

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Е.И. Купрекова

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

СБОРНИК ЗАДАНИЙ

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2014

УДК 539.2(076.5)
ББК 22.37я73
К92

Купрекова Е.И.

К92 Физика твердого тела. Сборник заданий: учебное пособие / Е.И. Купрекова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 172 с.

В пособии представлены избранные задачи по основным разделам физики твердого тела: физика кристаллической решетки, упругие, тепловые, электрические и оптические свойства металлов, полупроводников и диэлектриков, каждый из которых содержит теоретические сведения, задачи с решениями и задачи для самостоятельного внеаудиторного анализа.

Предназначено для студентов и аспирантов высших учебных заведений, специализирующихся в области физики конденсированного состояния вещества.

УДК 539.2(076.5)
ББК 22.37я73

Рецензенты

Доктор технических наук,
профессор кафедры ТОР ТУСУРа
А.В. Пуговкин

Доктор технических наук
ведущий научный сотрудник НИИ ПММ ТГУ
П.Н. Зятиков

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2014
© Купрекова Е.И., 2014
© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2014

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие написано на основе курса лекций и практических занятий, проводимых на кафедре общей физики Томского политехнического университета для бакалавров физики конденсированного состояния. Оно содержит разбросанные в различных учебниках и пособиях задачи с кратким изложением теории, сопутствующей каждому разделу. Часть задач дана с подробными решениями, что должно способствовать развитию навыков решения задач в этой области физики. В решениях использовалась преимущественно Международная система единиц СИ, хотя задачи, вынесенные для самостоятельного решения, подразумевают использование и системы СГС. Пособие включает 14 разделов. В первых семи разделах содержатся методические указания решения задач по теме «Физическая кристаллография и дифракционные методы исследования твердых тел», «Диаграммы состояния двойных сплавов». В последующих разделах представлены задачи по темам «Диффузия и дефекты кристаллического строения», «Основные типы связи в твердых телах», задачи на колебания атомов кристаллической решетки, упругие, тепловые, электрические и магнитные свойства твердых тел. В приложении приведены универсальные физические постоянные, необходимые для решения задач.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ

В пособие включены задачи различной сложности, однако для их решения не требуется знаний, выходящих за рамки типовой программы и учебников по курсу «Физика твердого тела». Поэтому прежде чем приступать к решению задач, следует изучить материал соответствующего раздела учебника или конспекта лекций.

Каждая тема пособия начинается с решения типовых задач. Прочитав условие задачи, не спешите смотреть решение, а попробуйте решить задачу самостоятельно. Разобрав типовую задачу, приступайте к решению задач, рекомендованных для самостоятельной работы.

При решении задачи сначала необходимо установить, какие физические закономерности лежат в ее основе. Затем с помощью формул, выражающих эти закономерности, следует найти решение задачи или части ее в общем виде (т. е. в буквенных обозначениях), причем искомая величина должна быть выражена через заданные величины. После этого можно перейти к подстановке числовых данных, выраженных обязательно в одной и той же системе единиц. Как правило, следует пользоваться единицами системы СИ. Числовой ответ обязательно должен иметь наименование единицы измерения (размерность). При получении числового ответа следует обращать внимание на точность окончательного результата, которая не должна превышать точности исходных величин. Большую часть задач достаточно решать с точностью до двух – трех знаков после запятой.

ТЕМА 1

АНАЛИЗ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ РЕШЕТОК

[1–5]

1.1. Основные понятия и определения

В кристаллических телах материальные частицы (атомы, молекулы, ионы) располагаются в определенном порядке, на определенном расстоянии друг от друга. При изучении вопроса кристаллического строения тел необходимо иметь четкое представление о терминах: «пространственная решетка» и «элементарная ячейка». Эти понятия используются не только в кристаллографии, но и в целом ряде смежных наук.

Пространственная решетка – это схема, которая показывает расположение материальных частиц в пространстве. Фактически пространственная решетка (рис. 1.1, а) состоит из множества одинаковых параллелепипедов, которые целиком, без промежутков, заполняют пространство. Материальные частицы обычно располагаются в узлах решетки – точках пересечения ее ребер.

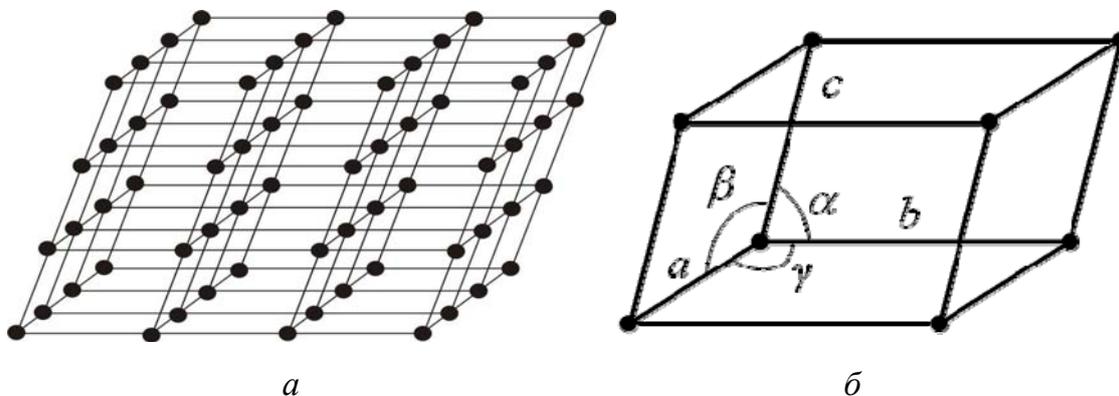


Рис. 1.1. Пространственная решетка (а) и элементарная ячейка (б)

Элементарная ячейка – это наименьший параллелепипед (рис. 1.1, б), с помощью которого можно построить всю пространственную решетку путем непрерывных параллельных переносов (трансляций) в трех направлениях пространства. Три вектора $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, являющиеся ребрами элементарной ячейки, называют **векторами трансляции**. Их абсолютная величина (a, b, c) – это периоды решетки, или осевые единицы. Элементарную ячейку определяют шесть величин: три значе-

ния периодов (a, b, c) и три значения углов между ними: α – угол между векторами \vec{b} и \vec{c} , β – между \vec{a} и \vec{c} , и γ – между \vec{a} и \vec{b} .

При изучении представлений об элементарной ячейке следует обратить внимание на то, что величину и направление трансляций в пространственной решетке можно выбрать по-разному, поэтому форма и размеры элементарной ячейки будут различны. На рис. 1.2 показана плоская сетка решетки и разные способы выбора плоской элементарной ячейки.

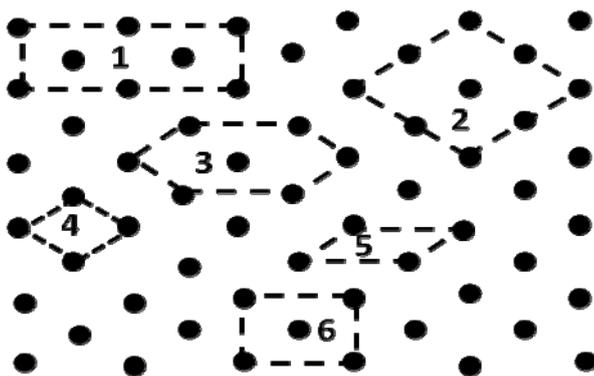


Рис. 1.2. Способы выбора элементарной ячейки

В середине XIX в. французский кристаллограф О. Браве предложил следующие условия выбора элементарной ячейки:

- 1) симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии пространственной решетки;
- 2) число равных ребер и равных углов между ребрами должно быть максимальным;
- 3) при наличии прямых углов между ребрами их число должно быть максимальным;
- 4) при соблюдении этих трех условий объем элементарной ячейки должен быть минимальным.

На основании этих правил Браве доказал, что существует только 14 типов элементарных ячеек, которые получили название трансляционных, поскольку строятся они путем трансляции – переноса. Эти решетки отличаются друг от друга величиной и направлением трансляций, а отсюда вытекает различие в форме элементарной ячейки и в числе узлов с материальными частицами.

По числу узлов с материальными частицами элементарные ячейки подразделяется на примитивные и сложные. В примитивных ячейках Браве материальные частицы находятся только в вершинах. В сложных ячейках Браве частицы располагаются в вершинах и, дополнительно, внутри или на поверхности граней ячейки. К числу сложных ячеек относятся объемноцентрированная I , гранецентрированная F и базоцентриро-

ванная C . На рис. 1.3 показаны элементарные ячейки Браве. В элементарной ячейке узел с материальной частицей, расположенный в вершине, принадлежит одновременно восьми соприкасающимся ячейкам; данной ячейке он приходится лишь $1/8$ частью. Поэтому, на объем примитивной ячейки Браве, где таких вершин 8, приходится 1 узел ($1/8 \times 8 = 1$).

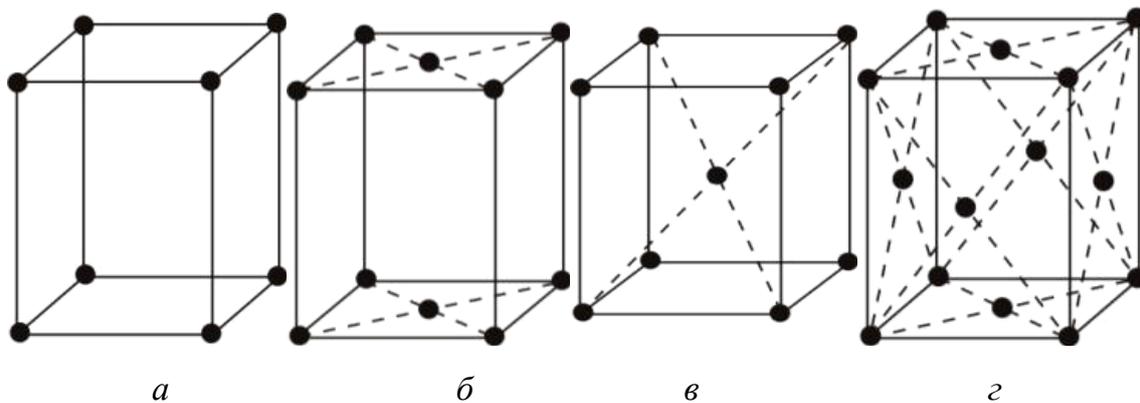


Рис. 1.3. Элементарные ячейки Браве:
a – примитивная, *б* – базоцентрированная,
в – объемноцентрированная, *г* – гранецентрированная

В объемноцентрированной ячейке имеется дополнительный узел в центре ячейки, принадлежащий только данной ячейке, поэтому здесь имеется два узла ($1/8 \times 8 + 1 = 2$). В гранецентрированной ячейке узлы с материальными частицами находятся, кроме вершин ячейки, еще в центрах всех шести граней. Такие узлы принадлежат одновременно двум ячейкам: данной и другой, смежной с ней. На долю данной ячейки каждый из таких узлов принадлежит на $1/2$. Поэтому в гранецентрированной ячейке будет четыре узла ($1/8 \times 8 + 1/2 \times 6 = 4$). Аналогично в базоцентрированной ячейке находятся 2 узла ($1/8 \times 8 + 1/2 \times 2 = 2$) с материальными частицами. Основные сведения об элементарных ячейках Браве приведены в табл. 1.1. Примитивная ячейка Браве содержит трансляции $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ только вдоль координатных осей. В объемноцентрированной ячейке добавляется еще трансляция вдоль пространственной диагонали – к узлу, расположенному в центре ячейки. В гранецентрированной, кроме осевых трансляций $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, имеется дополнительная трансляция вдоль диагоналей граней, а в базоцентрированной – вдоль диагонали грани, перпендикулярной оси Z .

Примитивная ячейка Браве содержит трансляции $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ только вдоль координатных осей. В объемноцентрированной ячейке добавляется еще трансляция вдоль пространственной диагонали – к узлу, распо-

ложенному в центре ячейки. В гранецентрированной, кроме осевых трансляций $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, имеется дополнительная трансляция вдоль диагоналей граней, а в базоцентрированной – вдоль диагонали грани, перпендикулярной оси Z .

Под *базисом* понимают совокупность координат минимального числа узлов, выраженную в осевых единицах, трансляцией которых можно получить всю пространственную решетку. Базис записывается в сведенных квадратных скобках. Координаты базиса для различных типов ячеек Браве приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1
Основные сведения о примитивных и сложных ячейках Браве

Тип решетки Браве	Число узлов	Основные трансляции	Базис
Примитивная P	1	$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$	$[[000]]$
Объемноцентрированная I	2	$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c};$ $\frac{\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}}{2}$	$\left[\left[000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right] \right]$
Гранецентрированная F	4	$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}; \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2};$ $\frac{\vec{a} + \vec{c}}{2}; \frac{\vec{b} + \vec{c}}{2}$	$\left[\left[000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right] \right]$
Базоцентрированная C	2	$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}; \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2}$	$\left[\left[000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right] \right]$

В зависимости от формы все ячейки Браве распределяются между семью кристаллическими системами (сингониями). Слово «сингония» означает сходноугольность. Каждой сингонии соответствуют определенные элементы симметрии. В табл. 1.2 указаны соотношения между периодами решетки a, b, c и осевыми углами α, β, γ для каждой сингонии.

На рис. 1.4. представлены все четырнадцать типов элементарных ячеек Браве, распределенные по сингониям. Гексагональная ячейка Браве представляет собой базоцентрированную шестигранную призму. Однако очень часто в виде четырехгранной призмы с ромбом в основании, которая представляет одну из трех призм, составляющих шестигранную. Такое изображение проще и удобнее, хотя связано с нарушением принципа соответствия симметрии (первый принцип выбора элементарной ячейки по Браве).

Характеристики сингоний

Сингонии		Соотношения между периодами решетки и углами
1	Триклинная	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$
2	Моноклинная	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^0 \neq \beta$
3	Ромбическая	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^0$
4	Тетрагональная	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^0$
5	Гексагональная	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^0, \gamma = 120^0$
6	Ромбоэдрическая	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$
7	Кубическая	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^0$

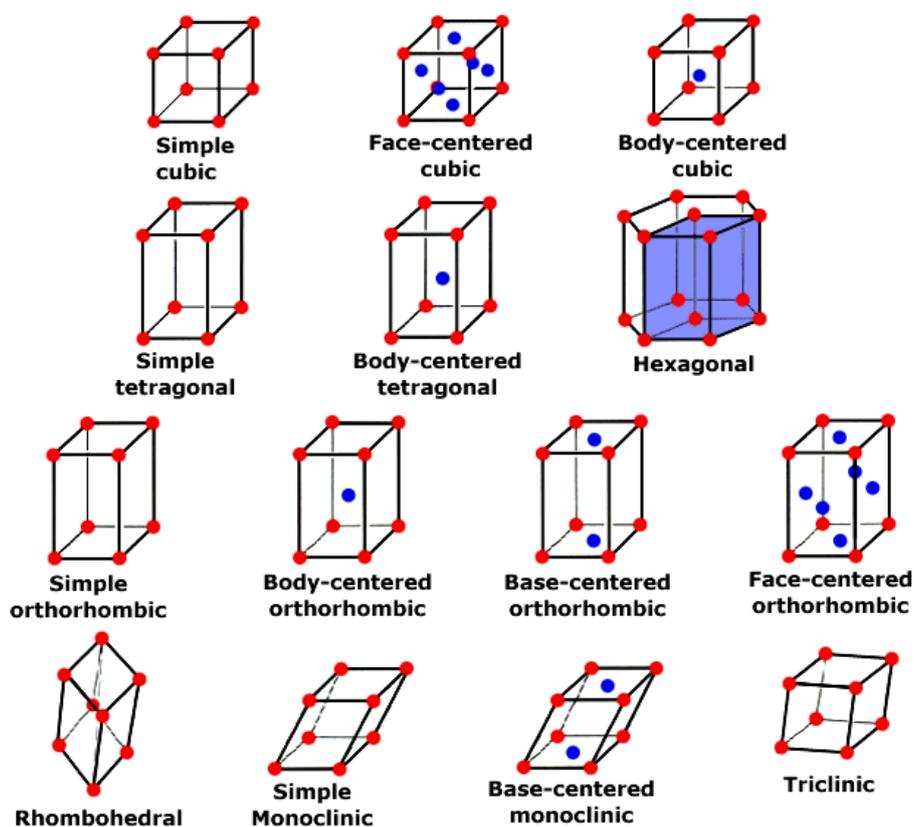


Рис. 1.4. 14 типов элементарных ячеек Браве

Для ромбоэдрической сингонии элементарной ячейкой, удовлетворяющей условиям Браве, является примитивный ромбоэдр R , у которого $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$. Наряду с R -ячейкой для описания ромбоэдрических структур пользуются и гексагональной ячейкой, поскольку ромбоэдрическую ячейку всегда можно свести к гексагональной

(рис. 1.5) и представить ее как три примитивные гексагональные ячейки. В связи с этим в литературе ромбоэдрическую сингонию иногда отдельно не рассматривают, представляя ее как разновидность гексагональной. Принято сингонии с одинаковыми соотношениями между осевыми единицами объединять в одну категорию. Поэтому триклинную, моноклинную и ромбическую сингонии объединяют в низшую категорию ($a \neq b \neq c$), тетрагональную, гексагональную (и производную от нее ромбоэдрическую) – в среднюю ($a = b \neq c$), к высшей категории ($a = b = c$) относится кубическая сингония.

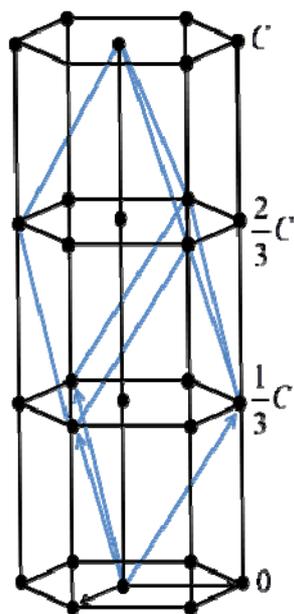


Рис. 1.5. Три примитивные гексагональные ячейки, эквивалентные ромбоэдрической

Координационное число (КЧ) – характеристика, которая определяет число ближайших равноудаленных одинаковых частиц (ионов или атомов) в кристаллической решётке. Прямые линии, соединяющие центры ближайших атомов или ионов в кристалле, образуют **координационный многогранник**, в центре которого находится данный атом.

В решётках Браве для всех узлов координационное число одинаково. Число ближайших соседей отражает плотность упаковки вещества. Чем больше координационное число, тем больше плотность и соответственно свойства вещества ближе к металлическим.

Для простой кубической решетки КЧ равно шести, для ОЦК – 8, ГЦК и ГП (гексагональной плотноупакованной) – 12.

