензора соответствует его рангу.

Плотность кристаллов

Плотность вещества (ρ) — фундаментальное физическое свойство, определяемое как масса единичного объема вещества, выраженная в граммах на кубический сантиметр.

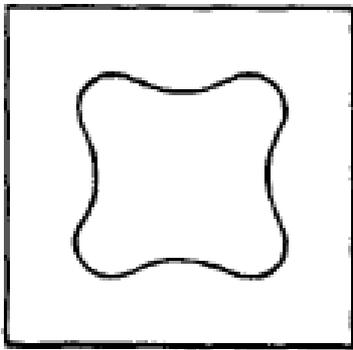
Плотность зависит от типа кристаллической структуры вещества, его химического состава, коэффициента упаковки атомов, валентностей и радиусов слагающих ее частиц.

Симметрия плотности как скалярного свойства соответствует симметрии неподвижного шара — ∞/∞ и в отношении этого свойства кристаллы ведут себя как однородные изотропные среды.

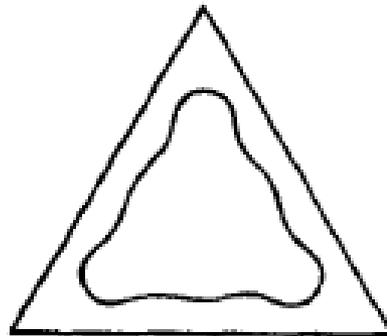
Механические свойства

способность тел реагировать на механические воздействия — сжатие, растяжение, сдвиг, разрушение. Все эти свойства зависят от строения кристаллов и степени их дефектности.

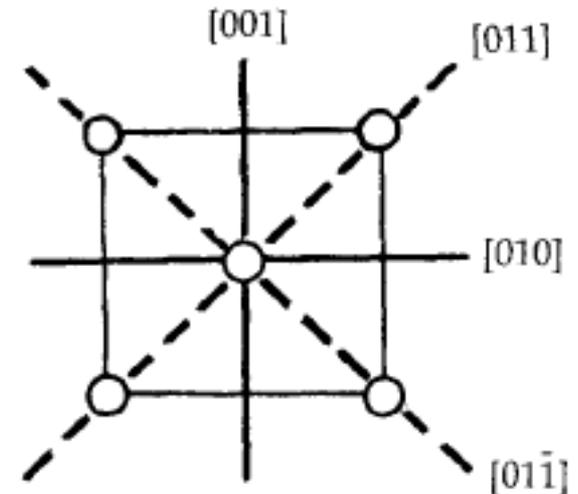
Твердость – степень сопротивления кристалла внешнему воздействию.



a



б



Розетки твердости

Спайность

Свойство кристаллов раскалываться по плоскостям, параллельным действительным или возможным граням под действием механических сил.

Различают:

**Весьма совершенную спайность,
Совершенную,
Несовершенную.**

Некоторые кристаллы в соответствии со своей симметрией могут раскалываться в одном, двух, трех и более чем в трех направлениях.

Спайность неразрывно связана с особенностями строения кристаллических структур – их геометрическим характером.

Механические деформации

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

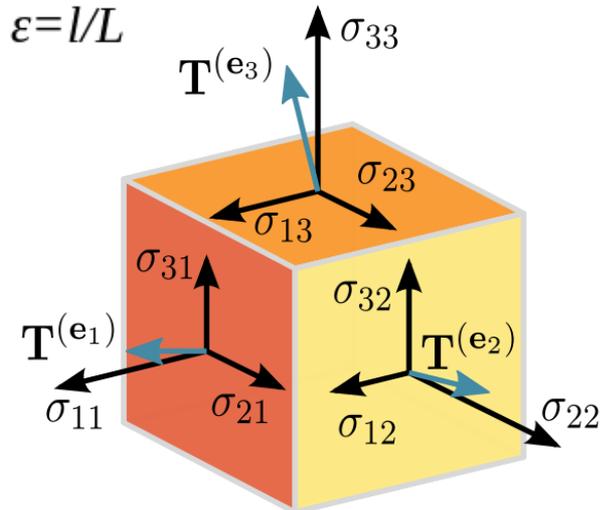
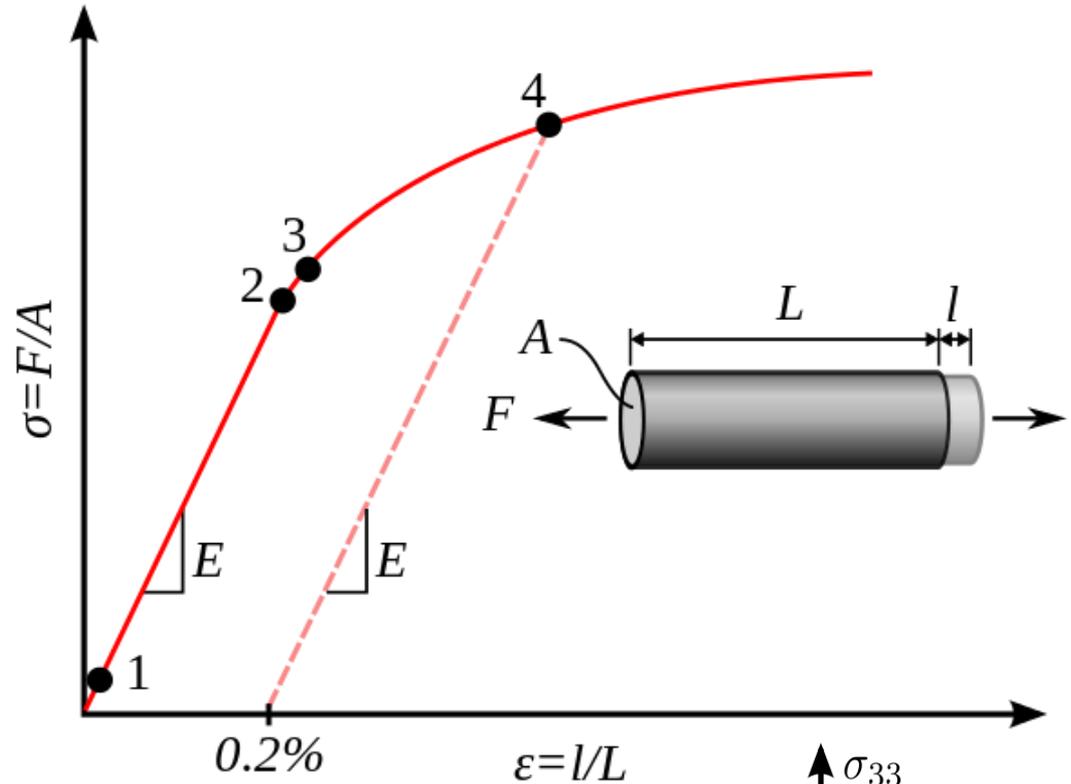
$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{zx} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zy} & \tau_{yz} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}$$