Наиболее распространенные среди металлов пространственные решетки относительно просты. Они большей частью совпадают с трансляционными решетками Браве: кубической объемноцентрированной

и гранецентрированной. В узлах этих решеток располагаются атомы металлов. В решетке объемноцентрированного куба (ОЦК-решетки) каждый атом окружен восемью ближайшими соседями, и координационное число $KЧ=8$. Решетку ОЦК имеют металлы: α – Fe, Li, Na, K, V, Cr, Ta, W, Mo, Nb и др.

В решетке гранецентрированного куба (ГЦК-решетки) $KЧ=12$: любой атом, расположенный в вершине ячейки имеет двенадцать ближайших соседей, которыми является атомы, находящиеся в центрах граней. ГЦК-решетку имеют металлы: Al, Ni, Cu, Pd, Ag, Ir, Pt, Pb и др. Наряду с ОЦК- и ГЦК-решетками, среди металлов (Be, Mg, Sc, α – Ti, α – Co, Zn, Y, Zr, Re, Os, Tl, Cd и др.) встречается еще гексагональная компактная решетка. Она не является трансляционной решеткой Браве, так как простыми трансляциями ее нельзя описать.

На рис. 1.6 представлена элементарная ячейка гексагональной компактной решетки: представляет собой шестигранную призму, однако чаще ее изображают в виде четырехгранной призмы, основанием которой является ромб ($a=b$) с углом $\gamma=120^\circ$. Атомы (рис. 1.6, б) расположены в вершинах и в центре одной из двух трехгранных призм, образующих элементарную ячейку. Ячейке принадлежат два атома: $1/8 \times 8 + 1 = 2$, ее базис $[[000; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}]]$. Отношение высоты элементарной ячейки c к расстоянию a , т. е. c/a , равно 1,633; сами же периоды c и a для разных веществ различны.

Каждый атом гексагональной компактной решетки окружен двенадцатью ближайшими соседями: шестью в основном слое, тремя в соседнем слое сверху и тремя в соседнем слое снизу (рис. 1.6, а), т. е. $KЧ=12$.

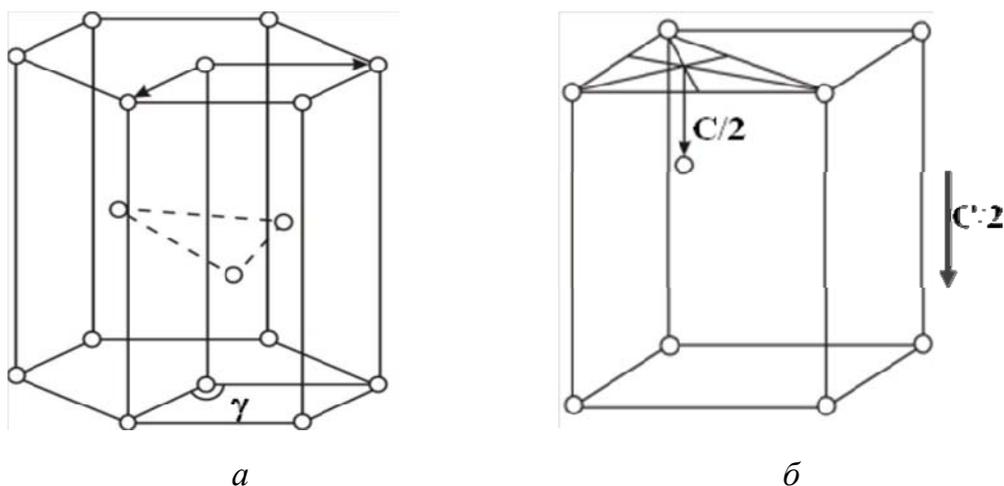


Рис. 1.6. Гексагональная компактная решетка:
а – шестигранная призма, б – четырехгранная призма

1.2. Пример выполнения практического задания: анализ структуры хлористого цезия

Структура хлористого цезия CsCl изображена на рис. 1.7. Темными шарами обозначены ионы хлора, светлыми – цезия.

1. Из равенства осевых единиц $a = b = c$ и осевых углов $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ следует, что *сингония является кубической*.

2. Определим число ионов цезия Z_{Cs} и хлора Z_{Cl} в элементарной ячейке. $Z_{Cs} = 1/8 \cdot 8 = 1$, где $1/8$ – доля каждого иона цезия, находящегося в вершине, в элементарной ячейке данной структуры; 8 – число таких ионов. $Z_{Cl} = 1$ – ион хлора полностью принадлежит данной ячейке. Число ионов цезия равно числу ионов хлора. На одну элементарную ячейку приходится одна молекула хлористого цезия.

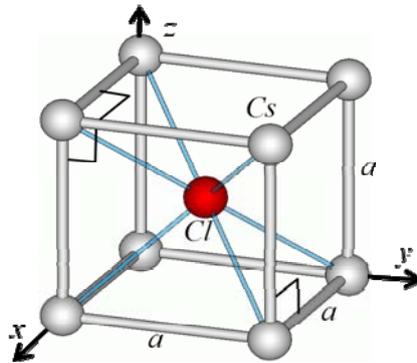


Рис. 1.7. Структура хлористого цезия

3. Из рис. 1.7 видно, что ионы цезия образуют примитивную ячейку Браве P , ей соответствует $Z_{Cs} = 1$. Чтобы определить, какую ячейку образуют ионы хлора, нужно дополнительно рассмотреть соседние ячейки. Выделив в них ионы хлора, нетрудно видеть, что они также образуют примитивную ячейку Браве P , при этом $Z_{Cl} = 1$.

4. В структурах, состоящих из различных частиц, базис записывается отдельно для каждого вида частиц. Поэтому запишем базис для ионов цезия и ионов хлора. Поскольку ячейки ионов цезия к хлору примитивные, в базисе должны быть указаны координаты одного иона.

Для иона Cl – $\left[\left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right] \right]$, для иона Cs – $[[000]]$.

Записывая базис, указываем координаты того иона, трансляцией которого можно получить всю пространственную решетку: ион хлора находится в центре ячейки; из ионов цезия, расположенных в вершинах ячейки, удобно выбирать тот, который находится в начале координат.

5. Основные трансляции для ионов Cs – $\vec{a}, \vec{b} = \vec{a}, \vec{c} = \vec{a}$. Они присущи примитивной ячейке Браве. Перемещая любой из ионов цезия (например, расположенный в начале координат) на величины a, b, c , можно получить все другие ионы цезия в пространственной решетке, расположенные в вершинах ячеек. Для ионов хлора трансляции те же.

6. В структуре α – CsCl каждый ион хлора окружен восемью ионами цезия, расположенными в вершинах ячейки. Число ближайших ионов хлора к каждому иону цезия также равно восьми. Чтобы в этом убедиться, надо рассмотреть все восемь соседних ячеек, в которых участвует каждый ион цезия. Поэтому $KЧ_{Cz \text{ по } Cl} = 8$ и $KЧ_{Cl \text{ по } Cz} = 8$.

1.3. Задания для самостоятельной работы

Для кристаллических структур P, Cu, W, Hg, α -Ti, Al, Si, NaCl, CuAu, AsGa, сфалерита (ZnS), пирита (FeS₂) провести анализ и записать ответы на вопросы:

1. Зарисовать элементарную ячейку и определить ее сингонию.
2. Определить число материальных частиц в элементарной ячейке.
3. Охарактеризовать тип элементарной ячейки Браве.
4. Записать базис ячейки.
5. Записать основные трансляции и показать их на рисунке.
6. Определить координационное число.

Контрольные вопросы

1. Что такое пространственная решетка, элементарная ячейка, каковы правила выбора элементарной ячейки?
2. Классификация пространственных решеток по числу материальных частиц, по форме (соотношение между осевыми единицами и углами).
3. Понятие о базисе решетки.
4. Координационное число и методика его вычисления в различных структурах (состоящих из атомов одного сорта, из различных атомов).
5. Какие пространственные решетки встречаются среди металлов?

ТЕМА 2

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ИНДЕКСЫ [1–6]

2.1. Кристаллографические индексы плоскости

В кристаллографии часто приходится описывать взаимное расположение отдельных плоскостей кристалла, его направлений, для чего удобно пользоваться кристаллографическими индексами. Кристаллографические индексы дают представление о расположении плоскости или направления относительно системы координат. При этом не имеет значения, прямоугольная или косоугольная система координат, одинаковые или разные масштабные отрезки по координатным осям. Представим себе ряд параллельных плоскостей, проходящих через одинаковые узлы пространственной решетки. Эти плоскости расположены на одинаковом расстоянии друг от друга и составляют семейство параллельных плоскостей (рис. 2.1).

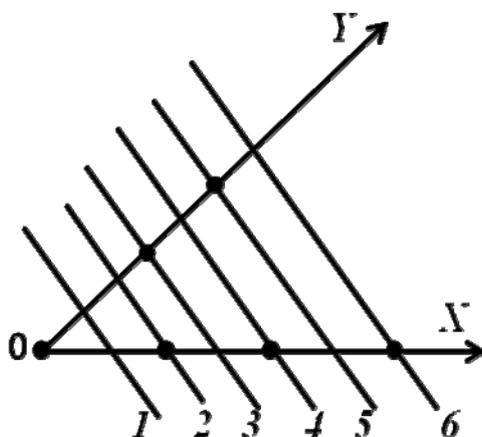


Рис. 2.1. К определению кристаллографических индексов

Они одинаково ориентированы в пространстве и потому характеризуются одинаковыми индексами. Выберем из этого семейства какую-либо плоскость и введем в рассмотрение отрезки, которые плоскость отсекает по координатным осям (координатные оси x , y , z обычно совмещают с ребрами элементарной ячейки, масштаб по каждой оси равняется соответствующей осевой единице – периоду a , или b , или c). Величины отрезков выражают в осевых единицах. **Кристаллографические индексы плоскости** – это три наименьших целых числа, которые обратно про-

порциональны числу осевых единиц, отсекаемых плоскостью на координатных осях. Индексы плоскости обозначаются буквами h, k, l , записываются подряд и заключаются в круглые скобки – (hkl) . Для семейства параллельных плоскостей (рис. 2.1) имеем (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Определение индексов плоскостей по отсекаемым отрезкам

Номер плоскости	Отрезки по осям			Отношение	Индексы
	x	y	z		
1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	∞	2:3:0	(230)
2	1	$\frac{2}{3}$	∞	$1:\frac{3}{2}:0$	(230)
3	$\frac{3}{2}$	1	∞	$\frac{2}{3}:1:0$	(230)
4	2	$\frac{4}{3}$	∞	$\frac{1}{2}:\frac{3}{4}:0$	(230)

Индексами (hkl) характеризуются все плоскости семейства параллельных плоскостей. Этот символ означает, что семейство параллельных плоскостей рассекает осевую единицу вдоль оси x на h частей, вдоль оси y на k частей и вдоль оси z на l частей. При этом плоскость, ближайшая к началу координат, отсекает на координатных осях отрезки $1/h$ (по оси x), $1/k$ (по оси y), $1/l$ (по оси z).

2.1.1. Порядок нахождения кристаллографических индексов плоскости

1. Находим отрезки, отсекаемые плоскостью на координатных осях, измеряя их в осевых единицах.
2. Берем обратные значения этих величин.
3. Приводим отношение полученных чисел к отношению трех наименьших целых чисел.
4. Полученные три числа заключаем в круглые скобки.

Пример. Найти индексы плоскости, которая отсекает на координатных осях следующие отрезки: $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

Поскольку длины отрезков выражены в осевых единицах, имеем

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{k} = \frac{1}{4}, \quad \frac{1}{l} = \frac{1}{4}.$$

Находим обратные значения и берем их отношение $h : k : l = 2 : 4 : 4$.

Сократив на два, приведем отношение полученных величин к отношению трех целых наименьших чисел: $h : k : l = 1 : 2 : 2$.

Индексы плоскости записываем в круглых скобках подряд, без запятых – (122). Они читаются порознь – «один, два, два». Если плоскость пересекает кристаллографическую ось в отрицательном направлении, над соответствующим индексом сверху ставится знак «минус». Если плоскость параллельна какой-либо координатной оси, то в символе плоскости индекс, соответствующий этой оси, равен нулю. Например, символ $(hk0)$ означает, что плоскость пересекается с осью z в бесконечности и индекс плоскости по этой оси будет $1/\infty = 0$. Плоскости, отсекающие на каждой оси по равному числу осевых единиц, обозначаются как (111). В кубической сингонии их называют плоскостями октаэдра, т. к. система этих плоскостей, равноотстоящих от начала координат, образует восьмигранник – *октаэдр* (рис. 2.2, а). Плоскости, отсекающие по двум осям равное число осевых единиц и параллельные третьей оси (например, оси z), обозначаются (110). В кубической сингонии подобные плоскости называют плоскостями ромбического додекаэдра, так как система плоскостей типа (110) образует двенадцатигранник (додека – двенадцать), каждая грань которого – *ромб* (рис. 2.2, б). Плоскости, пересекающие одну ось и параллельные двум другим (например, осям y и z), обозначают (100) и называют в кубической сингонии плоскостями куба, то есть система подобных плоскостей образует *куб*. При решении различных задач, связанных с построением в элементарной ячейке плоскостей, систему координат целесообразно выбрать так, чтобы искомая плоскость располагалась в заданной элементарной ячейке. Например, при построении плоскости $(\bar{2}11)$ в кубической ячейке начало координат удобно перенести из узла O в узел O' (рис. 2.3).

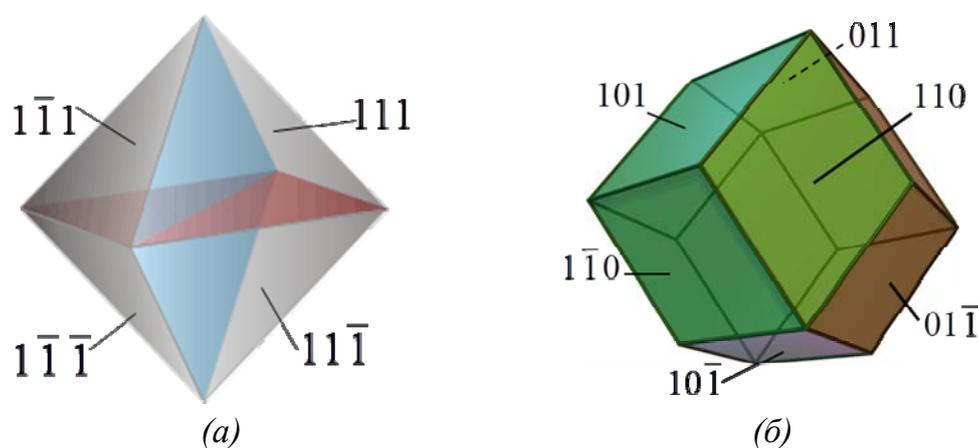


Рис. 2.2. Плоскости октаэдра (а) и ромбического додекаэдра (б)

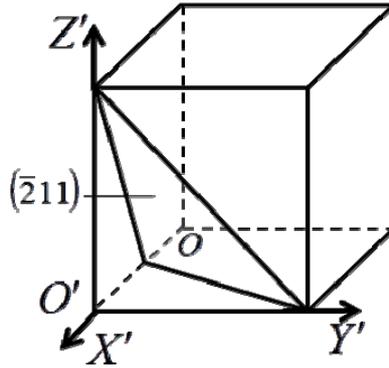


Рис. 2.3. Плоскость (211)

Иногда индексы плоскости записывают в фигурных скобках $\{hkl\}$. Эта запись означает символ совокупности идентичных плоскостей. Такие плоскости проходят через одинаковые узлы в пространственной решетке, симметрично расположены в пространстве и характеризуются одинаковым межплоскостным расстоянием d . Плоскости октаэдра в кубической сингонии принадлежат к одной совокупности $\{111\}$, они представляют грани октаэдра и имеют следующие индексы: $\{111\} \rightarrow (111), (\bar{1}11), (1\bar{1}1), (11\bar{1}), (\bar{1}\bar{1}1), (\bar{1}1\bar{1}), (1\bar{1}\bar{1}), (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. Символы всех плоскостей совокупности находят путем перестановки местами и изменения знаков отдельных индексов. Для плоскостей ромбического додекаэдра обозначение совокупности: $\{110\} \rightarrow (110), (\bar{1}10), (1\bar{1}0), (\bar{1}\bar{1}0), (101), (\bar{1}01), (10\bar{1}), (\bar{1}0\bar{1}), (011), (0\bar{1}1), (01\bar{1}), (0\bar{1}\bar{1})$.

2.2. Особенности индцирования в гексагональной сингонии

В гексагональной сингонии индцирование плоскостей имеет некоторые особенности. Рассмотрим боковые плоскости шестигранной призмы (рис. 2.4). Они принадлежат одной совокупности идентичных плоскостей. Однако по индексам отдельных плоскостей невидно, что это идентичные плоскости. Например, передняя грань имеет индексы (100), боковая левая (110) и т. д. В связи с этим для гексагональной сингонии рассматривается система координат из четырех осей: вертикальной z и трех горизонтальных x, y, t , параллельных ребрам оснований и составляющих друг с другом угол 120° (рис. 2.5).

Любая плоскость характеризуется четырьмя индексами $(hkil)$, где третий индекс l соответствует оси t . Индекс i не является независимым, $i = -(h+k)$, он определяется значениями h и k . Индексом i часто пренебрегают и ставят на третьем месте в символе плоскости точку: $(hk.l)$.

В новой системе координат индексы рассматриваемых боковых граней шестигранной призмы будут, соответственно, $(10\bar{1}0)$ и $(1\bar{1}00)$. Индексы указывают, что плоскости принадлежат к одной совокупности,

и их индексы можно получить перестановкой и переменой знака первых трех индексов. Все они параллельны оси z . $\{1100\} \rightarrow (\bar{1}100), (1\bar{1}00), (10\bar{1}0), (\bar{1}010), (01\bar{1}0), (0\bar{1}10)$.

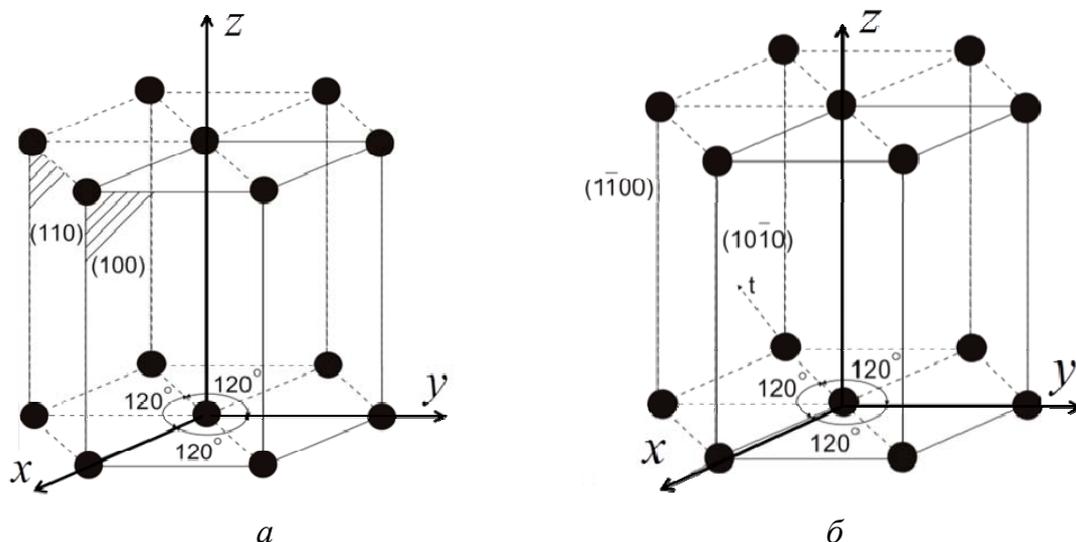


Рис. 2.4. Некоторые плоскости гексагональной решетки (а) и система координат в гексагональной сингонии (б)

2.3. Кристаллографические индексы узла

Кристаллографические индексы узла – это его координаты, взятые в долях осевых единиц и записанные в сдвоенных квадратных скобках. При этом координата, соответствующая оси x , обозначается в общем виде буквой u , для оси y – v , для оси z – w . Символ узла имеет вид $[[uvw]]$. Символы некоторых узлов в элементарной ячейке показаны на рис. 2.5.

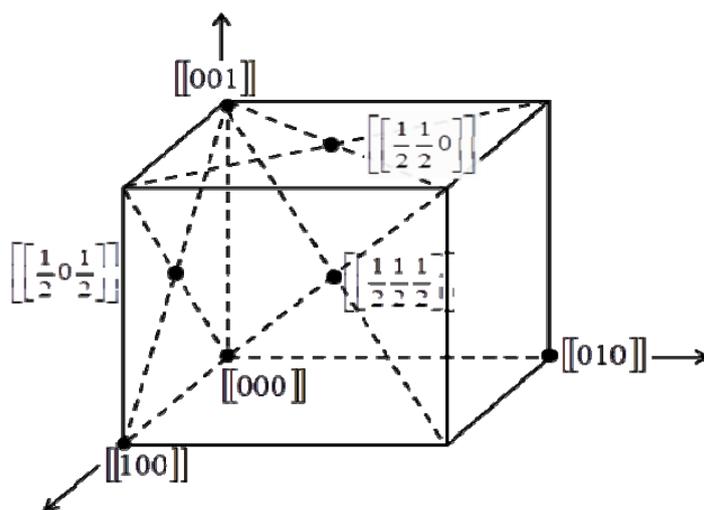


Рис. 2.5. Некоторые узлы в элементарной ячейке

быть им прямо пропорциональны. Например, если проводится направление с индексами $[12\bar{2}]$, то необязательно строить узел с индексами $[[12\bar{2}]]$. Такой узел находится за пределами элементарной ячейки, поэтому можно взять в качестве характерного узла следующий: $[[\frac{1}{2}11]]$ (рис. 2.6).

2. Из начала координат в характерный узел $[[UVW]]$ провести прямую – это и есть искомое направление $[UVW]$.

В кристаллографии рассматривается представление о совокупности идентичных направлений. Это направления, которые проходят через аналогичные узлы, характеризуются одинаковой плотностью расположения частиц и симметрично расположены в пространстве. Совокупность идентичных направлений обозначают индексами одного из направлений и заключают в ломаные скобки. Например, совокупность ребер куба может обозначаться $\langle 100 \rangle$, она содержит шесть направлений $\langle 100 \rangle \rightarrow [100], [010], [001], [\bar{1}00], [0\bar{1}0], [00\bar{1}]$.

2.5. Условия типовых задач для решения на семинаре

1. Найти индексы плоскости, которая отсекает на координатных осях следующие отрезки:

$$\text{а) } 1; 2; 3; \quad \text{б) } 1; \infty; 2; \quad \text{в) } \frac{1}{3}; \infty; -\frac{1}{6}; \quad \text{г) } -\frac{1}{2}; \frac{1}{4}; \frac{3}{4}.$$

2. Показать в ячейке кубической сингонии расположение плоскостей куба, октаэдра, ромбического додекаэдра и записать их индексы.

3. Показать в ячейке кубической сингонии расположение следующих плоскостей:

$$\text{а) } (1\bar{1}0); \quad \text{б) } (11\bar{1}); \quad \text{в) } (211); \quad \text{г) } (021).$$

4. Показать в ячейке гексагональной системы расположение следующих плоскостей:

$$\text{а) } (0001); \quad \text{б) } (10.0); \quad \text{в) } (11\bar{2}0); \quad \text{г) } (1\bar{1}.1).$$

5. Определить индексы следующих направлений в кубической решетке: *ребер; диагоналей граней; пространственных диагоналей.*

6. Показать в ячейке кубической системы расположение следующих направлений:

$$\text{а) } [112]; \quad \text{б) } [231]; \quad \text{в) } [114]; \quad \text{г) } (0\bar{1}1).$$

2.6. Задание для самостоятельной работы

1. Найти индексы плоскости, отсекающей по координатным осям заданные отрезки. Построить положение плоскости в кубической ячейке.

2. Построить плоскость с заданными индексами в кубической ячейке.

3. Построить направление с заданными индексами в кубической ячейке.

4. Построить плоскость с заданными индексами в ячейке гексагональной сингонии.

Таблица 2.2

Варианты условий задач для самостоятельной работы

Номер варианта	Номер задачи			
	1	2	3	4
1	$-1/2; \infty; 1/2$	$(11\bar{2})$	$[112]$	$(11\bar{2}0)$
2	$-1/2; 3/4; 3/4$	$(2\bar{1}0)$	$[\bar{1}12]$	$(\bar{1}\bar{1}00)$
3	$1/4; \infty; 1/2$	$(21\bar{1})$	$[\bar{1}\bar{1}2]$	$(10\bar{1}0)$
4	$1/2; -3/4; \infty$	$(\bar{1}\bar{2}1)$	$[11\bar{2}]$	$(\bar{1}010)$
5	$\infty; 1/3; -1/2$	$(3\bar{1}\bar{1})$	$[\bar{1}\bar{1}2]$	$(\bar{1}\bar{1}00)$
6	$3/4; -1/2; \infty$	$(\bar{2}11)$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$	$(01\bar{1}0)$
7	$3/4; 2/3; -2/3$	(012)	$[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$	$(0\bar{1}\bar{1}0)$
8	$\infty; 1/3; 1/6$	$(\bar{1}22)$	$[211]$	$(\bar{1}\bar{1}20)$
9	$-1/3; 1/2; \infty$	$(1\bar{1}2)$	$[\bar{2}11]$	$(\bar{1}\bar{2}10)$
10	$3/4; -1/2; 3/4$	$(2\bar{1}\bar{1})$	$[\bar{2}\bar{1}\bar{1}]$	$(\bar{1}\bar{2}\bar{1}0)$
11	$\infty; 1/4; 3/4$	$(\bar{1}21)$	$[21\bar{1}]$	$(2\bar{1}\bar{1}0)$
12	$-1/4; 3/4; \infty$	$(12\bar{1})$	$[\bar{2}\bar{1}\bar{1}]$	$(\bar{2}110)$
13	$-3/4; \infty; -1/4$	(113)	$[\bar{2}\bar{1}\bar{1}]$	$(1\bar{1}\bar{0}1)$
14	$1/2; -3/4; 1/2$	(210)	$[\bar{2}\bar{1}\bar{1}]$	$(10\bar{1}\bar{1})$
15	$3/4; -3/4; 1/2$	$(\bar{2}10)$	$[121]$	$(01\bar{1}\bar{1})$
16	$1/4; 1/4; 3/4$	(021)	$[\bar{1}21]$	$(\bar{1}\bar{1}01)$
17	$1/4; 3/4; 1/4$	$(02\bar{1})$	$[\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$	$(\bar{1}011)$
18	$-3/4; 1/4; 1/2$	$(0\bar{1}2)$	$[12\bar{1}]$	$(0\bar{1}\bar{1}1)$
19	$-3/4; \infty; 3/4$	$(\bar{1}12)$	$[\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$	(0001)
20	$-1/4; \infty; 1/2$	$(\bar{3}11)$	$[\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$	$(1\bar{1}\bar{0}2)$
21	$\infty; -1/2; 3/4$	$(31\bar{1})$	$[\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$	$(10\bar{1}\bar{2})$
22	$-1/3; 2/3; \infty$	$(1\bar{1}\bar{3})$	$[\bar{2}\bar{1}\bar{2}]$	$(01\bar{1}\bar{2})$
23	$1/4; -3/4; 3/4$	$(01\bar{2})$	$[21\bar{2}]$	$(\bar{1}\bar{1}02)$
24	$3/4; -1/2; 1/2$	(310)	$[\bar{2}\bar{1}\bar{2}]$	$(\bar{1}012)$
25	$3/4; -3/4; -1/2$	(131)	$[\bar{2}\bar{1}\bar{2}]$	$(0\bar{1}\bar{1}2)$

Контрольные вопросы

1. Кристаллографические индексы плоскости, узла, направления.
2. Порядок нахождения кристаллографических индексов.
3. Особенности индицирования в гексагональной сингонии.

ТЕМА 3

ЛИНЕЙНЫЕ И УГЛОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В ПРОСТРАНСТВЕННОЙ РЕШЕТКЕ [1, 4–7]

3.1. Краткие теоретические сведения и основные расчетные формулы

При решении ряда задач в кристаллографии, рентгеноструктурном анализе и других науках приходится вычислять межплоскостные расстояния, узлы между отдельными плоскостями, кристаллографическими направлениями, углы между прямой и плоскостью и т. п. В данной теме рассматриваются приемы определения подобных величин.

Молярный объем кристалла рассчитывается по формуле

$$V_{\mu} = \frac{\mu}{\rho}, \quad (3.1.)$$

где μ – молярная масса вещества, ρ – плотность кристалла.

Очевидно, что, если a – параметр кубической решетки кристалла, то объем ее элементарной ячейки $V = a^3$.

Число Z_{μ} элементарных ячеек в одном моле кристалла

$$Z_{\mu} = \frac{V_{\mu}}{V} = \frac{kN_A}{n}, \quad (3.2.)$$

где k – число одинаковых атомов в химической формуле соединения, N_A – число Авогадро, n – число одинаковых атомов, приходящихся на элементарную ячейку.

Число Z элементарных ячеек в единице объема кристалла

$$Z = \frac{Z_{\mu}}{V_{\mu}} = \frac{\rho k N_A}{n \mu}, \quad (3.3.)$$

Тогда параметр a кубической решетки можно рассчитать по формуле

$$a = \sqrt[3]{\frac{n \mu}{\rho k N_A}}, \quad (3.4.)$$

Любое семейство параллельных плоскостей имеет определенные кристаллографические индексы (hkl) и характеризуется межплоскостным расстоянием d . Под *межплоскостным расстоянием* понимают

кратчайшее расстояние между двумя соседними параллельными плоскостями данного семейства параллельных плоскостей. Между индексами (hkl) семейства параллельных плоскостей, его межплоскостным расстоянием и периодами решетки существует математическая связь. Формула, показывающая зависимость между этими величинами, получила название **квадратичной формы**. Вид квадратичной формы зависит от типа сингонии. Для ортогональных сингоний (осевые углы прямые) квадратичные формы имеют следующий вид:

$$\text{кубическая сингония} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad (3.5)$$

$$\text{тетрагональная сингония} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (3.6)$$

$$\text{ромбическая сингония} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (3.7)$$

Из формул видно, что чем больше индексы плоскости, тем меньше межплоскостное расстояние для данного семейства плоскостей. Межплоскостное расстояние является важнейшим признаком кристаллографически идентичных плоскостей. Пользуясь выражением квадратичной формы, можно проверить, принадлежит ли некоторая плоскость к данной совокупности идентичных плоскостей, так как у всех плоскостей, принадлежащих к одной совокупности, должно быть одинаковое межплоскостное расстояние. Например, в кубической сингонии плоскость с индексами (310) будет принадлежать к совокупности $\{103\}$, так как для всех плоскостей этой совокупности межплоскостное расстояние одинаково:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{10}{a^2}; \quad d = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

В тетрагональной сингонии рассматриваемая *плоскость* не будет принадлежать к совокупности $\{103\}$, поскольку для плоскостей совокупности $\{103\}$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{9}{c^2},$$

а для плоскости (310)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{10}{a^2}.$$

Количество кристаллографически идентичных плоскостей равно числу возможных перестановок местами и знаками индексов, входящих в данную совокупность, без изменения величины межплоскостного рас-

стояния. Кристаллографически идентичные плоскости симметрично расположены в пространстве.

В качестве примера рассмотрим двенадцать плоскостей ромбического додекаэдра в кубической решетке: $\{110\} \rightarrow (110), (101), (011), (\bar{1}10), (1\bar{1}0), (\bar{1}\bar{1}0), (\bar{1}01), (10\bar{1}), (\bar{1}0\bar{1}), (0\bar{1}1), (01\bar{1}), (0\bar{1}\bar{1})$. Все эти плоскости симметрично расположены в пространстве, образуя грани многогранника на рис. 2.2,б, характеризуются одинаковым межплоскостным расстоянием $d = \frac{a}{\sqrt{2}}$ и кристаллографически идентичны, входят в одну

совокупность. В случае нететрагональной сингонии они разбиваются на две совокупности с разным межплоскостным расстоянием. Для совокупности $\{110\}$ межплоскостное расстояние $d = \frac{a}{\sqrt{2}}$, в нее входят четыре плоскости $(110), (\bar{1}10), (1\bar{1}0), (\bar{1}\bar{1}0)$. Вторая совокупность $\{110\}$ объединяет восемь плоскостей $(101), (011), (\bar{1}01), (10\bar{1}), (\bar{1}0\bar{1}), (0\bar{1}1), (01\bar{1}), (0\bar{1}\bar{1})$, для нее межплоскостное расстояние имеет другое значение:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2}.$$

Количество плоскостей в совокупности принято обозначать буквой P . В кубической сингонии $P_{\{110\}} = 12$. В тетрагональной сингонии $P_{\{110\}} = 4$ и $P_{\{101\}} = 8$.

В ромбической сингонии, где $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{c^2} + \frac{l^2}{c^2}$, данная совокупность $\{110\}$ разобьется уже на три:

1) совокупность $\{110\}$; для нее квадратичная форма имеет вид:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2};$$

$$\{110\} \rightarrow (110), (1\bar{1}0), (\bar{1}10), (\bar{1}\bar{1}0); P=4;$$

2) совокупность $\{101\}$; для нее квадратичная форма $\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2}$;

$$\{101\} \rightarrow (101), (\bar{1}01), (10\bar{1}), (\bar{1}0\bar{1}); P=4;$$

3) совокупность $\{011\}$; для нее $\frac{1}{d^2} = \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}$;

$$\{011\} \rightarrow (011), (0\bar{1}1), (01\bar{1}), (0\bar{1}\bar{1}); P=4.$$

Наибольшее значение P имеет в кубической сингонии и составляет 48 – для случая, когда все индексы hkl разные числа и не равны нулю.

3.2. Определение угла между направлениями, плоскостями, плоскостью и прямой

Исходя из кристаллографических индексов, можно вычислить углы между направлениями в пространственной решетке, между плоскостями, между направлением и плоскостью, не прибегая к графическим построениям. Наиболее простой вид имеют формулы в случае кубической сингонии.

Угол φ между двумя прямыми $[m_1n_1p_1]$ и $[m_2n_2p_2]$ в кубической решетке выражается формулой

$$\cos \varphi = \frac{m_1m_2 + n_1n_2 + p_1p_2}{\sqrt{m_1^2 + n_1^2 + p_1^2} \sqrt{m_2^2 + n_2^2 + p_2^2}}, \quad (3.8)$$

Если направления взаимно перпендикулярны ($\varphi = 90^\circ$), то

$$m_1m_2 + n_1n_2 + p_1p_2 = 0. \quad (3.9)$$

Это уравнение представляет условие перпендикулярности двух направлений в кубической решетке.

Угол ψ между плоскостями с индексами $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$ в кубической сингонии вычисляется по аналогичной формуле:

$$\cos \psi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}, \quad (3.10)$$

Условие перпендикулярности двух плоскостей в кубической сингонии:

$$h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2 = 0, \quad (3.11)$$

Угол β (рис. 3.1) между прямой $[uvw]$ и плоскостью (hkl) в кубической сингонии вычисляется по формуле:

$$\cos \beta = \frac{hu + kv + lw}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (3.12)$$

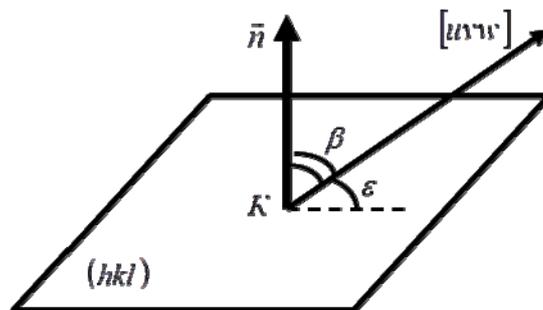


Рис. 3.1. К вычислению угла между направлением и плоскостью

Если прямая и плоскость перпендикулярны: ($\varepsilon = 90^\circ$, $\beta = 0$), то

$$\frac{uh + vk + wl}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = 1$$

и уравнение (3.12) превращается в тождество. Числитель и знаменатель тождественны при условии

$$u = h, v = k, w = l. \quad (3.13)$$

Соотношение (3.13) рассматривается как условие перпендикулярности прямой к плоскости: индексы взаимоперпендикулярных направления и плоскости в кубической сингонии одинаковы.

Если прямая и плоскость параллельны ($\varepsilon = 0$, $\beta = 90^\circ$), то

$$uh + vk + wl = 0. \quad (3.14)$$

Пример 1: Определить параметр a и расстояние d между ближайшими атомами кристалла кальция (решетка кубическая гранецентрированная). Плотность ρ кальция равна $1,55 \cdot 10^3$ кг/м³.