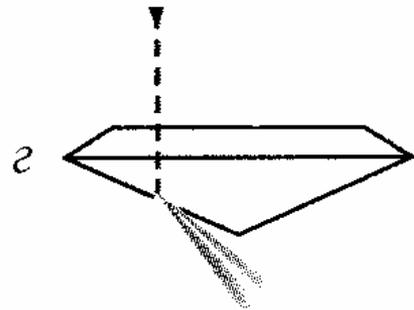
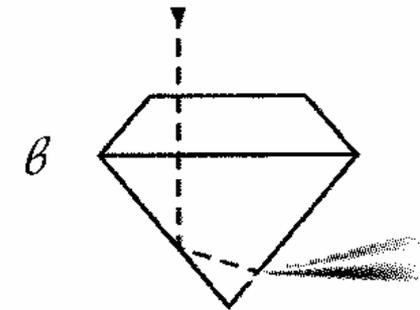
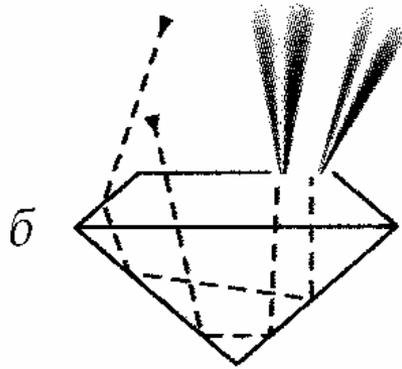
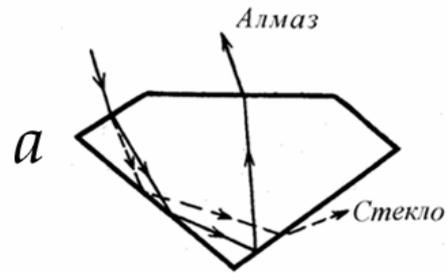
$$\varepsilon_{kl} = S_{ijkl} \sigma_{kl}$$

C_{ijkl} – тензор жесткости

S_{ijkl} – тензор податливости



Оптические свойства



Показатель преломления показывает во сколько раз скорость света в одной среде отличается от скорости света в другой.

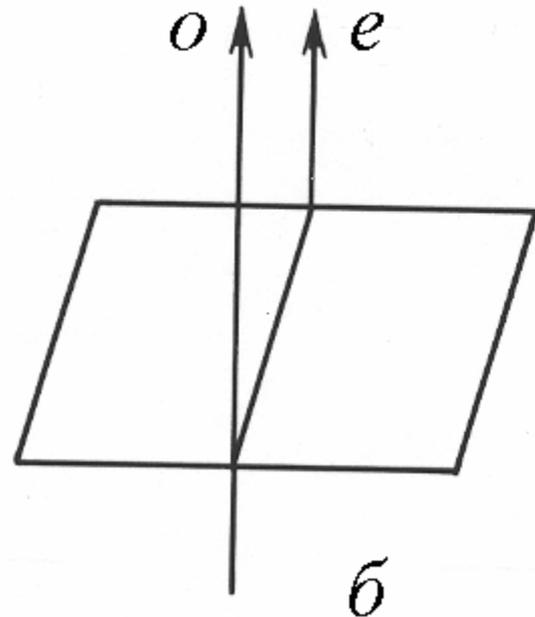
Если одна из сред – вакуум, то такая величина называется абсолютным показателем преломления(n).

Если свет из среды с большим показателем преломления попадает в среду с меньшим показателем преломления под углом, превышающим предельный, то наблюдается полное внутреннее отражение.

Двойное лучепреломление впервые описано в 1669 датским ученым Э. Бартолином (1625 –1698).



а



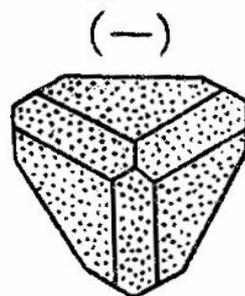
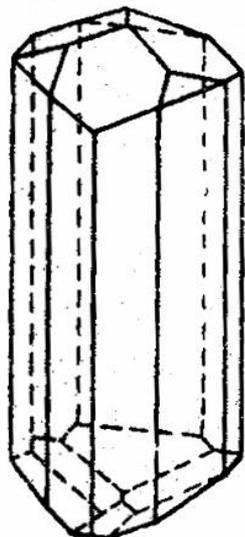
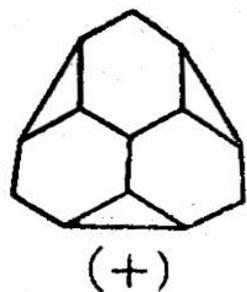
Неподвижное изображение создается лучами, подчиняющимися обычным законам преломления (луч, идущий перпендикулярно поверхности кристалла, не преломляется) – обыкновенными (*о*). Лучи другого сорта не подчиняются этим законам, поэтому названы необыкновенными (*е*).

Цвет кристаллов

Цвет предмета определяется поглощением (абсорбцией) некоторой части естественного спектра, при этом цвет соответствует непоглощенной части спектра.

Плеохроизм – проявление различной окраски одного и того же кристалла, рассматриваемого в разных направлениях. Обусловлен различием спектров поглощения вещества для лучей, имеющих разное направление и поляризацию.

Электрические свойства кристаллов



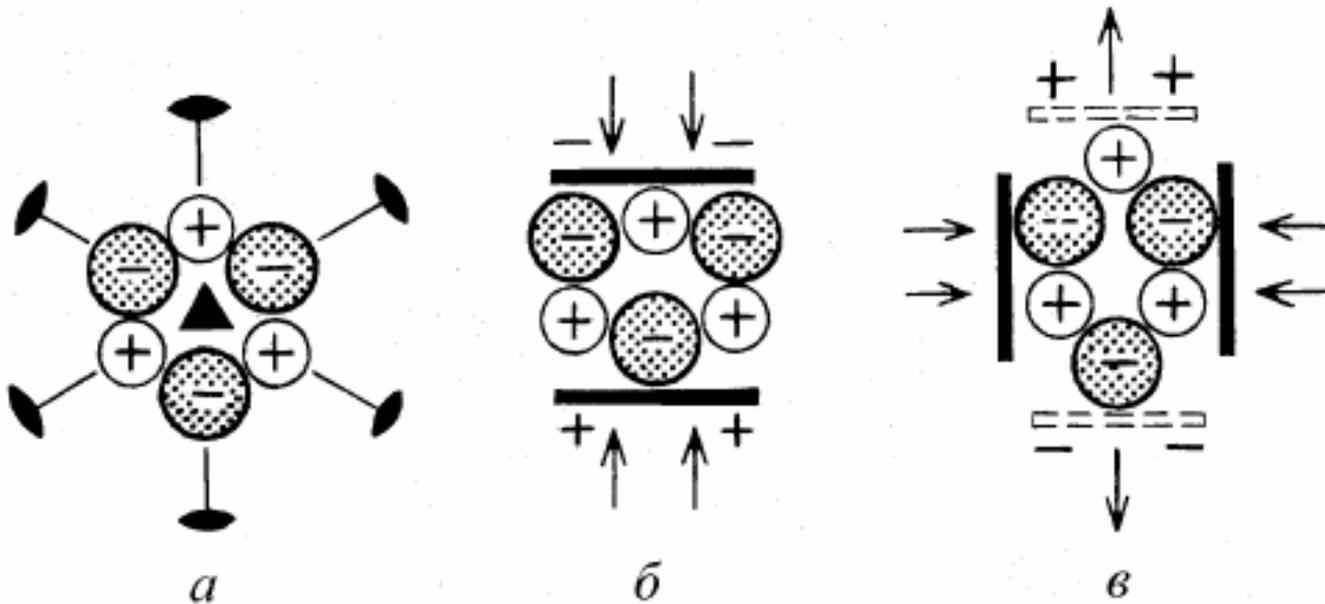
Электропроводность описывается тензором 2-го ранга. Все вещества можно разделить на проводящие электрический ток – проводники, полупроводники и диэлектрики – изоляторы.