Решение: Объем элементарной ячейки кристалла кубической решетки равен $V = a^3$ или отношению молярного объема к числу элементарных ячеек в одном моле $V = V_\mu / Z_\mu$. Приравняв правые части этих формул, получим:

$$a^3 = \frac{V_\mu}{Z_\mu}. \quad (3.15)$$

Молярный объем $V_\mu = \mu / \rho$, где ρ – плотность кальция, μ – его молярная масса. Число элементарных ячеек в моле $Z_\mu = Na/n$, где n – число атомов, приходящихся на одну ячейку. Подставив в формулу (3.15) выражения V_μ и Z_μ получим:

$$a = \sqrt[3]{\frac{n\mu}{\rho N_A}}. \quad (3.16)$$

Подставим в полученную формулу значения величин μ , ρ и N_A и, учитывая, что $n = 4$, произведем вычисления:

$$a = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 40 \cdot 10^{-3}}{1,55 \cdot 10^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}} = 0,56 \text{ нм}.$$

Расстояние d между ближайшими соседними атомами в ГЦК-решетке равно:

$$d = a \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,39 \text{ нм}.$$

Ответ: $a = 0,56$ нм, $d = 0,39$ нм.

3.3. Понятие о кристаллографической зоне и условии зональности

Под кристаллографической зоной понимают серию плоскостей, параллельных какому-то направлению $[uvw]$ в решетке, а само направление называют осью зоны. На рис. 3.2 показано несколько плоскостей, принадлежащих к одной зоне, осью которой является направление $[001]$.

Условие параллельности прямой и плоскости (3.14) применительно к зоне плоскостей характеризует принадлежность какой-либо плоскости с индексами (hkl) к зоне с осью зоны $[uvw]$. Для того, чтобы проверить, принадлежит ли какая-то плоскость к рассматриваемой зоне плоскостей, нужно индексы этой плоскости подставить в уравнение (3.14) и убедиться в том, что ее индексы удовлетворяют этому уравнению. Поэтому уравнение (3.14) применительно к зоне плоскостей получило название *условия зональности*.

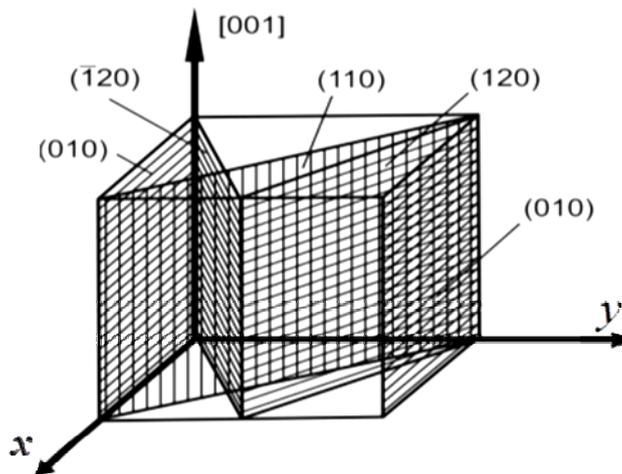


Рис. 3.2. Зона $[001]$

Пример 2: Проверить, что плоскость (120) принадлежит к зоне $[001]$, представленной на рис. 3.2.

Проверку можно провести, не прибегая к построению положения плоскости в ячейке. С этой целью индексы плоскости подставляем в уравнение (3.14):

$$1 \cdot 0 + 2 \cdot 0 + 0 \cdot 1 = 0.$$

Индексы плоскости удовлетворяют условию зональности, значит, данная плоскость принадлежит рассматриваемой зоне. Используя условие зональности, можно определять индексы направления $[uvw]$, по которому пересекаются две плоскости в решетке. Если направление считать осью зоны, к которой принадлежат рассматриваемые плоскости

$(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$, записав условие зональности применительно к каждой плоскости, мы получим систему двух уравнений с тремя неизвестными величинами u, v, w :

$$\begin{cases} uh_1 + vk_1 + wl_1 = 0, \\ uh_2 + vk_2 + wl_2 = 0. \end{cases} \quad (3.17)$$

Такая система уравнений решается с помощью определителя II порядка с точностью до постоянного множителя (который можно не писать, поскольку u, v, w – наименьшие целые числа). Составляем таблицу коэффициентов из значений $h_1k_1l_1$ и $h_2k_2l_2$:

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \end{vmatrix}$$

Вычеркивая поочередно, первый, второй, третий столбец, находим u, v, w :

$$\begin{aligned} u &= \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} = k_1l_2 - k_2l_1; \\ v &= \begin{vmatrix} h_1 & l_1 \\ h_2 & l_2 \end{vmatrix} = -(h_1l_2 - h_2l_1); \\ w &= \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix} = h_1k_2 - h_2k_1. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Аналогично решается задача о нахождении индексов плоскости, если известны индексы любых двух направлений, принадлежащих этой плоскости.

Пример 3: Найти индексы плоскости в кубической сингонии, в которой находятся направления $[1\bar{1}0]$ и $[\bar{1}12]$.

Решение: Составляем таблицу коэффициентов:

$$\begin{vmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 1 & 2 \end{vmatrix}$$

и находим (hkl) :

$$\begin{aligned} h &= \begin{vmatrix} \bar{1} & 0 \\ 1 & 2 \end{vmatrix} = -2; & k &= -\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ \bar{1} & 2 \end{vmatrix} = -2; & l &= \begin{vmatrix} 1 & \bar{1} \\ \bar{1} & 1 \end{vmatrix} = 0. \\ h:k:l &= -2 : -2 : 0 = 1 : 1 : 0. \end{aligned}$$

Индексы плоскости (110) . Расположение плоскости и направлений показаны на рис. 3.3.

3.4. Условия типовых задач для решения на семинаре

1. Записать индексы всех плоскостей, входящих в совокупность $\{110\}$ в кубической сингонии, найти их число. Определить, на сколько совокупностей разобьется данная совокупность в случае тетрагональной и ромбической сингонии. Записать индексы плоскостей, входящих в каждую совокупность, и найти число плоскостей в каждой совокупности.

2. Найти угол между плоскостями совокупности $\{110\}$ в кубической сингонии.

3. Показать, что в кубической сингонии плоскость (110) принадлежат к зоне с осью зоны $[001]$. Проверку провести расчетом и построением.

4. Показать, что в кубической сингонии плоскости $(1\bar{1}1)$, (001) , $(1\bar{1}0)$, $(1\bar{1}2)$ образуют зону. Найти индексы оси зоны. Решение провести расчетным путем, проверить правильность расчета построением.

5. Найти в кубической сингонии индексы направления, по которому пересекаются плоскости (310) и $(\bar{1}10)$ [или (211) и (011)]. Проверить расчет построением плоскостей и направления.

6. Найти в кубической сингонии индексы плоскости, которой принадлежат следующие направления: $[1\bar{2}0]$ и $[10\bar{2}]$ (или $[1\bar{3}\bar{3}]$ и $[1\bar{3}3]$).

Проверить расчет построением направлений и плоскости.

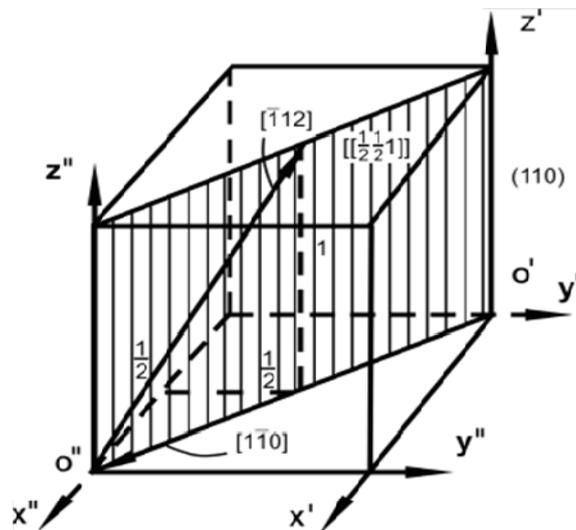


Рис. 3.3. Направления $[110]$ и $[112]$, лежащие в плоскости (110)

3.5. Задания для самостоятельной работы

1. Записать индексы всех плоскостей в заданной совокупности $\{ \dots \}$ для кубической сингонии, найти их число. Определить, на сколько совокупностей разобьется данная совокупность в случае \dots – сингонии; найти индексы плоскостей, входящих в каждую совокупность, и их число.

2. Найти индексы линии пересечения плоскостей (. . .) и (. . .) кубической сингонии. Проверить расчет построением плоскостей и направления в ячейке кубической сингонии.

3. Найти индексы плоскости, в которой лежат направления и [. . .] (кубическая сингония). Проверить расчет построением направлений и плоскости в ячейке кубической сингонии.

Таблица 3.1

Варианты задач для самостоятельной работы

Номер варианта	Номер задачи		
	1	2	3
1	2	3	4
1	{210} тетрагональная	(110) и (1 $\bar{1}$ 0)	[110] и [221]
2	{210} ромбическая	(110) и (210)	[110] и [331]
3	{211} тетрагональная	(110) и (120)	[110] и [332]
4	{211} ромбическая	(110) и (2 $\bar{1}$ 0)	[111] и [221]
5	{310} тетрагональная	(110) и (1 $\bar{2}$ 0)	[$\bar{1}$ 10] и [11 $\bar{2}$]
6	{310} ромбическая	(10 $\bar{1}$) и (101)	[$\bar{1}$ 11] и [1 $\bar{1}$ 2]
7	{311} тетрагональная	(101) и ($\bar{1}$ 02)	[1 $\bar{1}$ 0] и [2 $\bar{2}$ 1]
8	{311} ромбическая	(101) и (10 $\bar{2}$)	[1 $\bar{1}$ 0] и [1 $\bar{1}$ 2]
9	{221} тетрагональная	(10 $\bar{1}$) и (102)	[$\bar{1}$ 10] и [$\bar{2}$ 11]
10	{221} ромбическая	(10 $\bar{1}$) и ($\bar{1}$ 02)	[$\bar{1}$ 10] и [1 $\bar{2}$ 1]
11	{321} тетрагональная	(011) и (0 $\bar{1}$ 1)	[$\bar{1}$ 01] и [$\bar{2}$ 11]
12	{321} ромбическая	(011) и (0 $\bar{1}$ 2)	[1 $\bar{1}$ 0] и [1 $\bar{1}$ 2]
13	{320} тетрагональная	(011) и (01 $\bar{2}$)	[110] и [021]
14	{320} ромбическая	(0 $\bar{1}$ 1) и (012)	[$\bar{1}$ 10] и [2 $\bar{3}$ 1]
15	{322} тетрагональная	(0 $\bar{1}$ 1) и (01 $\bar{2}$)	[1 $\bar{1}$ 0] и [$\bar{1}$ 12]
16	{322} ромбическая	(1 $\bar{1}$ 0) и (2 $\bar{1}$ 0)	[110] и [20 $\bar{1}$]
17	{331} тетрагональная	(1 $\bar{1}$ 0) и (210)	[1 $\bar{2}$ 1] и [11 $\bar{1}$]
18	{331} ромбическая	(1 $\bar{1}$ 0) и (120)	[101] и [112]
19	{332} тетрагональная	(1 $\bar{1}$ 0) и ($\bar{1}$ 20)	[111] и [331]
20	{332} ромбическая	(0 $\bar{1}$ 1) и (021)	[011] и [112]
21	{410} тетрагональная	(0 $\bar{1}$ 1) и (02 $\bar{1}$)	[$\bar{1}$ 01] и [11 $\bar{2}$]
22	{410} ромбическая	(10 $\bar{1}$) и ($\bar{2}$ 0 $\bar{1}$)	[10 $\bar{1}$] и [1 $\bar{2}$ 1]
23	{411} тетрагональная	(10 $\bar{1}$) и (201)	[1 $\bar{1}$ 1] и [2 $\bar{2}$ 1]
24	{411} ромбическая	(10 $\bar{1}$) и ($\bar{1}$ 02)	[10 $\bar{1}$] и [21 $\bar{3}$]
25	{421} тетрагональная	(10 $\bar{1}$) и (102)	[$\bar{1}$ 01] и [12 $\bar{3}$]

Контрольные вопросы и задачи

1. Понятие о межплоскостном расстоянии и квадратичной форме.
2. Квадратичная форма для разных сингоний.
3. Понятие о совокупности идентичных плоскостей.
4. Как найти индексы всех плоскостей, принадлежащих к одной совокупности?
5. Определение угла между направлениями, между плоскостями, между направлением и плоскостью.
6. Условие перпендикулярности двух направлений, двух плоскостей в кубической сингонии.
7. Условие перпендикулярности направления и плоскости в кубической сингонии.
8. Условие параллельности направления и плоскости в кубической сингонии.
9. Понятие о кристаллографической зоне, оси зоны, условия зональности.
10. Сколько атомов приходится на одну элементарную ячейку: 1) примитивной кубической решетки; 2) объемно-центрированной кубической решетки; 3) гранецентрированной кубической решетки; 4) базоцентрированной кубической решетки.
Ответ: 1; 2; 4; 2.
11. Определить число элементарных ячеек в кристалле объемом $V = 1 \text{ м}^3$: хлористого цезия (ОЦК-решетка); меди (ГЦК-решетка).
Ответ: $1.4 \cdot 10^{28}$; $2.1 \cdot 10^{28}$.
12. Найти плотность ρ кристалла стронция, если известно, что решетка гранецентрированная кубическая, а расстояние d между ближайшими соседними атомами равно 0,43 нм.
Ответ: 2600 кг/м^3 .
13. Определить относительную атомную массу A кристалла, если известно, что расстояние d между ближайшими соседними атомами равно 0,304 нм. Решетка объемно-центрированная, кубическая. Плотность ρ кристалла равна 534 кг/м^3 .
Ответ: 6,95.
14. Найти постоянную a решетки и расстояние d между ближайшими соседними атомами кристалла: 1) алюминия (ГЦК-решетка); 2) вольфрама (ОЦК-решетка).
Ответ: для Al – 0,404 нм и 0,286 нм; для W – 0,316 нм и 0,274 нм.
15. Написать индексы Миллера для плоскостей, содержащих узлы с кристаллографическими индексами $[[100]]$, $[[010]]$, $[[001]]$.
Ответ: (111).

16. Система плоскостей примитивной кубической решетки задана индексами (111). Определить расстояние d между соседними плоскостями, если параметр a решетки равен 0,3 нм.
Ответ: 0,173 нм.
17. Определить параметр a примитивной кубической решетки, если межплоскостное расстояние d для системы плоскостей, заданных индексами Миллера (111) при рентгеноструктурном измерении, оказалось равным 0,12 нм.
Ответ: 0,36 нм.
18. Определить в кубической решетке угол φ между прямой [111] и плоскостью (111).
Ответ: $\varphi = 0^\circ$.
19. Плоскость в кубической решетке задана индексами Миллера (110), направление прямой – индексами [111]. Определить угол φ между этой прямой и плоскостью.
Ответ: $\varphi = \pi/4$.

ТЕМА 4

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЕКЦИИ [1–7]

4.1. Основные понятия и определения

Для решения различных задач кристаллографии и рентгеноструктурного анализа, таких, как определение взаимной ориентации плоскостей и направлений, нахождение углов между ними, изображение симметрии, анализ текстуры, используют кристаллографические проекции. Кристаллографические проекции представляют собой особое графическое изображение кристаллов. Они дают представление об угловых соотношениях в кристалле, позволяют производить количественные расчеты этих соотношений проще, чем с помощью формул.

Метод кристаллографических проекций основан на одной из характерных особенностей кристаллов – законе постоянства углов, заключающемся в том, что углы между определенными гранями и ребрами кристалла всегда постоянны. Так, когда кристалл растет, меняются размеры граней, их форма, но углы остаются неизменными. Поэтому в кристалле можно перенести все ребра к грани параллельно самим себе в одну точку пространства; угловые соотношения при этом сохраняются. Такая совокупность плоскостей и направлений, параллельных плоскостям и направлениям в кристалле и проходящих через одну точку, получила название кристаллического комплекса, а сама точка называется центром комплекса. При построении кристаллографических проекций кристалл всегда заменяют кристаллическим комплексом. Однако чаще рассматривают не кристаллический комплекс, а полярный (обратный). Полярный комплекс получают из кристаллического (прямого) путем замены плоскостей нормалью к ним, а направлений – перпендикулярными к ним плоскостями. На рис. 4.1 показано расположение шести плоскостей куба (*a*), кристаллический комплекс для этих плоскостей – три плоскости, параллельные граням куба и проходящие через точку *O* (*b*), полярный комплекс – совокупность нормалей к этим плоскостям (*в*).

Существует несколько видов кристаллографических проекций, наиболее распространенными среди них являются стереографическая и тесно связанная с ней гномостереографическая проекции (от греческого слова «гномон» – нормаль). Стереографическая и гномостереографическая проекции строятся по общим законам, только в первом случае кристаллический многогранник заменяют кристаллическим (прямым) комплексом, а во втором – полярным (обратным).

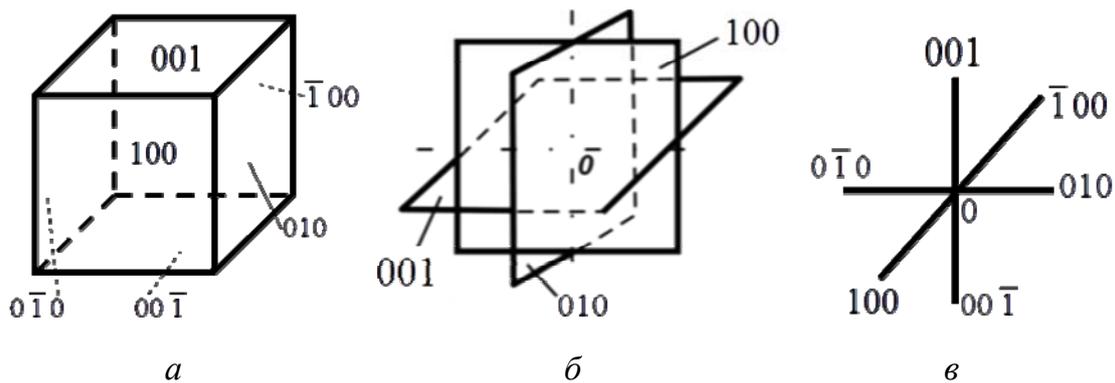


Рис. 4.1. Куб (а), его кристаллический (б) и полярный комплекс (в)

Построение стереографической (гномостереографической) проекции производится в два этапа. Сначала строится сферическая проекция (проекция комплекса на поверхности сферы), а потом сферическая проекция переносится на плоскость.

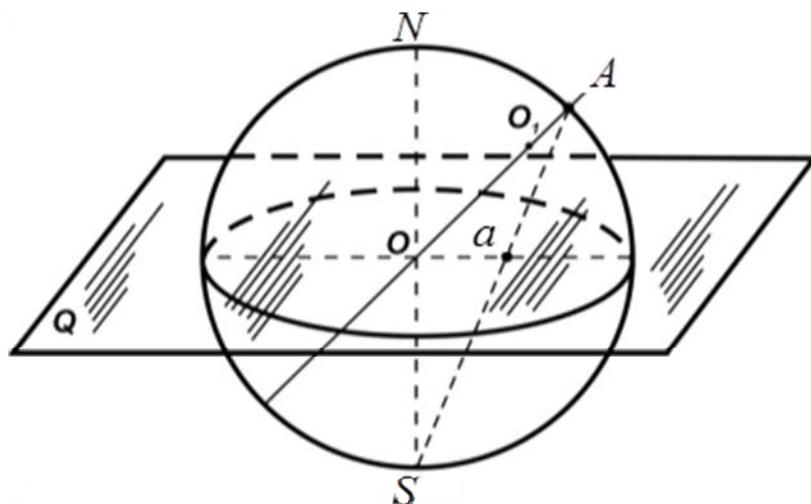


Рис. 4.2. Построение стереографической проекции направления

На рис. 4.2 показано построение стереографической проекции направления. Через центр кристаллического комплекса O проведена сфера произвольного радиуса, на которой строится сферическая проекция. Сферическая проекция какого-то направления Oa_1 будет расположена в точке A на сфере проекций. Для построения стереографической проекции проводится горизонтальная плоскость Q , проходящая через точку O . Часть этой плоскости, находящаяся внутри сферы, проекций, называется основным кругом проекций; стереографическая проекция изображается на основном круге проекций. Чтобы получить стереографическую проекцию направления, его сферическую проекцию соединяют прямой линией с противоположащим полюсом сферы. Для направления

Oa_1 точку A соединяют с южным полюсом S . Точка пересечения луча AS с основным кругом проекции (точка a) и есть стереографическая проекция направления Oa_1 .

Таким образом, стереографическая проекция направления изображается точкой на основном круге проекций. Точка отмечается на чертеже кружком, если сферическая проекция направления лежит на верхней полусфере, как в рассматриваемом случае с направлением Oa_1 , или крестиком, если сферическая проекция расположена на нижней полусфере – соединять эту точку нужно с северным полюсом N . Очевидно, вертикальное направление проектируется в центр круга проекций, горизонтальное, – в точку на окружности основного круга проекций. Точкой на плоскости проекций изображается и гномостереографическая проекция плоскости. В этом случае кристалл заменяется полярным комплексом, где каждая плоскость представлена нормалью, сферическая поверхность этой нормали – точка на сфере, соединяя которую с противоположающим полюсом, мы и получим точку на плоскости проекции.

Построение стереографической проекции плоскости производится по тем же законам, что и направления. Плоскость кристаллического комплекса, проходящую через его центр, точку O продолжают до пересечения со сферой проекций и получают сферическую проекцию плоскости – окружность. Далее переносят сферическую проекцию на основной круг проекции, для чего каждую точку окружности на сфере последовательно соединяют прямой линией с соответствующим полюсом – северным или южным. Геометрическое место точек пересечения этих прямых с плоскостью проекций и есть стереографическая проекция плоскости (рис. 4.3).

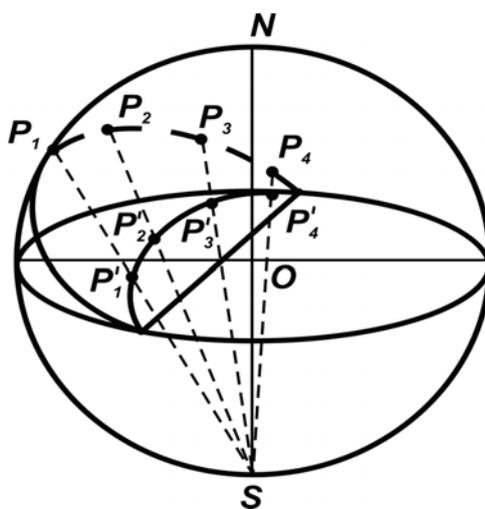


Рис. 4.3. Построение стереографической проекции плоскости

Очевидно, что стереографическая проекция горизонтальной плоскости совпадает с окружностью основного круга проекций, а вертикальной плоскости – изображается прямыми линиями, диаметрами основного круга проекций. Для наклонной плоскости получаются кривые линии, дуги окружности. Они пересекают окружность основного круга в диаметрально противоположных точках и получили название дуги большого круга.

Дуга большого круга изображается сплошной линией, если сферическая проекция плоскости находится в верхней полусфере, и пунктиром, если сферическая проекция расположена в нижней полусфере (рис. 4.4). В гномостереографической проекции дуга большого круга представляет собой проекцию направлений.

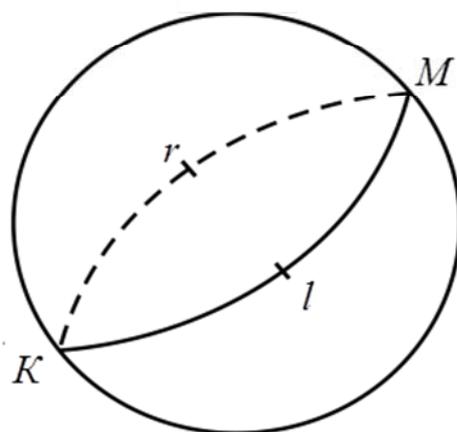


Рис. 4.4. Стереографическая проекция наклонной плоскости

Стереографические проекции применяются главным образом для изображения элементов симметрии кристалла. При определении взаимного расположения плоскостей удобнее гномостереографические проекции. Зону плоскостей представляют обычно в гномостереографической проекции. Здесь плоскости, принадлежащие одной зоне, изображаются точками, расположенными на одной дуге большого круга, а сама дуга большого круга – это гномостереографическая проекция оси зоны.

Гномостереографическую проекцию плоскости – точку на основном круге проекции – называют еще полюсом плоскости, а гномостереографическую проекцию плоскостей кристалла – полюсной фигурой. Полюсные фигуры применяются в рентгеноструктурном анализе при определении ориентации монокристаллов и расшифровке текстур. Для кристаллов кубической сингонии гномостереографическая и стереографическая проекции совершенно одинаковы. Это обусловлено тем, что в кубической сингонии плоскость и нормаль к ней имеют одинаковые кристаллографические индексы.

Для стереографической (и гномостереографической) проекции особенно важны следующие два свойства:

1. Любая окружность, проведенная на сфере проекций, изображается на плоскости проекций также окружностью (в частном случае – прямой линией).
2. Угловые соотношения на стереографической проекции не искажаются: угол между полюсами плоскостей на сфере проекций равен углу между полюсами на плоскости проекций. Эти свойства стереографической проекции используются на практике.

Для проведения количественных расчетов и определения угловых соотношений в кристалле по его стереографической (гномостереографической) проекции нужна координатная градусная сетка. Наиболее употребительна сетка, предложенная русским кристаллографом Ю.В. Вульфом и носящая его имя. Чтобы получить сетку Вульфа, выберем любую точку «а» на поверхности сферы проекции. Его положение можно охарактеризовать двумя сферическими координатами (рис. 4.5): ρ – широта, или полярное расстояние; отсчитывается вдоль любого меридиана от нуля (северный полюс) до 180° (южный полюс); φ – долгота, измеряется по экватору (окружности основного круга проекций) от меридиана, принятого за нулевой, до меридиана, проходящего через заданную точку на сфере. Долгота φ отсчитывается по часовой стрелке и может изменяться в пределах от 0 до 360° . Ю.В. Вульф спроектировал на плоскость проекции меридианы и параллели, нанесенные на поверхности сферы (рис. 4.5). При этом в качестве плоскости проекции была выбрана вертикальная плоскость, проходящая через северный и южный полюсы сферы проекций.

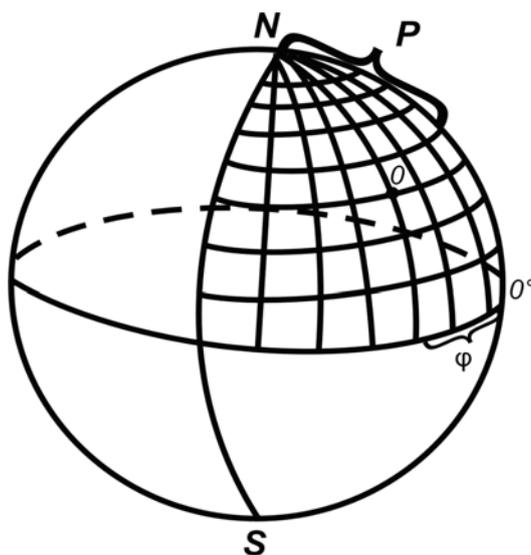


Рис. 4.5. Сферические координаты на поверхности сферы

Стандартный диаметр сетки Вульфа составляет 20 см, линии параллелей и меридианов проходят через 2° . Сетка обеспечивает проведение всех расчетов и построений на плоскости проекций с точностью до 1° , что достаточно для большинства технических расчетов.

Все построения и расчеты, выполняемые с помощью сетки Вульфа, производятся на кальке, наложенной на сетку Вульфа. При этом на кальке обязательно отмечают крестиком центр проекции и горизонтальной черточкой у правого конца экватора сетки нулевую точку. По этим двум отметкам чертеж на кальке всегда можно привести в исходное положение. На кальку предварительно наносится стереографическая (гномостереографическая) проекция кристалла.

Положение любой точки на основном круге проекций характеризуется ее сферическими координатами φ и ρ , которые отсчитываются с помощью сетки Вульфа. В соответствии с рис. 4.6, широта ρ отсчитывается на плоскости проекций по радиусу от центра до окружности основного круга проекций (в пределах от 0 до 90°). Если $90^\circ \leq \rho \leq 180^\circ$, отсчет производится в радиальном направлении от центра до окружности ($\rho = 90^\circ$) и далее продолжается в обратном направлении, к центру.

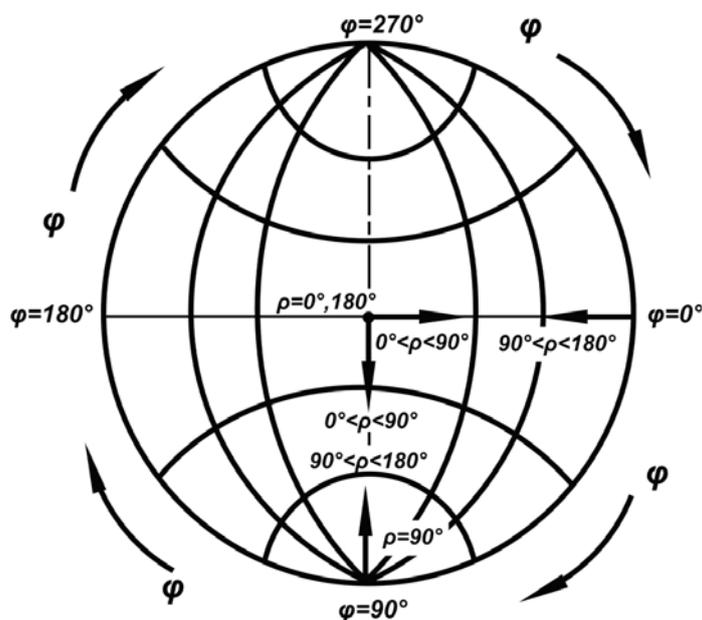


Рис. 4.6. Схема сетки Вульфа и отсчета углов на ней

Если положение точки на плоскости проекций совпадает с вертикальным или горизонтальным диаметром сетки Вульфа, то угол ρ отсчитывается непосредственно по этому диаметру. Если точка не находится на диаметре, то ее нужно вывести на один из этих диаметров концентрическим поворотом кальки относительно центра и по нему отсчитывать угол ρ . Долгота φ отсчитывается вдоль окружности основно-

го круга проекций от правого конца горизонтального диаметра (начало отсчета, $\varphi = 0$) по часовой стрелке, в пределах от 0 до 360° .

Если положение точки на плоскости проекции совпадает с окружностью основного круга проекций, то угол φ отсчитывается непосредственно. Если точка находится внутри основного круга проекций, то через нее необходимо провести радиус до пересечения с окружностью основного круга или, что проще, concentрическим поворотом кальки вывести точку на ближайший диаметр. Угол между точкой начала и концом этого диаметра и есть угол φ .

Между кристаллографическими индексами плоскости (hkl) и ее сферическими координатами (и гномостереографической проекции) существует строгая математическая зависимость. Вид этого соотношения различен для разных сингоний и зависит от установки кристалла, то есть от того, какая плоскость кристалла совпадает с плоскостью проекции. Для кубической сингонии при условии, что плоскость куба расположена в плоскости проекции, соотношение имеет следующий вид:

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{h}{k}; \operatorname{tg} \rho = \frac{\sqrt{h^2 + k^2}}{l} \quad (4.1)$$

$$h : k : l = \sin \varphi : \cos \varphi : \operatorname{ctg} \rho \quad (4.2)$$

Соотношение (4.1) используется обычно для вычисления сферических координат по известным индексам (hkl), соотношение (4.2) – для нахождения индексов (hkl) по сферическим координатам.

4.2. Примеры решения задач с помощью сетки Вульфа

Задача 1. Построить на плоскости проекции точку K со сферическими координатами φ и ρ .

Решение: 1. Накладываем кальку на сетку Вульфа, отмечаем крестиком центр проекции и черточкой – нулевое значение φ (рис. 4.7, а).

2. По часовой стрелке от нулевой точки вдоль основного круга проекций отсчитываем угол φ и ставим вспомогательную точку K_1 (рис. 4.7, б).

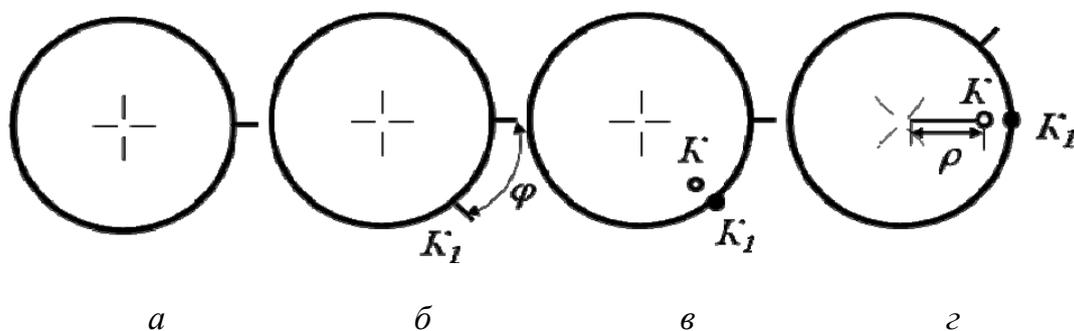


Рис. 4.7. Построение точки K по заданным сферическим координатам

3. Путем концентрического поворота кальки относительно центра сетки выведем точку K_I на конец одного из диаметров сетки и от центра сетки в направлении точки K_I отсчитываем координату ρ . Полученную точку обозначаем буквой K (рис. 4.7, в).

4) Возвращаем кальку в исходное положение (рис. 4.7, г). Данная задача применяется при построении стереографической проекции направления или гномостереографической проекции плоскости по известным сферическим координатам.

Задача 2 (обратная). Определить сферические координаты точки на плоскости проекций.

Решение: 1. Вращением кальки приводим заданную точку на ближайший диаметр сетки. По этому диаметру от центра сетки до заданной точки измеряем сферическую координату ρ и отмечаем вспомогательной точкой на круге проекций тот конец диаметра, в направлении которого лежит заданная точка.

2. Приводим кальку в исходное положение и по основному кругу проекций отсчитываем сферическую координату φ от нулевой точки по часовой стрелке до вспомогательной точки.

Задача 3. Определить угол между двумя направлениями по их стереографической проекции. Два пересекающихся направления (именно с такими мы имеем дело в кристаллическом комплексе) всегда лежат в одной плоскости. Угол между ними удобно измерить на сфере проекций как длину дуги окружности, которая опирается на центральный угол, образованный данными направлениями. В качестве окружностей на сфере проекций можно использовать меридианы. На плоскости проекций направления изображаются точками, и угловые расстояния между ними можно измерить по меридиану сетки Вульфа. Если обе точки находятся в одной полусфере (обе изображаются кружками или обе крестиками), то, вращая кальку относительно центра, выводим обе точки на один меридиан, по которому и отсчитываем угол (точки 1 и 2 на рис. 4.8). Если же точки лежат в разных полусферах (кружок и крестик, например, точки 1 и 3 на рис. 4.8), то поворачивают кальку так, чтобы обе точки попали на меридианы, симметричные относительно центра сетки, и отсчитывают угол сначала по одному меридиану от точки до полюса, а затем по симметричному меридиану – от полюса до второй точки. Совершенно аналогично решается задача об определении угла между двумя плоскостями по их гномостереографической проекции.

Задача 4. Построить на плоскости проекций точку, диаметрально противоположную данной.

Концентрическим поворотом кальки приводим данную точку на один из меридианов сетки и отсчитываем по нему угол 180°

(рис. 4.9). Диаметральные противоположные точки A и A' находятся в разных полусферах и на плоскости проекции отмечаются разными знаками (кружок и крестик).

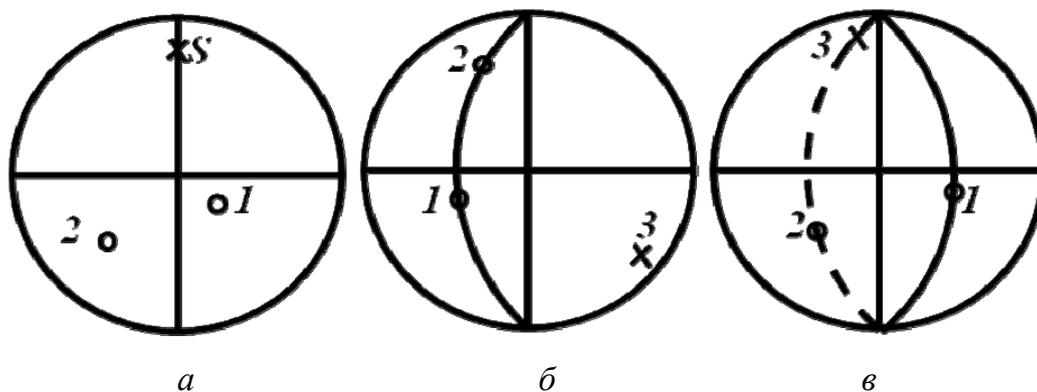


Рис. 4.8. К определению угла между направлениями

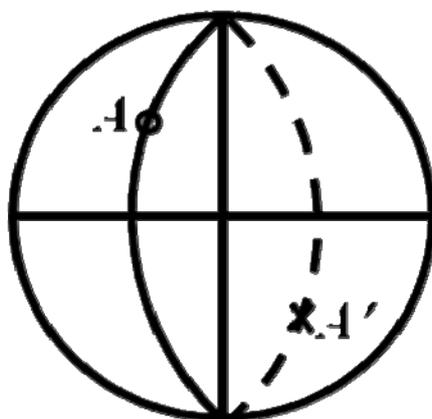


Рис. 4.9. Построение диаметрально противоположной точки

Задача 5. Построить зону и найти ось зоны. Для этой задачи обычно пользуются гномостереографической проекцией. Зона – это совокупность плоскостей, параллельных какому-либо направлению в кристалле (оси зоны), или совокупность плоскостей, перпендикулярных определенной плоскости. Поэтому гномостереографические проекции всех плоскостей должны находиться на угловом расстоянии 90° от проекции, изображающей ось зоны. Они находятся на одном меридиане сетки Вульфа, если проекция оси зоны располагается на экваторе.