Пироэлектрический эффект - возникновение разноименных зарядов на противоположных концах кристалла под действием температуры

Эффект – может возникнуть лишь в диэлектрических кристаллах с единственным полярным направлением - направлением, противоположные концы которого не могут быть совмещены ни одной операцией данной группы симметрии, т. е. в кристаллах, относящихся к одному из 10-ти полярных классов симметрии:
1, 2, 3, 4, 6, m , $mm2$, $3m$, $4mm$, $6mm$.

Пьезоэлектрический эффект – возникновение электрической поляризации под действием механических напряжений, и обратное явление – деформация кристалла под действием электрического поля.

Это свойство возникает только в кристаллах, лишенных центра инверсии



Магнитные свойства

Способность тел взаимодействовать с магнитным полем, т.е. намагничиваться при помещении их в магнитное поле.

**Мерой намагниченного состояния вещества служит
магнитный момент.**

**Различают диамагнитные, парамагнитные,
ферромагнитные и антиферромагнитные кристаллы.**

Методы исследования кристаллов

Наиболее полные сведения об атомной структуре дают – дифракционные и спектроскопические методы

Дифракционные методы наиболее распространены:

- ✓ рентгеноструктурный,
- ✓ рентгенофазовый,
- ✓ Нейтронографический
- ✓ электронографический.

Методы спектроскопии:

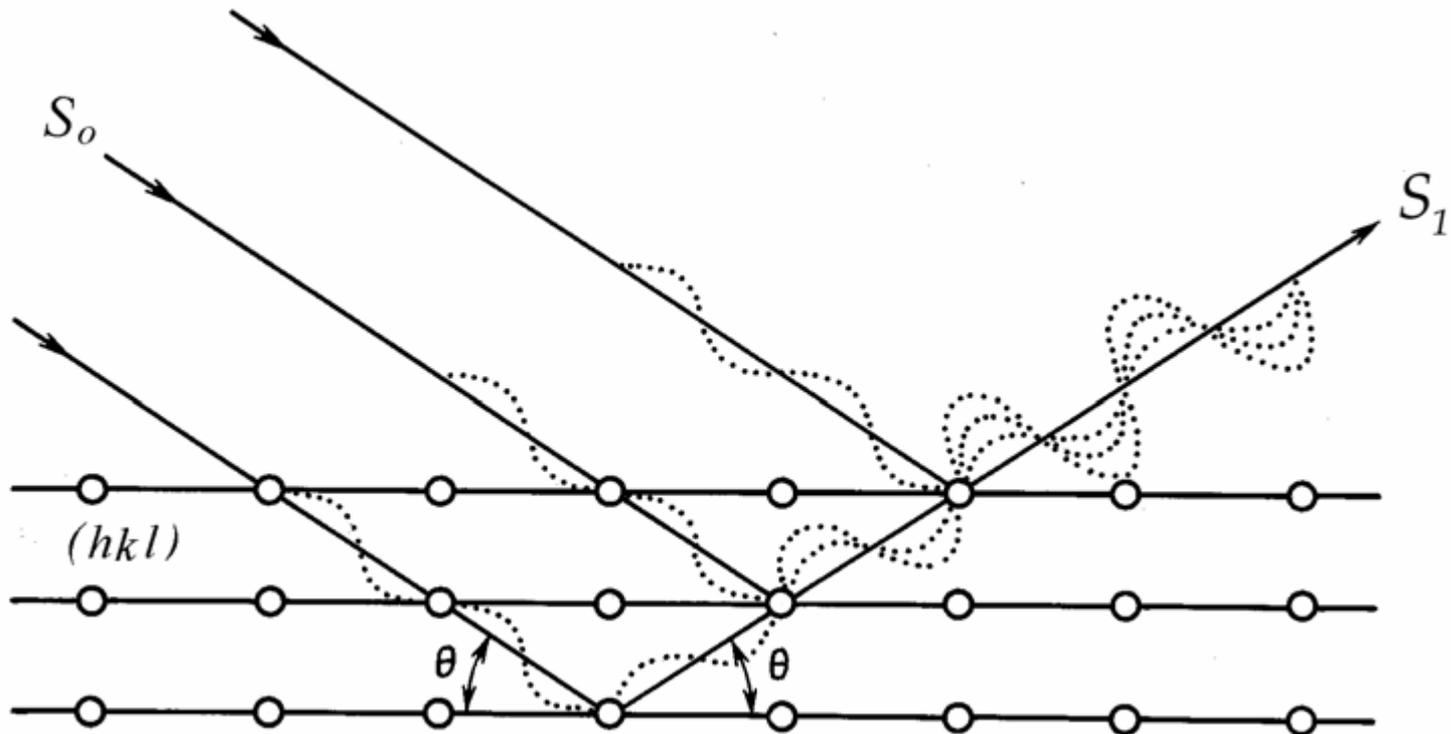
- ✓ Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР),
- ✓ Ядерный магнитный резонанс (ЯМР),
- ✓ Инфракрасная спектроскопия (ИКС),
- ✓ Ядерный гамма-резонанс (ЯГР) – эффект Мессбауэра,
- ✓ методы комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия).

Различные масштабные уровни изучения кристаллического вещества

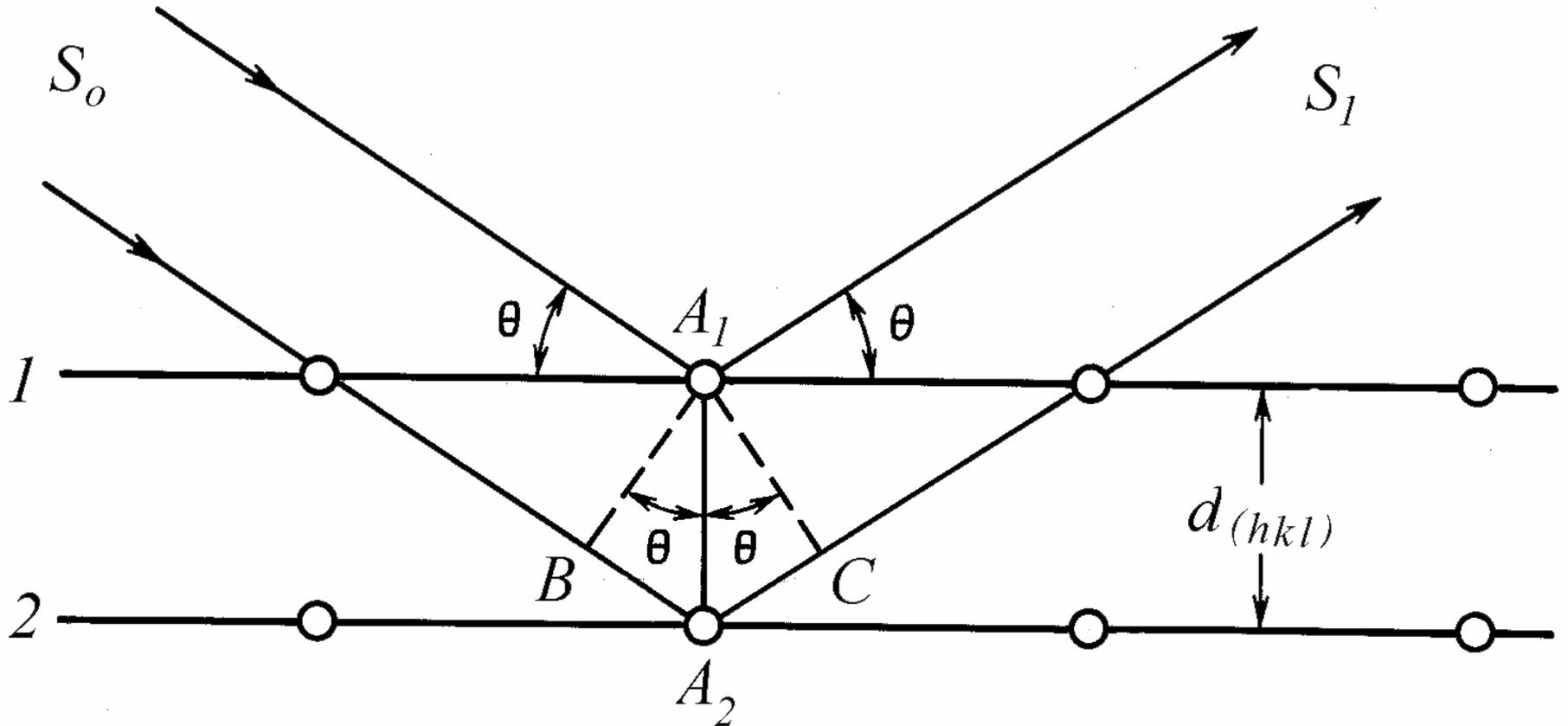
Масштаб	Макроуровень	Мезоуровень	Микроуровень	Наноуровень
Типичное увеличение	x1	x10 ²	x10 ⁴	x10 ⁶
Метод	Визуальный осмотр	Оптическая микроскопия Растровая электронная микроскопия	Растровая и просвечивающая микроскопия Атомно-силовая микроскопия	Рентгеновская дифракция Сканирующая туннельная микроскопия Просвечивающая электронная микроскопия
Объекты наблюдения	Поры, трещины, включения	Зерна, частицы, морфология и анизотропия фаз	Структура субзерен, зерна и границы фаз	Кристаллическая и межзеренная структура. Точечные дефекты и кластеры дефектов

Дифракционные методы исследования вещества

Рентгеновские методы



Уравнение Брэгга – Вульфа



BRAGG LAW

$$2d(\sin\theta) = \lambda_0$$

where:

d = lattice interplanar spacing of the crystal

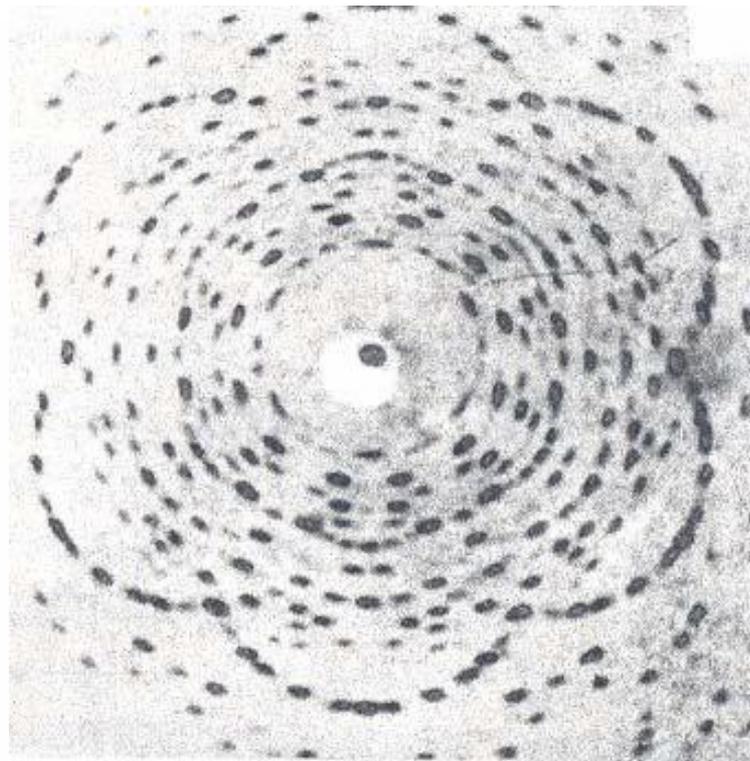
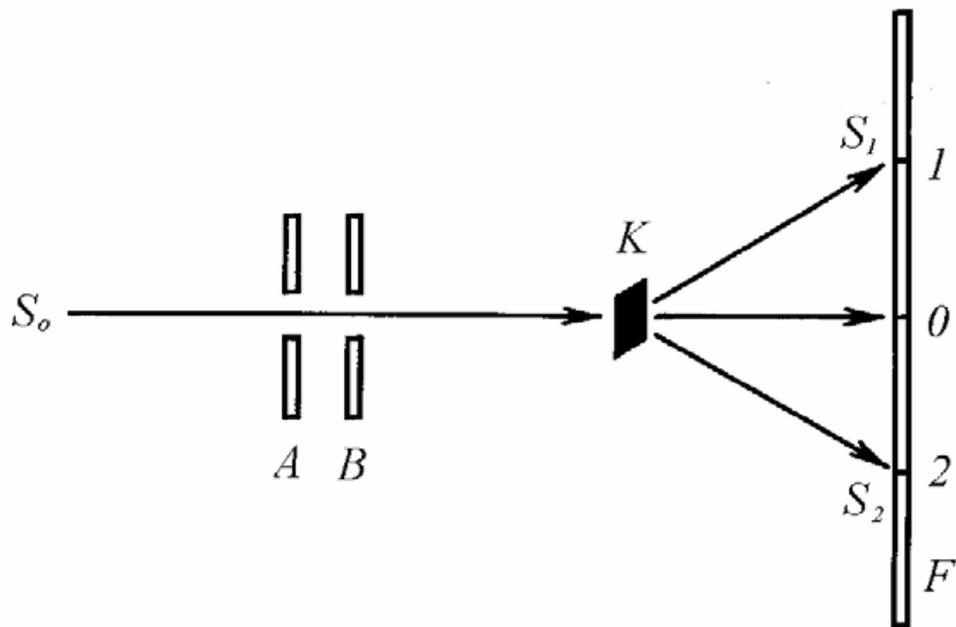
θ = x-ray incidence angle (Bragg angle)