Практически задача решается следующим образом. Если заданы точки – гномостереографические проекции двух плоскостей, то концентрическим поворотом кальки эти точки выводят на один меридиан сетки и от точки пересечения с экватором отсчитывают 90° к центру проекций (рис. 4.10). Полученная точка и есть проекция оси зоны. Взаимное расположение важнейших плоскостей кристалла обычно анализируют по

стандартным проекциям – проекциям всех плоскостей кристалла на какую-либо плоскость кристалла с малыми индексами. Важнейшие стандартные проекции кристалла приведены в учебной литературе.

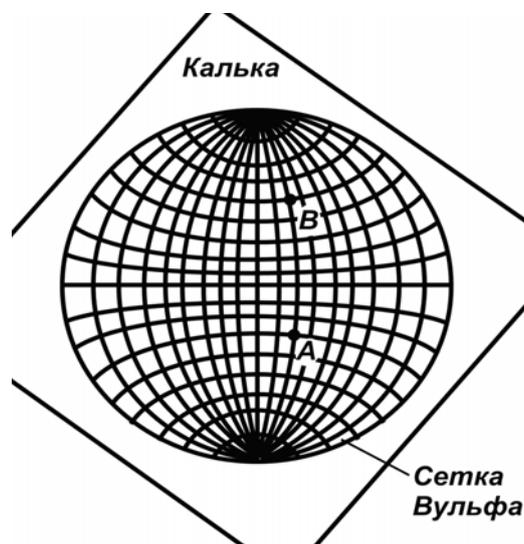


Рис. 4.10. Построение зоны

4.3. Условия типовых задач для решения на семинарском занятии

Задача 1. Построить стереографическую проекцию направления по сферическим координатам: $\varphi_1 = 120^\circ$, $\rho_1 = 30^\circ$; $\varphi_2 = 60^\circ$, $\rho_2 = 100^\circ$.

Построение следует проводить на кальке с помощью сетки Вульфа в соответствии с п. 4.2 (задача 1).

Задача 2. Определить сферические координаты диаметрально противоположной точки (по задаче 1, п. 4. 8). Решение задачи производится на основании п. 4.2 (задачи 4 и 2).

Задача 3. Построить стереографическую проекцию двух направлений по сферическим координатам $\varphi_1 = 150^\circ$, $\rho_1 = 60^\circ$; $\varphi_2 = 290^\circ$, $\rho_2 = 30^\circ$. Найти стереографическую проекцию плоскости, в которой лежат оба направления. Определить угол между направлениями. Ход решения задачи описан в п. 4.2 (задача 3).

Задача 4. Построить гномостереографическую проекцию двух плоскостей по известным сферическим координатам: $\varphi_1 = 240^\circ$, $\rho_1 = 60^\circ$; $\varphi_2 = 150^\circ$, $\rho_2 = 30^\circ$. Определить угол между этими плоскостями.

Задача 5. Построить гномостереографические проекции плоскостей A ($\varphi_A = 270^\circ$, $\rho_A = 45^\circ$) и B ($\varphi_B = 45^\circ$, $\rho_B = 90^\circ$). Найти угол между этими плоскостями. Найти индексы этих плоскостей, если сингония кристалла кубическая, а плоскость проекции совпадает с плоскостью (001). Указать зону, к которой принадлежат плоскости A и B , найти

индексы оси зоны и ее положение. Решение задачи проводится в следующей последовательности:

- на основании п. 4.2 (задача 1) по заданным сферическим координатам с помощью сетки Вульфа на кальке строятся точки – гномостереографические проекции плоскостей A и B ;
- в соответствии с задачей 3 (п. 4.2) надо найти угол между ними;
- по соотношению 4.2 определяются кристаллографические индексы плоскостей A и B ;
- на основании задачи 5 (п. 4.2) находится положение оси зоны и измеряют сферические координаты φ, ρ найденной точки;
- по соотношениям 4.2 по найденным φ, ρ вычисляют кристаллографические индексы.

Задача 6. Построить гномостереографические проекции плоскостей (313) и (131), если сингония кристалла кубическая и с плоскостью проекции совпадает плоскость (001). Найти угол между плоскостями. Указать зону, найти индексы оси зоны и ее положение.

Последовательность решения задачи:

- вычислить сферические координаты для заданных плоскостей по известным индексам (соотношение (4.1));
- построить на кальке точки – гномостереографические проекции плоскостей (п. 4.2., задача 1);
- определить угол между плоскостями (п. 4.2 задача 3);
- найти положение оси зоны (задача 5) и ее сферические координаты (задача 2);
- вычислить кристаллографические индексы оси зоны (соотношение (4.2)).

4.4. Задание для самостоятельной работы

Задача 1. Построить стереографическую проекцию двух направлений по сферическим координатам (φ_1, ρ_1) и (φ_2, ρ_2) . Определить сферические координаты диаметрально противоположных направлений.

Задача 2. Построить стереографические проекции направлений A и B по заданным сферическим координатам (φ_A, ρ_A) и (φ_B, ρ_B) . Определить угол между направлениями. Построить стереографическую проекцию плоскости, в которой лежат оба направления.

Задача 3. Построить гномостереографические проекции плоскостей C и D по сферическим координатам (φ_C, ρ_C) и (φ_D, ρ_D) . Определить угол между этими плоскостями. Найти индексы плоскостей C и D , если сингония кристалла кубическая и с плоскостью проекции совпадает

плоскость (001). Определить положение оси зоны, к которой относятся плоскости C и D , и ее индексы.

Таблица 4.1

Варианты условий для п. 4.9

Номер варианта	Номер задачи											
	1				2				3			
	φ_1	ρ_1	φ_2	ρ_2	φ_A	ρ_A	φ_B	ρ_B	φ_C	ρ_C	φ_D	ρ_D
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	30°	120°	230°	30°	180°	110°	330°	90°	0°	45°	90°	90°
2	120°	120°	280°	45°	240°	60°	150°	30°	90°	45°	0°	90°
3	150°	45°	250°	100°	310°	120°	30°	150°	270°	90°	0°	45°
4	180°	60°	50°	170°	120°	30°	160°	60°	90°	45°	0°	45°
5	210°	30°	70°	90°	210°	100°	300°	140°	0°	90°	270°	45°
6	240°	75°	90°	110°	30°	25°	320°	70°	45°	90°	0°	45°
7	280°	100°	110°	10°	220°	110°	330°	150°	180°	45°	90°	90°
8	45°	135°	330°	45°	45°	35°	320°	70°	180°	45°	270°	90°
9	60°	100°	300°	40°	220°	90°	340°	120°	90°	45°	45°	90°
10	75°	45°	190°	120°	60°	45°	230°	60°	270°	45°	0°	90°
11	100°	60°	240°	135°	30°	110°	150°	150°	270°	45°	180°	90°
12	80°	30°	270°	150°	140°	90°	350°	30°	180°	45°	270°	45°
13	135°	70°	20°	160°	110°	120°	310°	150°	90°	45°	180°	45°
14	160°	80°	310°	170°	40°	45°	160°	90°	270°	45°	0°	45°
15	190°	110°	30°	80°	50°	30°	220°	70°	45°	55°	0°	90°
16	200°	135°	40°	20°	90°	130°	190°	160°	45°	55°	90°	45°
17	270°	150°	60°	70°	320°	100°	60°	150°	90°	90°	45°	55°
18	220°	110°	140°	40°	40°	30°	230°	60°	315°	55°	45°	55°
19	250°	130°	170°	10°	170°	135°	310°	170°	270°	90°	45°	55°
20	260°	130°	100°	60°	80°	20°	250°	70°	180°	90°	45°	55°
21	290°	160°	120°	20°	120°	90°	210°	150°	135°	55°	45°	55°
22	300°	20°	10°	130°	60°	45°	135°	90°	135°	55°	90°	90°
23	310°	50°	80°	140°	60°	135°	280°	170°	135°	55°	270°	90°
24	320°	140°	130°	50°	35°	60°	150°	90°	135°	55°	180°	45°
25	330°	170°	160°	75°	290°	100°	110°	150°	135°	55°	225°	55°

Контрольные вопросы

1. Что такое «кристаллический комплекс»?
2. Что такое «полярный (обратный) комплекс»?
3. Как строится стереографическая проекция направления в кристалле?
4. Как изображается стереографическая проекция вертикального направления, горизонтального, наклонного?

5. Как строится стереографическая проекция плоскости?
6. Как изображается стереографическая проекция вертикальной плоскости, горизонтальной, наклонной?
7. Как строится гномостереографическая проекция направления в кристалле?
8. Как изображается гномостереографическая проекция вертикального направления, горизонтального, наклонного?
9. Как строится гномостереографическая проекция плоскости?
10. Как изображается гномостереографическая проекция вертикальной плоскости, горизонтальной, наклонной?
11. Почему стереографическая и гномостереографическая проекции кубического кристалла выглядят одинаково?
12. Какие сферические координаты применяют в кристаллографии? Как их отсчитывают на сфере проекций? На круге проекций?
13. Как построить стереографическую проекцию направления по заданным сферическим координатам?
14. Как определить сферические координаты точки на плоскости проекций?
15. Как определить угол между двумя направлениями по их стереографической проекции?
16. Как определить угол между двумя плоскостями по их гномостереографической проекции?
17. Как связаны индексы плоскости со сферическими координатами?
18. Как найти положение оси зоны и ее индексы по гномостереографической проекции плоскостей?

ТЕМА 5

ДИФРАКЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ [1–3, 8–13]

5.1. Основные понятия и определения

Изучение атомной структуры вещества основано на явлениях дифракции в нем рентгеновских лучей, электронов или нейтронов. Теория дифракции, изучающая связь картины рассеяния с пространственным расположением атомов, для всех трех излучений одинакова. Для получения дифракционной картины существенно, чтобы длина волны используемого излучения была сравнима со средним межатомным расстоянием. Расстояния между атомами заключены в пределах 1–4 Å. В случае волн видимого света, имеющих длину в несколько тысяч ангстрем, дифракция не наблюдается. Рентгеновские лучи, нейтроны и электроны, имеющие длину волны ~ 1 Å, дают интерференционные эффекты при рассеянии скоплениями атомов. Дифракционные методы исследования структуры являются расчетными. С помощью дифракции волн в кристалле получают данные о размере элементарной ячейки, положениях ядер и распределении электронов внутри ячейки. Для расчетов необходимо знать положение интерференционных максимумов, возникающих при рассеянии излучения на узлах кристаллической решетки.

Дифракцию на кристаллах можно интерпретировать, как «отражение» лучей (при использовании рентгеновского излучения – рентгеновских лучей) плоскостями кристаллической решетки (рис. 5.1).

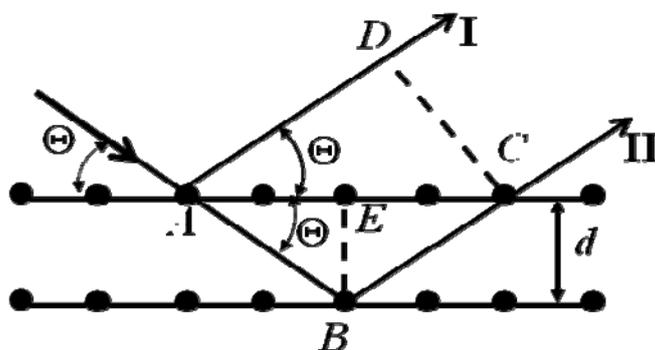


Рис. 5.1. Дифракция на кристаллической решетке

«Отражение» происходит только когда волны, рассеянные параллельными плоскостями, оказываются в фазе и усиливают друг друга, то

есть, когда разность хода при рассеянии от соседних плоскостей равна целому числу n длин волн λ :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda. \quad (5.1)$$

Это формула Вульфа–Брэгга, связывающая направления распространения рассеянных пучков (углы θ) с межплоскостными расстояниями d_{hkl} в решетке; n – порядок отражения. Согласно этой формуле (5.1), в монохроматическом излучении ($\lambda = \text{const}$) дифракционные пучки для заданного d_{hkl} могут быть получены за счет изменения ориентации кристалла (углов θ). Если же ориентация кристалла не изменяется (неподвижный кристалл), максимумы отражения могут быть получены в полихроматическом излучении, тогда отражение возникает при подходящем значении λ .

Если объект, на который падает начальная волна, состоит из n -рассеивающих центров с рассеивающей способностью f_j , расположенных в точках r_j , то амплитуда результирующей волны будет равна:

$$F(\vec{S}) = \sum_{j=1}^n f_j \exp 2\pi i (\vec{S} \cdot \vec{r}_j). \quad (5.2)$$

Вектор $\vec{S} = \frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{2\pi}$, $|\vec{S}| = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$, \vec{k}_0 – волновой вектор падающей волны, \vec{k} – рассеянной, $F(S)$ – амплитуда рассеяния данного объекта. При падении рентгеновских лучей (электромагнитная волна) на объект физическими «точками», рассеивающими эти волны, являются электроны. Каждый из них становится источником вторичной рассеянной волны той же частоты и той же длины волны, что и начальная. Если принять амплитуду рассеяния одним электроном равной единице, то амплитуда рассеяния будет равна:

$$F(\vec{S}) = \sum_{j=1}^n \exp 2\pi i (\vec{S} \cdot \vec{r}_j). \quad (5.3)$$

Функция электронной плотности. Вместо дискретного набора n -точек, находящихся в положениях \vec{r}_j , рассматривают непрерывно распределенную рассеивающую способность объекта. Так как рентгеновские лучи рассеиваются электронами, то «рассеивающей матрицей» для них является средняя во времени электронная плотность объекта $\rho(\vec{r})$. Эта функция равна среднему числу электронов $n_e(\vec{r})$ в элементе объема ΔV_r около точки \vec{r} , деленному на элемент объема:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{n_e(\vec{r})}{\Delta V_r}. \quad (5.4)$$

Атомная амплитуда (атомный фактор). Интенсивность рентгеновских отражений пропорциональна рассеивающей способности атома в кристаллической решетке. Падающая на атом плоская монохроматическая волна возбуждает в каждом его элементе объема dV элементарную вторичную волну. Амплитуда этой рассеянной волны, пропорциональна рассеивающей способности данного элемента объема. В свою очередь, рассеивающая способность элемента пропорциональна $\rho(\vec{r})dV_r$. Число, показывающее, во сколько раз амплитуда суммарной волны, рассеиваемой атомом, больше амплитуды волны, рассеиваемой электроном, называется f -атомным фактором рассеяния с радиальной функцией распределения $U(r)$:

$$f = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 U(r) \frac{\sin \frac{4\pi r \sin \theta}{\lambda}}{\frac{4\pi r \sin \theta}{\lambda}} dr = f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right). \quad (5.5)$$

При малых $\sin \theta/\lambda$ отношение синуса к аргументу близко к единице и $f = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 U(r) dr = Z$, где Z – число электронов в атоме (атомный номер элемента).

Температурный фактор. Атомы в кристалле находятся в состоянии теплового движения. Функция электронной плотности, которая определяет рассеяние, есть средняя во времени электронная плотность. Длительность дифракционного эксперимента намного превышает периоды тепловых колебаний атомов. Чтобы учесть тепловое движение нужно знать функции $\omega(r)$, дающие среднее во времени распределение центров атомов около их положения равновесия:

$$\omega(r) = \frac{1}{(2\pi \langle U^2 \rangle)^{3/2}} \exp\left(-r^2/2\langle U^2 \rangle\right),$$

где $\langle U^2 \rangle$ – среднее квадратичное смещение атома из положения равновесия. Температурный фактор:

$$f_T = \exp\left(-2\pi \langle U^2 \rangle S^2\right). \quad (5.6)$$

Условие Лауэ. Если твердое тело находится в кристаллическом состоянии, то обязательно имеется направление, вдоль которого все идентичные по свойствам узлы располагаются параллельными рядами. В каждом таком ряду узлы располагаются на расстоянии a друг от друга, называемом трансляцией. Если на такой ряд под произвольным углом φ_0 направить параллельный пучок монохроматического излучения с длиной волны λ , то отражение будет происходить только в тех направлениях, для которых все взаимно складывающиеся отражения от узлов, находятся в одной фазе (рис. 5.2).

Это возможно, если разность хода между волнами, рассеянными от двух соседних узлов, равна целому числу длин волн:

$$\Delta = a(\cos \varphi - \cos \varphi_0) = h\lambda, \quad (5.7)$$

где φ – угол между направлением отражения и направлением ряда; h – индекс интерференции (целое число).

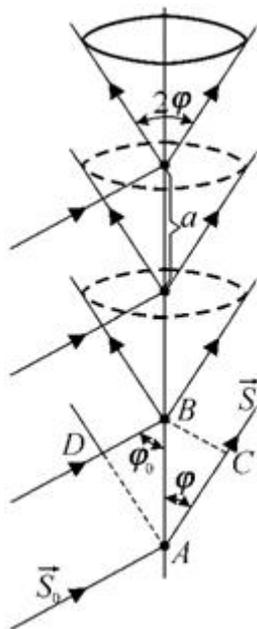


Рис. 5.2. К выводу уравнения Лауэ

В трехмерной периодической решетке с трансляциями a , b , c уравнения Лауэ записываются в виде:

$$\begin{aligned} a(\cos \varphi - \cos \varphi_0) &= h\lambda, \\ b(\cos \beta - \cos \beta_0) &= k\lambda, \\ c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) &= l\lambda. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Три уравнения Лауэ, определяющие направления интерференционных лучей в пространстве, можно в общем случае заменить одним ин-

терференционным уравнением, позволяющим интерпретировать условие интерференции геометрически с помощью обратной решетки:

$$\vec{H} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} = \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda},$$

где \vec{s} и \vec{s}_0 – направляющие косинусы падающего и отраженного лучей соответственно. Это уравнение полностью определяет положение интерференционных лучей и содержит как уравнение Лауэ, так и уравнение Вульфа–Брэгга. Используя его, можно путем геометрического построения обратной решетки и сферы отражения (сферы Эвальда) определять направление интерференционных лучей.