λ = wavelength of the characteristic x-rays

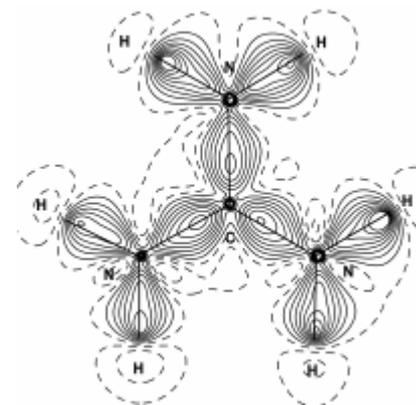
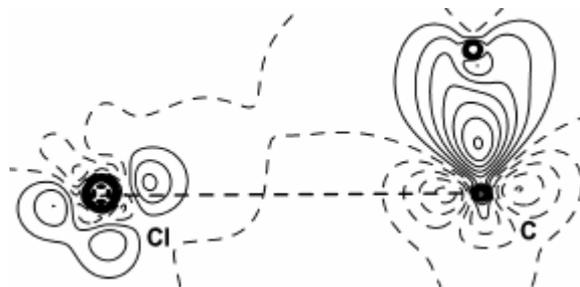
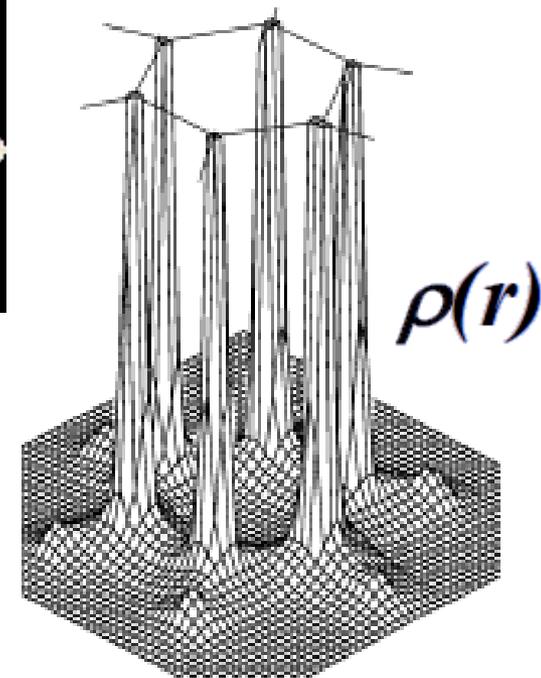
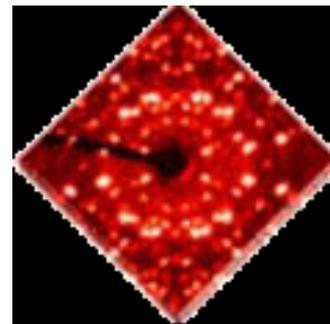
Способы получения дифракционных картин

Методы сбора дифракционных данных разделяются на монокристалльные и порошковые.

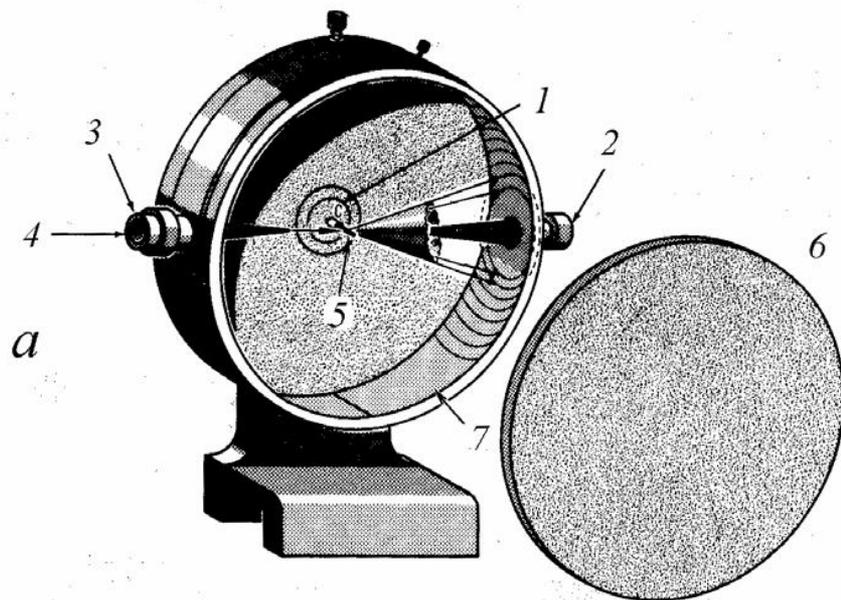
Метод Лауэ



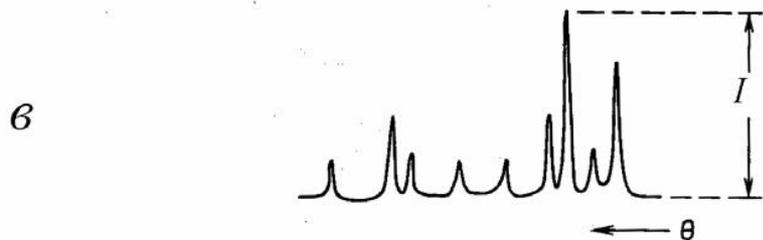
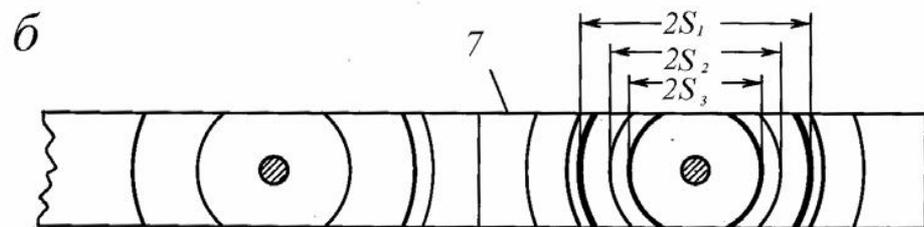
Монокристалльный рентгеновский эксперимент



Метод Дебая – Шерера



а – камера РКД;
б – порошковая диаграмма;
в – дифрактограмма



Метод полнопрофильного анализа(ППА) – метод Ритвельда

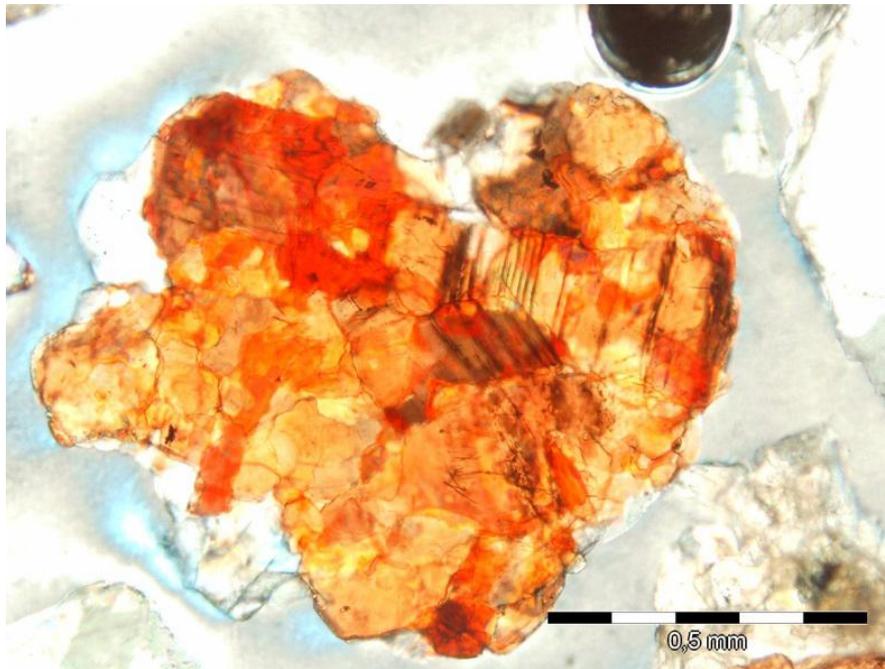
В основе метода лежит тонкий анализ порошковых дифракционных спектров кристаллов: вычисление не только положения и интенсивности дифракционного максимума (пика), но и его профиля.

Далее эти значения сравниваются с теоретическими, рассчитанным для определенной модели кристаллической структуры.

Оптическая микроскопия

Длина волны видимого света $\approx 380\text{—}760\text{ нм}$.

Разрешение $\sim 0,5\text{ мкм}$

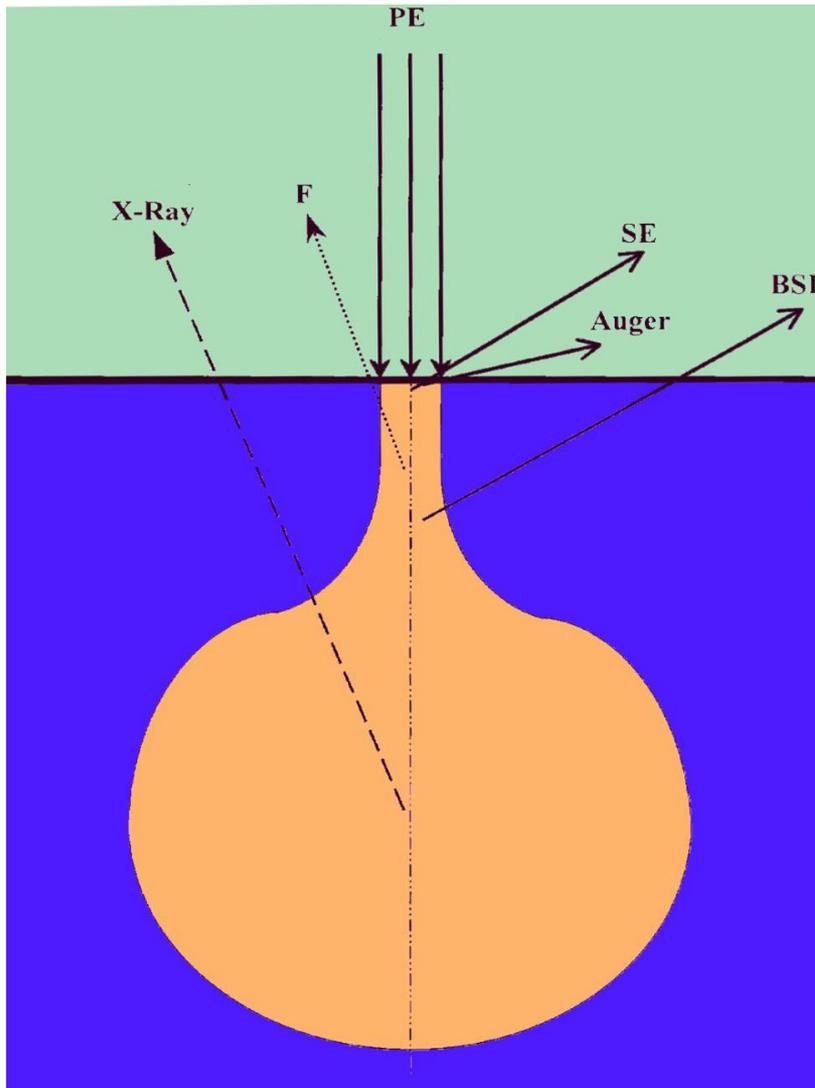


Аналитическая сканирующая электронная микроскопия



- ✓ исследования морфологических особенностей минеральных объектов, их размеров, формы, ориентации
- ✓ локальный качественный элементный анализ состава (от Be до U)
- ✓ локальный количественный анализ плоскопараллельных образцов

Принципиальная схема взаимодействия пучка электронов с массивным образцом



PE (Primary Electron) первичный электронный пучок

SE (Secondary Electrons) – вторичные электроны → морфология;

BSE (Backscattering Electrons) – отраженные или обратно рассеянные электроны → контраст по составу (среднему атомному номеру образца);

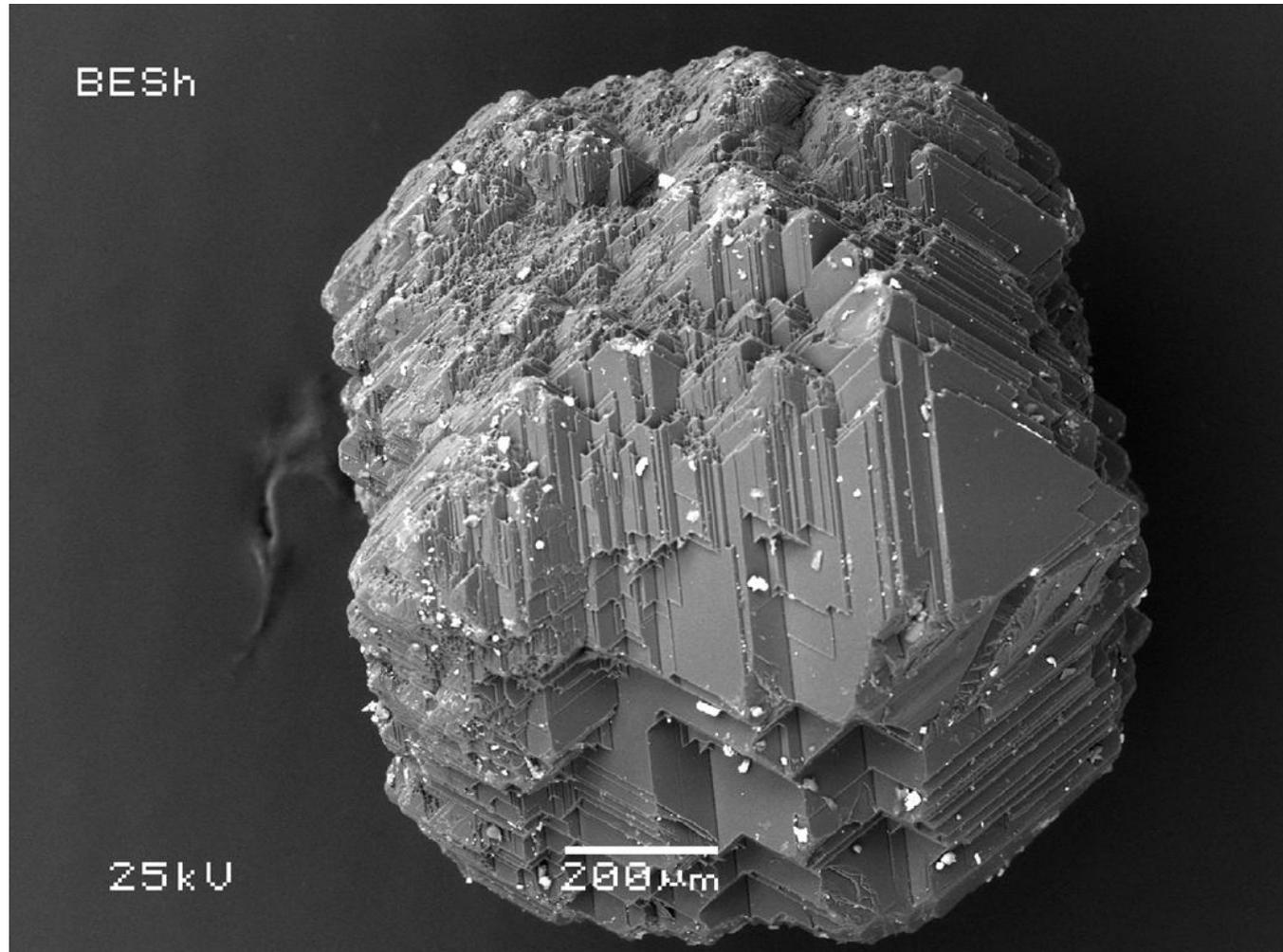
X-Ray – рентгеновское излучение;