Структурный фактор. Если элементарные ячейки двух каких-либо различных веществ подобны по форме и тождественны по размерам, то геометрическое расположение рефлексов на рентгенограммах всегда совершенно одинаково, независимо от того, содержит ли ячейка всего один, два или весьма большое число атомов. Если элементарные ячейки подобны по форме, но имеют разные размеры, то геометрическое расположение на соответствующих рентгенограммах отличается лишь масштабом. Различие геометрически тождественных рефлексов наблюдается в интенсивностях. Интенсивности части рефлексов равны нулю (отсутствуют). Отличие в интенсивностях геометрически тождественных рефлексов обусловлено различием рассеивающей способности атомов, входящих в элементарную ячейку, ядра которых имеют разные заряды Z . Учет этого отличия производится с помощью введения в формулу для интенсивности отраженных от кристалла лучей структурного фактора F_{hkl}^2 , равного квадрату структурной амплитуды F_{hkl} . Структурная амплитуда – величина, характеризующая рассеяние элементарной ячейкой, выраженное в электронных единицах, т. е. отнесенное к рассеянию электрона, в тех же условиях (те же θ и λ). Каждому hkl соответствует своя структурная амплитуда F_{hkl} . Выражение для структурной амплитуды имеет вид:

$$F_{hkl} = \sum f_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}, \quad (5.9)$$

где x_j, y_j, z_j – координаты j -го базисного атома в ячейке, f_j – атомный рассеивающий фактор j -го атома, N – число базисных атомов. Амплитуда волны, рассеянной одной элементарной ячейкой кристалла, равна произведению амплитуды волны, рассеянной электроном, и структурной амплитуды. На структурном факторе (амплитуде) сильно сказываются кристаллографические особенности кристаллической структуры: ее элементы симметрии, тип решетки, пространственная группа симметрии.

5.2. Интегральный закон погасаний

1. **ОЦК-решетка.** Базис ОЦК-решетки состоит из двух одинаковых атомов с координатами $\{000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\}$, т.е. для одного из атомов $x_1=y_1=z_1=0$, а для другого $x_2=y_2=z_2=\frac{1}{2}$. Тогда структурный фактор имеет вид: $F_{hkl}=f\{1+\exp[i\pi(h+k+l)]\}$, где f – рассеивающая способность отдельного атома. При четной сумме $(h+k+l)$ структурная амплитуда отлична от нуля. При нечетной сумме $(h+k+l)$ дополнительные слагаемые $(h+k+l)/2$ изменяют фазу на 180° , изменяя знак экспоненты. В этом случае амплитуда равна нулю. Все отражения hkl с нечетной суммой индексов для структуры с ОЦК-решеткой гаснут. Физический смысл того, что в дифференциальной картине для ОЦК-решетки отсутствуют отражения (100) состоит в следующем. Для присутствия отражения необходимо чтобы, лучи, отраженные от первой и третьей плоскости (они ограничивают элементарный куб) имели разность фаз 2π . Дополнительная промежуточная плоскость в ОЦК-решетке расположена посередине между плоскостью 1 и 3. Отраженный от нее луч сдвинут по фазе относительно луча, отраженного первой плоскостью на π , поэтому отражение от нее гасит отражение от первой плоскости. Если плоскости в ОЦК-решетке состоят из разных атомов, то такого гашения не будет.

2. **ГЦК-решетка.** Базис ГЦК-решетки состоит из четырех одинаковых атомов с координатами: $\{000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\}$. Тогда структурный фактор принимает вид:

$$F_{hkl} = f \{1 + \exp[i\pi(k+l)] + \exp[i\pi(h+l)] + \exp[i\pi(h+k)]\}. \quad (5.10)$$

Если все $(h+k)$, $(h+l)$, $(k+l)$ – четные, то все слагаемые равны по модулю и знаку. Это имеет место, когда hkl – либо все одновременно четные, либо все одновременно нечетные. Если индексы смешанные (т.е. одни из них четные, а другие нечетные и наоборот), то в этих случаях одна пара членов уничтожает другую и структурная амплитуда равна нулю. Таким образом, в ГЦК-решетках гаснут все отражения hkl со смешанными индексами.

5.3. Примеры решения задач

Пример 1. На грань кристалла каменной соли падает параллельный пучок рентгеновских лучей ($\lambda = 1,47 \text{ \AA}$). Определить расстояние между атомными плоскостями кристалла, если дифракционный максимум второго порядка наблюдается, когда лучи падают под углом $\varphi = 31^\circ 30'$.

Решение: Из уравнения Вульфа–Брэгга найдем межплоскостное расстояние:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}.$$

Угол θ является дополнительным углом к углу φ . $\theta = \frac{\pi}{2} - \varphi = 58^\circ 30'$.

Подставим числовые значения:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\left(\frac{\pi}{2} - \varphi\right)} = \frac{2 \cdot 1,47 \cdot 10^{10}}{2\sin 58^\circ 30'} = \frac{2 \cdot 1,47 \cdot 10^{10}}{2 \cdot 0,853} = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 1,7 \text{ \AA} = 1,7 \text{ нм}.$$

Ответ: $d = 0,17 \text{ нм}$.

Пример 2. Кристаллы меди имеют гранецентрированную кубическую решетку. При комнатной температуре ребро элементарного куба равно $3,608 \text{ \AA}$. Монокристалл меди вырезан параллельно одной из граней элементарного куба. Пусть на поверхность кристалла падает монохроматический пучок рентгеновских лучей с длиной волны $1,658 \text{ \AA}$. Показать, что плоскости, параллельные поверхности, будут отражать рентгеновские лучи, если угол между пучком и поверхностью кристалла приблизительно равен 27° или 67° .

Решение: Как известно, отражение от кристалла возникает в том случае, если выполняется условие Вульфа–Брэгга:

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

Откуда $\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d}$.

При $n=2$: $\sin\theta = \frac{\lambda}{d} = \frac{1,658}{3,608} \approx 0,4595$; $\theta \approx 27^\circ$.

При $n=4$: $\sin\theta_2 = \frac{2\lambda}{d} = \frac{2 \cdot 1,658}{3,608} \approx 0,9190$; $\theta \approx 67^\circ$.

Ответ: При $n=2$ $\theta \approx 27^\circ$, при $n=4$ $\theta \approx 67^\circ$.

Пример 3. Какое максимальное число линий может появиться на рентгенограмме от простой кубической решетки с постоянной $a = 2,86 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, если исследование ведется на кобальтовом излучении с длиной волны $1,789 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

Решение. По формуле Вульфа–Брэгга для кубической решетки:

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$$

Так как максимальное значение $\sin\theta=1$, то $(h^2 + k^2 + l^2)_{\max} = \frac{4a^2}{\lambda^2}$;
 $(h^2 + k^2 + l^2)_{\max} = 10,2$. Следовательно, на рентгенограмме появятся линии от плоскостей, у которых сумма квадратов индексов Миллера не превышает 10, а именно:

(hkl)	(100)	(110)	(111)	(200)	(210)	(211)	(220)	(300)	(310)
$h^2 + k^2 + l^2$	1	2	3	4	5	6	8	9	10.

Ответ: 9 линий.

5.4. Задачи для самостоятельного решения

1. Определить постоянную решетки кристалла LiJ , если известно, что зеркальное отражение первого порядка рентгеновских лучей с длиной волны $2,10\text{Å}$ от естественной грани этого кристалла происходит при угле скольжения $10^\circ 5'$.

Ответ: $a = 6\text{Å}$.

2. Известно, что длина волны характеристического рентгеновского излучения, полученного с медного анода, составляет $1,537\text{Å}$. Эти лучи, попадая на кристалл алюминия, вызывают дифракцию от плоскостей (111) под брэгговским углом $19^\circ 2'$. Алюминий имеет структуру гранецентрированного куба, плотность его 2699 кг/м^3 , молярная масса – $26,98\text{ г/моль}$. Рассчитать число Авогадро по этим экспериментальным данным.

Ответ: $N_A = 6 \cdot 10^{23}\text{ моль}^{-1}$.

3. Показать, что интерференционные максимумы от простой кубической решетки при заданном направлении падающих лучей возможны не для любых длин волн, а только для вполне определенных.

Ответ: $\lambda = -2a \frac{(k_1 \cos\varphi_0 + k_2 \cos\beta_0 + k_3 \cos\gamma_0)}{(k_1^2 + k_2^2 + k_3^2)}$.

4. Показать для случая простой кубической решетки, что формула Вульфа–Брэгга является следствием условий Лауэ.
5. Рассчитать теоретические углы θ , под которыми появятся линии (101) и (110) от кристалла сегнетовой соли в несегнетоэлектрической фазе при рентгено съемке в медном K_α -излучении. Решетка кристалла ромбическая с параметрами: $a = 11,878\text{Å}$; $b = 14,246\text{Å}$; $c = 6,218\text{Å}$.

Ответ: $\theta_1 = 9^\circ 36'$, $\theta_2 = 5^\circ 54'$.

6. Определить разделение дублета меди $K_{\alpha 1} - K_{\alpha 2}$ при углах отражения лучей 20° и 80° , если изменению угла θ на $0,75^\circ$ на пленке соответствует 1 мм.
Ответ: $\delta\theta_{20} = 9,1 \cdot 10^{-4}$; $\delta\theta_{80} = 1,42 \cdot 10^{-2}$.
7. Вычислить угол Брэгга θ для линии (300) на дебаеграмме пирита (FeS_2) (кубическая система $a = 5,42 \text{ \AA}$), снятой на излучении железа $Fe_{K\alpha} = 1,937 \text{ \AA}$. Как объяснить тот факт, что на самом деле на рентгенограмме линия под таким углом появится только если излучение не отфильтрованное ($Fe_{K\beta} = 1,757 \text{ \AA}$).
Ответ: $\theta = 10^\circ 27'$. Отражение (300) отсутствует, т. к. пирит обладает ГЦК-решеткой, для которой hkl либо все четные, либо все нечетные.
8. Снята рентгенограмма вращения с тетрагонального монокристалла. Длина волны рентгеновского излучения $1,542 \text{ \AA}$. Рентгеновский пучок перпендикулярен оси кристалла. Радиус камеры 3 см, длина 10 см. На нулевой слоевой линии видны пятна на расстояниях 0,54; 0,75; 1,08; 1,19; 1,52; 1,63; 1,71 и 1,97 см от центра пленки (место выхода прямого пучка). Расстояние первой слоевой линии от нулевой линии составляет 0,66 см. Проиндексировать наблюдаемые пятна на нулевой линии, вычислить параметры ячейки и расстояние каждой наблюдаемой слоевой линии от нулевой линии.
Ответ: $a = 8,64 \text{ \AA}$; $c = 7,18 \text{ \AA}$. Будут видны только 1, 2 и 3-я слоевые линии на расстояниях 0,66; 1,43 и 2,53 см над нулевой слоевой линией.
9. Найти плотность кристалла неона (при 20 К), если известно, что решетка гранецентрированной кубической сингонии. Постоянная решетки при той же температуре $a = 0,452 \text{ нм}$, молярная масса – 20,18 г/моль.
Ответ: $\rho = 1,46 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
10. Какова длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на кристалл кальцита, если дифракционный максимум первого порядка наблюдается, когда угол между направлением падающих лучей и гранью кристалла $\theta = 3^\circ$. Принять, что расстояние между атомными плоскостями кристалла $d = 3 \text{ \AA}$.
Ответ: $\lambda = 0,31 \text{ \AA}$.
11. Узкий пучок рентгеновских лучей падает под углом скольжения 60° на естественную грань монокристалла NaCl, плотность которого $2,16 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. При зеркальном отражении от этой грани образуется максимум второго порядка. Определить длину волны излучения.
Ответ: $\lambda = 2,44 \text{ \AA}$.
12. Система плоскостей примитивной кубической решетки задана индексами (111). Определить расстояние между соседними плоскостями, если параметр решетки $a = 3 \text{ \AA}$.
Ответ: $d = 1,73 \text{ \AA}$.

13. Определить параметр a примитивной кубической решетки, если межплоскостное расстояние d для системы плоскостей, заданных индексами Миллера (212) при рентгеноструктурном измерении, оказалось равным 0,12 нм.
Ответ: $a = 3,6 \text{ \AA}$.
14. Появятся ли на рентгенограмме линии, возникшие в результате отражения от плоскостей (200) и (101) гранецентрированной кубической решетки?
Ответ: Только от плоскости (200).
15. Показать, что при рассеянии рентгеновских лучей атомами кристалла с пространственной объемноцентрированной решеткой в отражении на рентгенограмме не возникают линии от плоскостей, у которых значение суммы индексов $h + k + l$ – число нечетное.
Ответ: $h + k + l = 2n + 1$.
16. При съемке дебаеграммы серебра при температурах 18 и 630 °С интересующая нас линия появилась при углах $80^\circ 9'$ и $76^\circ 54'$. Вычислить коэффициент термического расширения.
Ответ: $\alpha = 18,8 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.
17. Показать, что при определении коэффициента термического расширения рентгеновским методом более точные результаты получаются при измерениях на линиях с большими брэгговскими углами.
Ответ: Изменение угла при данном изменении параметра решетки будет максимальным при $\theta \rightarrow 90^\circ$.
18. При прецизионном определении параметров решетки β -олова методом асимметричной рентгеновской съемки на Си-излучении были получены значения θ для линий $(503)_{\alpha 1}$ и $(271)_{\alpha 1}$: $\theta_{(503)} = 79,017^\circ$, $\theta_{(271)} = 82,564^\circ$. Найти параметры решетки.
Ответ: $a = 5,831 \text{ \AA}$, $c = 3,182 \text{ \AA}$.
19. Определить относительную атомную массу A_r кристалла, если известно, что расстояние d между ближайшими соседними атомами равно 0,304 нм. Решетка объемно-центрированная кубической сингонии. Плотность ρ кристалла равна 534 кг/м^3 .
Ответ: $A_r = 7$.
20. Вычислить постоянную a решетки кристалла бериллия, который представляет собой гексагональную структуру с плотной упаковкой. Параметр c решетки равен 0,359 нм. Плотность ρ кристалла бериллия равна $1,82 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
Ответ: $a = 0,23 \text{ нм}$.

ТЕМА 6

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ [14, 15]

Чистые металлы из-за низкой прочности применяются главным образом в электро- и радиотехнике как проводниковые, электровакуумные и другие материалы. Основными конструкционными материалами являются металлические сплавы.

Свойства сплава зависят от многих факторов, но в первую очередь они определяются химическим составом фаз и их количественным соотношением. Эти сведения получают из анализа диаграмм состояния.

Диаграммы состояния позволяют представить полную картину формирования равновесной структуры любого сплава. С их помощью можно также:

- определить температуру термообработки, например температуру отжига и температуру закалки сталей;
- предсказать микроструктуру сплава в неравновесном состоянии, например микроструктуру стали после закалки.

Цель семинара заключается в том, чтобы ознакомиться с основными типами диаграмм состояния двойных сплавов, на примере системы *BiCd* научиться:

- восстанавливать кривые охлаждения сплава данного состава;
- предсказывать фазовые превращения на каждом участке этих кривых;
- проверять правильность выводов с помощью правила фаз Гиббса;
- определять состояние сплава в двухфазных областях (типы фаз, химический состав и массовую долю каждой фазы);
- на основе диаграмм «состав – свойства» предсказывать зависимость свойств двойных сплавов от их химического состава.

6.1. Основные понятия и определения

Сплав – это вещество, полученное путем сплавления двух или более химических элементов (компонентов). Большинство сплавов состоят из основного металла и небольшого количества добавок или легирующих элементов. Помимо основного метода – сплавления компонентов – существуют другие методы: спекание смесей порошков, высокотемпе-

ратурная диффузия легирующего элемента в основной металл, плазменное осаждение различных элементов на подложку, электролитическое осаждение покрытий и др.

Металлический сплав – это сплав, содержащий более 50 вес. % металлических элементов. Металлические сплавы имеют кристаллическое строение и металлические свойства. Они обладают более высокими прочностными и эксплуатационными свойствами по сравнению с чистыми металлами. Кроме того свойства металлических сплавов можно изменять с помощью пластической деформации и/или термической обработки значительно сильнее, чем чистых металлов.

Пример:

латунь: сплав на основе меди: смесь (сплав) меди (Cu) и цинка (Zn);

углеродистая сталь: сплав железа (Fe) с углеродом (до ~ 2 вес. % C).

Компоненты – это химические элементы, образующие сплав. Компоненты обозначаются символами химических элементов (Cu, Zn, C) или буквами (*A*, *B*, *C*). В латуни основными компонентами являются Cu и Zn, в сталях – Fe и C. Компонентами металлических сплавов принято считать также устойчивые химические соединения, которые не диссоциируют в исследуемом интервале температур.

Металл или сплав называют **системой**. Чистый металл является простой однокомпонентной системой, сплав – сложной системой, состоящей из двух и более компонентов. Двойной сплав содержит два компонента, тройной – три и т. д.

Химический состав сплава определяется концентрацией компонентов в весовых или атомных процентах (%).

Весовая концентрация компонента *A* (вес. %) определяется:

$$W_A = \frac{\text{вес компонента } A}{\sum \text{вес всех компонентов}} \cdot 100 \% . \quad (6.1)$$

Атомная концентрация компонента *A* (атом. %) определяется как

$$X_A = \frac{\text{вес атомов компонента } A}{\sum \text{число атомов всех компонентов}} \cdot 100 \% . \quad (6.2)$$

Между весовой и атомной концентрацией существует связь:

$$W_A = \frac{a_A X_A}{a_A X_A + a_B X_B} ; \quad (6.3)$$

$$W_B = \frac{a_B X_B}{a_A X_A + a_B X_B} , \quad (6.4)$$

где a_A и a_B – атомный вес компонентов *A* и *B* соответственно.

Фаза – однородная по химическому составу и микроструктуре часть системы (металла или сплава), отделенная от других частей системы границей раздела, при переходе через которую структура и свойства резко меняются. Фазу можно механически выделить из смеси, в которой она находится.

Жидкий металл или сплав также является фазой, а сама система является *однофазной*. Система (сплав), состоящая из двух типов зерен с различной кристаллической решеткой или из жидкого металла и кристаллов, является *двухфазной* системой.

Свойства сплава определяются состоянием сплава и его микроструктурой.

Состояние сплава определяется фазами, присутствующими в сплаве, составом каждой фазы, весовой долей каждой фазы (в %).

Микроструктура определяется характерным размером (нм, мкм, мм) и морфологией фаз. Под морфологией понимают форму твердых фаз в материале (например, глобулы, диски, столбики). Самый простой и распространенный метод изучения микроструктуры – оптическая металлография.