Auger – Оже-электроны;

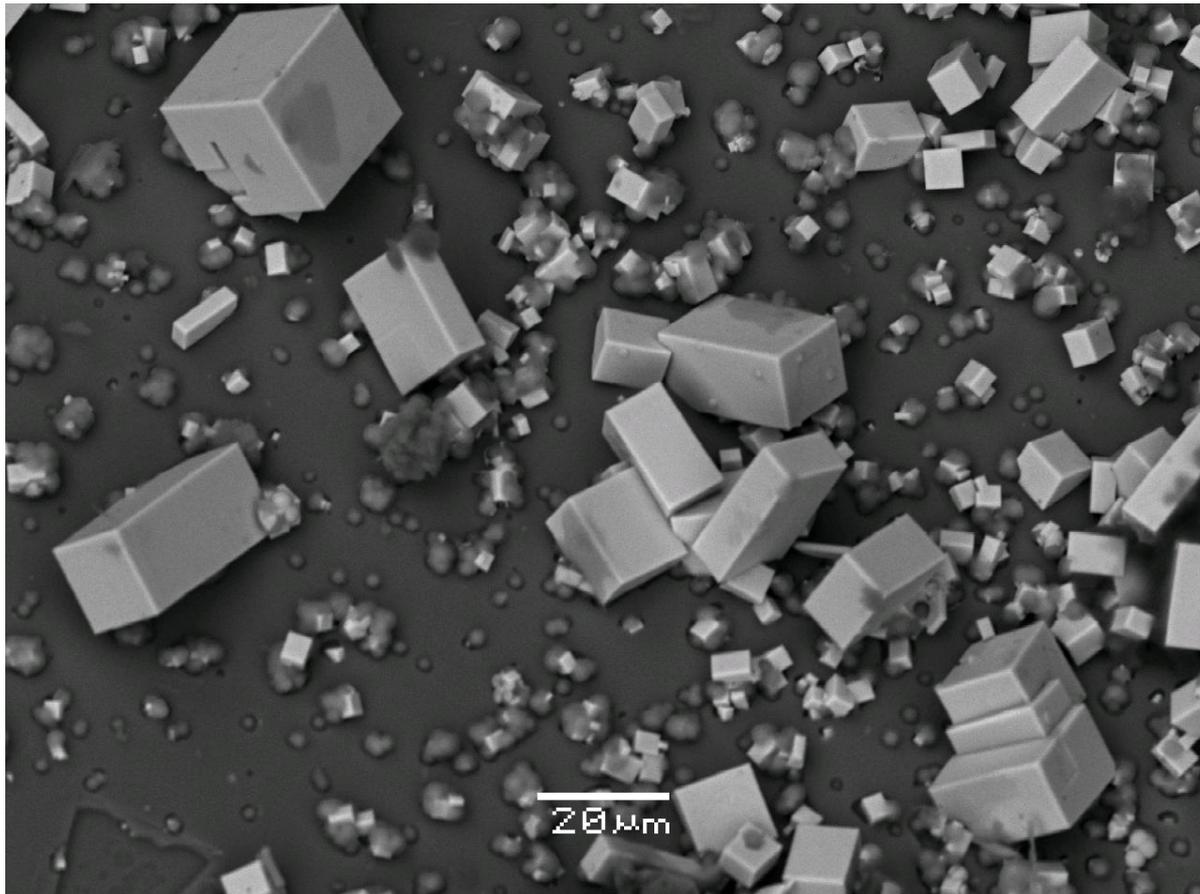
F – катодолюминесценция;

AE – поглощенные электроны.

Микроморфология кристалла алмаза



Кристаллики Рт



Сканирующая зондовая микроскопия

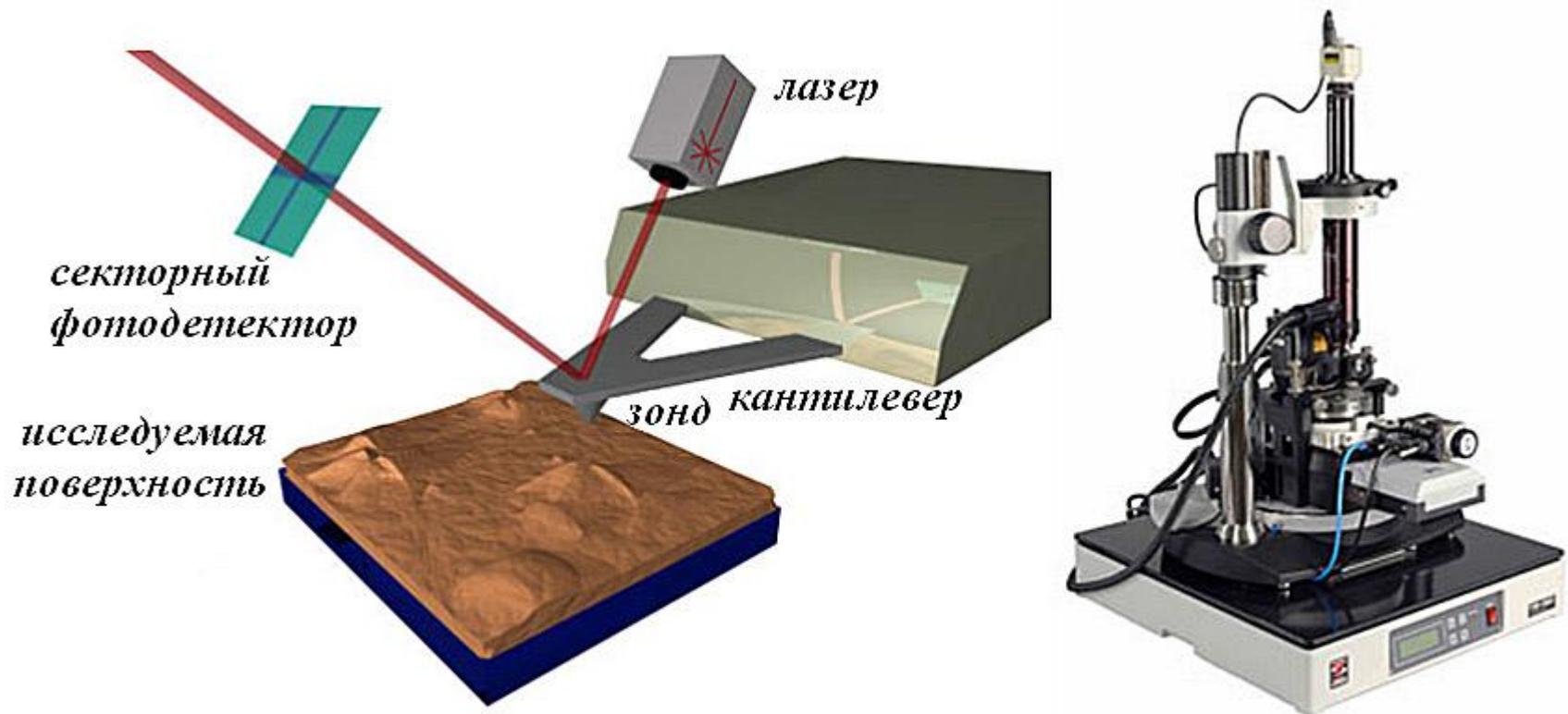
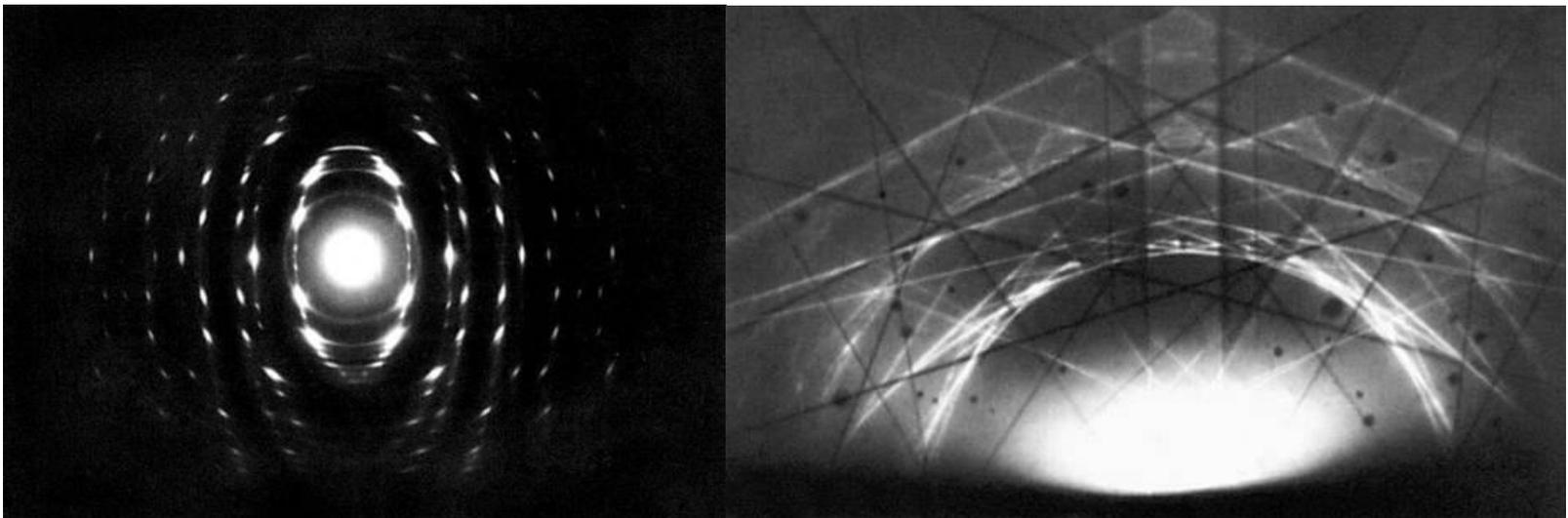


Рис.1. Принципиальная схема и общий вид атомно-силового микроскопа (НТ-МДТ).

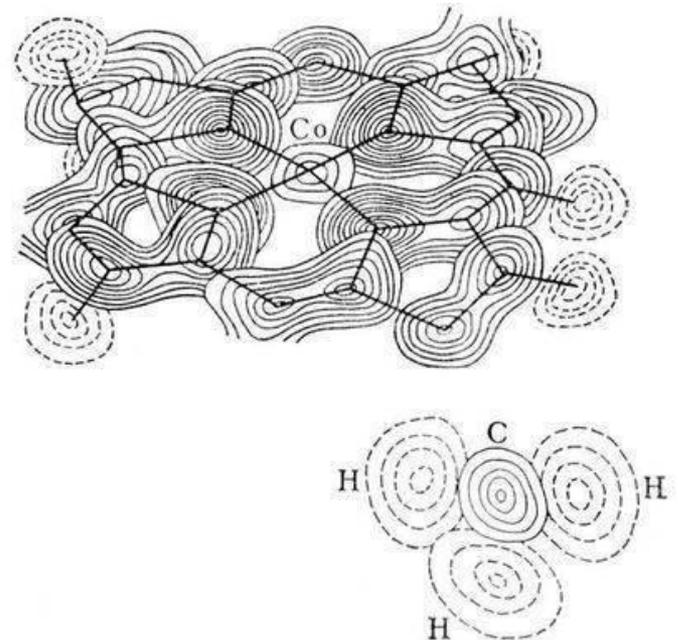
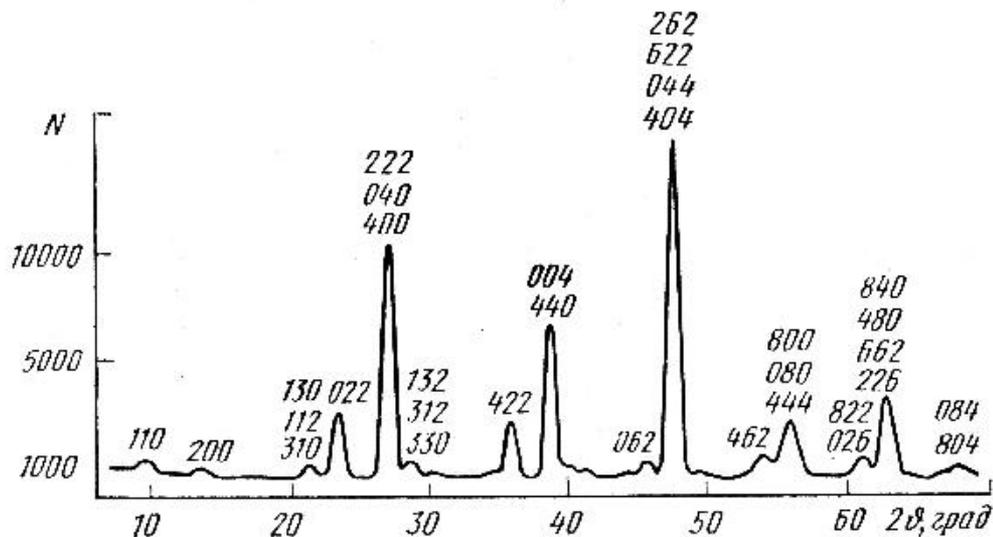
Электроннография

Проникающая способность электронов намного слабее аналогичной способности рентгеновского излучения. Взаимодействие их с веществом на несколько порядков больше, чем взаимодействие вещества с рентгеновскими лучами. Дифракция электронов возможна от кристаллических областей чрезвычайно малого размера.



Нейтронография

Нейтронография основана на явлении дифракции нейтронов на кристаллических веществах. Особенности взаимодействия нейтронов с веществом: их малое поглощение, отсутствие зависимости от порядкового номера элемента – дают возможность изучать кристаллические структуры веществ, содержащие атомы легких элементов наряду с тяжелыми (например, H и Zr), а также структуры, состоящие только из легких атомов (лед, графит и т.д.),



Электронный парамагнитный резонанс

Заключается в способности парамагнитных кристаллов поглощать высокочастотную энергию за счет переходов между спиновыми уровнями электронов. ЭПР может наблюдаться только в минералах, содержащих атомы с неспаренными спинами электронов.

Используется для диагностики примесей

Ядерный магнитный резонанс

Явление ядерного магнитного резонанса по сути своей подобно ЭПР, но поскольку магнитные моменты электронов и ядер различаются примерно в 200 раз, то в таком соотношении находятся и частоты используемого радиоизлучения.

Исследования ЯМР позволяют обнаружить парамагнитные ионы в составе минерала и их концентрацию, установить структурное положение атомов Н в кристаллах, ориентацию водородных связей.