6.2. Основные фазы в сплавах

В жидком состоянии двойной металлической системы $A-B$ обычно существует полная взаимная растворимость компонентов друг в друге. При затвердевании возможны три варианта взаимодействия компонентов A и B :

- 1) *механическая смесь зерен двух чистых металлов*: атомы A и B сильно отталкивают друг друга. В результате формируется смесь двух чистых металлов, кристаллизующихся порознь ($A+B$);
- 2) *ограниченные или неограниченные твердые растворы, механические смеси ограниченных твердых растворов*: силы взаимодействия (отталкивания и притяжения) между атомами A и B малы; в результате атомы компонента B частично или полностью растворяются в решетке A и наоборот;
- 3) *химические соединения, в том числе интерметаллиды (в системах металл–металл)*: атомы A и B испытывают сильное взаимное притяжение.

Таким образом, в сплавах могут образовываться жидкие и твердые растворы, химические соединения. Сплав может быть однофазным (гомогенным) или многофазным (гетерогенным).

Твердые растворы – это кристаллические фазы, имеющие решетку основного компонента A (растворителя), в которой размещены атомы другого (или других) компонентов (B и т. д.). Твердые растворы обозна-

чают греческими буквами: $\alpha = A(B)$, где A – растворитель, B – растворяемый компонент.

Различают твердые растворы замещения и твердые растворы внедрения (рис. 6.1). При образовании твердого раствора замещения атомы растворенного компонента B статистически случайно занимают узлы решетки растворителя A (рис. 6.1, а). При этом решетка искажается, что приводит к изменению параметра решетки и возникновению напряжений.

Твердые растворы внедрения образуются в том случае, когда атомы растворенного компонента B внедряются в межузельные промежутки растворителя A (рис. 6.1, б). При этом атомы компонента B занимают не любые междоузлия, а только те, которые имеют достаточный свободный объем. В таких пустотах могут разместиться только атомы с очень малыми размерами.

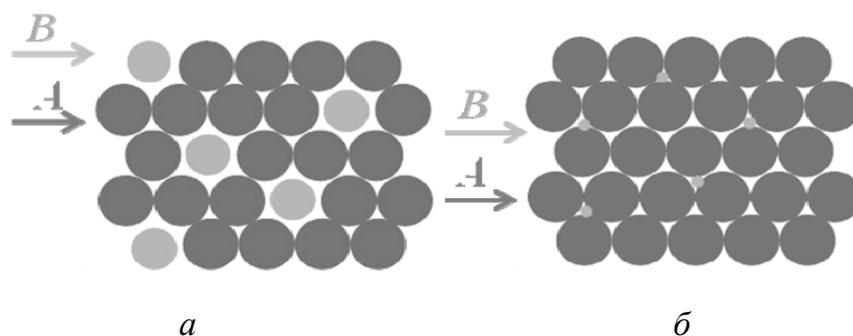


Рис. 6.1. Двумерная модель твердого раствора замещения

Наименьшие размеры имеют атомы неметаллов (водород, азот, углерод, бор); именно они образуют с металлами твердые растворы внедрения. Но и у этих элементов размер атомов превышает размеры междоузлий в решетке металлов. Поэтому при образовании твердого раствора внедрения решетка металла искажается и возникают напряжения. При этом тип решетки не изменяется.

Твердые растворы внедрения являются ограниченными: максимальная концентрация твердого раствора внедрения обычно не превышает 1÷2 вес. %.

Максимальная концентрация компонента A в решетке B называется *пределом растворимости α -твердого раствора*. Аналогично вводится предел растворимости β -твердого раствора.

В свою очередь твердые растворы замещения могут быть как ограниченными, так и неограниченными.

В неограниченных твердых растворах замещения существует 100-процентная взаимная растворимость компонентов в твердом со-

стоянии, т. е. в решетке друг друга. В этом случае, постепенно увеличивая долю компонента B в системе $A-B$, можно перейти от чистого компонента A к чистому компоненту B , т. е. образуется непрерывный ряд твердых растворов замещения. Примерами такой системы являются CuNi , AuAg , AuPt , TiZr , NbW , MoW .

Неограниченные твердые растворы образуются, если выполняются следующие условия:

- компоненты A и B имеют одинаковый тип решетки (изоморфизм);
- различие атомных радиусов компонентов не превышает 15 %;
- атомы компонентов A и B имеют одинаковую валентность, т. е. одинаковое число электронов, которое атом может потерять из валентной оболочки, образуя ион;
- взаимодействие между атомами A и B слабое, т. е. силы притяжения и отталкивания малы.

Химические соединения – это кристаллические фазы, образующиеся в системах металл–неметалл и металл–металл, когда при затвердевании между атомами компонентов возникает сильное притяжение. Примером химического соединения является карбид железа Fe_3C (цементит) – фаза, образующаяся в железоуглеродистых сплавах (сталях и чугунах).

Химические соединения имеют особенности, отличающие их от твердых растворов:

- соединение имеет строго определенное соотношение между числом атомов элементов A и B , соответствующее стехиометрическому составу, выраженному формулой A_mB_n ;
- соединение имеет специфическую решетку, отличную от решеток исходных компонентов;
- соединения имеют постоянную температуру плавления (диссоциации);
- свойства соединения существенно отличаются от свойств исходных компонентов; например, соединение Fe_3C имеет высокую твердость, но очень хрупкое, что связано с наличием ковалентной связи между атомами Fe и C .

Если химическое соединение A_mB_n является устойчивым, т. е. не диссоциирует вплоть до температуры плавления, то его можно рассматривать как самостоятельный компонент C , способный образовывать сплавы с исходными компонентами A и B .

Соединения между металлами называются интерметаллидными фазами или интерметаллидами. Интерметаллиды образуются в системах CuZn , TiAl , TiNi , NiAl . Это фазы: CuZn , TiNi , Ni_3Al и др.

6.3. Виды металлических сплавов

Микроструктура и свойства сплавов зависят от характера взаимодействия компонентов при кристаллизации. В твердом состоянии сплавы могут образовывать следующие типы структур:

- 1) двухфазную механическую смесь зерен чистых компонентов;
- 2) непрерывный ряд неограниченных твердых растворов замещения (однофазный сплав);
- 3) ограниченные твердые растворы и их механическую смесь;
- 4) химические соединения и их механические смеси с исходными компонентами или ограниченными твердыми растворами.

Механическая смесь двух компонентов A и B образуется, если они не способны к взаимному растворению в твердом состоянии и не вступают в химические реакции друг с другом с образованием химического соединения. При таких условиях сплав будет состоять из кристаллов A и B (рис. 6.2), отчетливо выявляемой с помощью металлографии. В общем виде механические смеси обозначают: $A + B$.

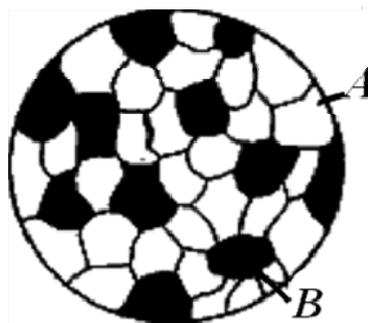


Рис. 6.2. Схема микроструктуры механической смеси

Рентгенограмма сплава содержит линии решеток компонентов A и B . Свойства зерен A и B тождественны свойствам объемных чистых металлов A и B . Химический анализ также показывает, что сплав состоит из двух химических элементов A и B . При этом весовая доля компонента B в сплаве соответствует исходной (до сплавления). Примеры сплавов, образующих механические смеси: $PbSb$, $BiCd$, $BeAl$, $CuPb$. На практике механические смеси чистых исходных компонентов встречаются редко.

6.4. Диаграммы состояния двойных сплавов

Диаграмма состояния сплава – это графическое изображение состояния сплава в зависимости от температуры и химического состава, в каждой точке которого можно определить:

- фазовый состав сплава (тип и число фаз);

- химический состав каждой фазы;
- массовую долю каждой фазы (в двухфазных областях).

Диаграмма состояния показывает только устойчивые или равновесные состояния. Поэтому диаграммы состояния называют также диаграммами фазового равновесия. При равновесии состояние сплава данного состава при данной температуре и давлении термодинамически стабильно, т. е. отсутствует стремление к изменению этого состояния во времени. *Неравновесные фазы не описываются диаграммой состояния.* Однако равновесные состояния являются базовыми, и во многих случаях они позволяют предсказать неравновесные состояния данной системы.

6.5. Правило фаз Гиббса

Общие закономерности сосуществования устойчивых фаз могут быть выражены в математической форме, именуемой правилом фаз или законом Гиббса.

Правило фаз показывает количественную зависимость между числом степеней свободы i , числом компонентов K и числом фаз Φ :

$$i = K - \Phi + 2. \quad (6.5)$$

Независимыми переменными в уравнении правила фаз являются концентрация, температура, давление. Если признать, что все превращения происходят при постоянном давлении, то число переменных уменьшается на единицу и уравнение правила фаз примет следующий вид:

$$i = K - \Phi + 1. \quad (6.6)$$

Число степеней свободы i (вариантность) показывает, какое количество переменных может изменяться в системе одновременно и независимо друг от друга, без изменения числа фаз, находящихся в равновесии.

Для случая, характеризуемого уравнением (6.6), таких переменных две – температура и концентрация.

Если $i = 2$ (система бивариантная), то в рассматриваемой области и температура, и концентрация могут изменяться независимо друг от друга. Это значит, что никаких превращений в сплаве не происходит (например, в жидком расплаве из двух компонентов $i = 2 - 1 + 1 = 2$).

Если $i = 1$ (система моновариантная), то это значит, что в данной области при изменении одного параметра (например, температуры сплава) одновременно по определенному закону изменяется и второй (концентрация). На кривой охлаждения будет наблюдаться перегиб (например, сплав из двух компонентов в области первичной кристаллизации будет иметь $i = 2 - 2 + 1 = 1$).

Если $i = 0$ (система нонвариантная), то это значит, что оба параметра (температура и концентрация) должны оставаться постоянными до

окончания данного превращения. На кривой охлаждения будет наблюдаться горизонтальная площадка при температуре этого превращения (например, сплав из 2-х компонентов при эвтектических концентрациях и температуре будет иметь $i = 2 - 3 + 1 = 0$).

6.6. Основные типы диаграмм состояния

Диаграммы состояния или диаграммы фазового равновесия в удобной графической форме показывают фазовый состав сплава в зависимости от температуры и концентрации компонентов. Диаграммы состояния строят для условий равновесия или условий, достаточно близких к ним. Они дают наглядное представление о процессах, происходящих в сплавах при нагревании и охлаждении, что может быть использовано при оценке физико-химических, механических и технологических свойств сплава и позволяет рационально подойти к выбору материалов для изготовления изделий.

Диаграммы состояния двойных систем строят в координатах «концентрация компонентов – температура». Линии, соединяющие точки аналогичных превращений в системе, разграничивают области существования равновесных фаз. Каждая точка на диаграмме определяет фазовый и химический состав сплава, а также его структуру при данной температуре.

В зависимости от взаимной растворимости и характера взаимодействия компонентов различают пять основных типов диаграмм.

6.6.1. Диаграмма состояния сплавов, образующих механические смеси чистых компонентов (1-го рода)

Диаграмма состояния сплавов 1 рода, образующих механические смеси из чистых компонентов, представлена на рис. 6.3.

Оба компонента в жидком состоянии неограниченно растворимы, а в твердом состоянии нерастворимы (или ничтожно мало растворимы) и не образуют химических реакций. На этой диаграмме линия MCN – линия ликвидус. Линия, проведенная по точкам начала кристаллизации, называется линией **ликвидус**. Выше этой линии сплав находится в жидком состоянии. Линия DCE – линия солидус. Линия, проведенная по точкам конца кристаллизации, называется линией **солидус**. Ниже линии солидус сплав находится в твердом (кристаллическом) состоянии. Между линиями ликвидус и солидус сплав находится в двухфазном состоянии: жидкость + кристаллы A или жидкость + кристаллы B . Точки M и N – температуры плавления компонентов A и B . При охлаждении жидкого сплава x в интервале между линиями ликвидус и солидус от точки 1 до 2 происходит образование кристаллов компонента B

(или A). При достижении температуры t_1 , весь оставшийся жидкий сплав превращается в эвтектическую смесь, состоящую из кристаллов A и B с химическим составом, соответствующим точке C . Точка C называется *эвтектической точкой*. При температуре t_1 и концентрации, соответствующей точке C , до завершения кристаллизации система будет неинвариантной ($i = 2 - 3 + 1 = 0$).

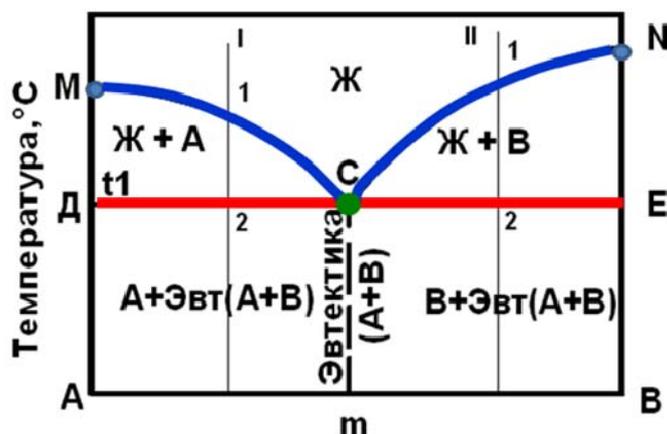


Рис. 6.3. Диаграмма состояния I сплавов, образующих механическую смесь из чистых компонентов

Эвтектику или эвтектическую структуру обозначают: $E = A + B$. Она образуется по эвтектической реакции $L_C \leftrightarrow A + B$ при эвтектической концентрации (точка C) и эвтектической температуре $t_E = t_1$. Сплав называют эвтектическим («эвтектика» – от др. греч.: легкоплавкий). Сплавы I (левее точки C) и II (правее точки C) называются доэвтектическими и заэвтектическими соответственно. В доэвтектических сплавах избыточным является металл A , в заэвтектических – металл B . Схема финишных микроструктур показана на рис. 6.4.

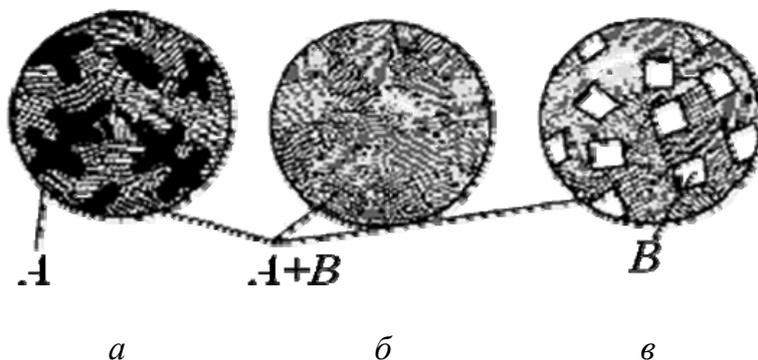


Рис. 6.4. Схема микроструктур сплавов, образующих механические смеси чистых компонентов: доэвтектического (а), эвтектического (б), заэвтектического (в)

Структурные составляющие сплава. Следует различать фазовый и структурный состав сплавов. Структурными составляющими называют отдельные структурно обособленные части сплава, имеющие характерное строение. Для данной системы твердыми фазами являются зерна A и B , а структурными составляющими – зерна A , зерна B и эвтектика ($A + B$).

6.6.2. Диаграмма состояния сплавов, образующих неограниченные твердые растворы (2-го рода)

Диаграмма состояния сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (2 рода) представлена на рис. 6.5.

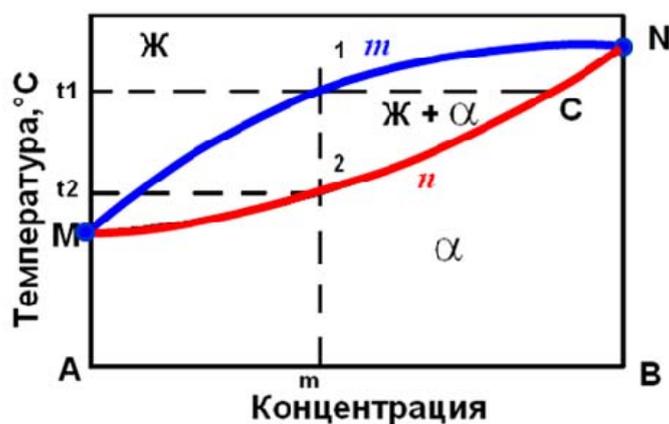


Рис. 6.5. Диаграмма состояния II сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Линия $M1N$ – линия ликвидус, линия $M2N$ – линия солидус. Точки M и N – температуры плавления компонентов A и B . При охлаждении жидкого сплава в интервале температур между линиями ликвидус и солидус (от точки 1 до точки 2) происходит выпадение кристаллов твердого раствора α разного химического состава, изменяющегося от точки C до точки 2. Поскольку растворимость компонентов в твердом состоянии неограниченна, и их решетки однотипны, то не имеет значения, на базе какого элемента образован твердый раствор. Поэтому между линиями ликвидус и солидус сплавы находятся в двухфазном ($L + \alpha$) состоянии. При медленном охлаждении концентрация всех зерен твердого раствора выравнивается за счет диффузии между кристаллами. При охлаждении сплава в интервале кристаллизации от t_1 до t_2 система будет моновариантной ($i = 2 - 2 + 1 = 1$).

6.6.3. Диаграмма состояния сплавов, образующих ограниченные твердые растворы и эвтектику (3-го рода)

Диаграмма состояния сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (3 рода) представлена на рис. 6.6.

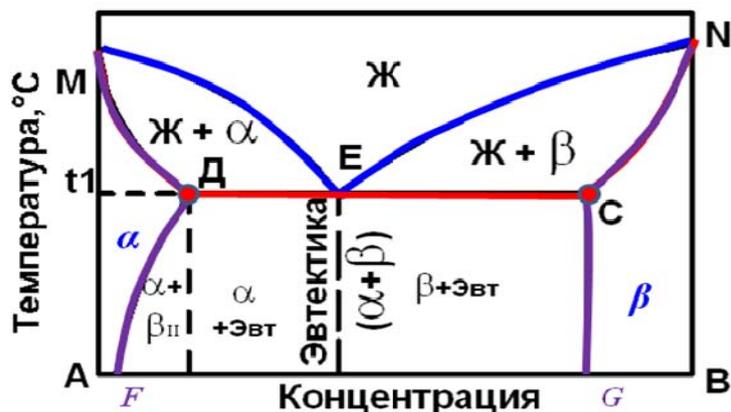


Рис. 6.6. Диаграмма состояния III рода сплавов с ограниченной растворимостью в твердом состоянии

Линия MEN – линия ликвидус, линия $MDECN$ – линия солидус, линия DEC – эвтектическая. Точки M и N – температуры плавления компонентов A и B . В сплавах данного типа существует некоторая взаимная растворимость компонентов A и B в твердом состоянии. Поэтому при кристаллизации из жидкости вместо зерен чистых компонентов A и B образуются зерна ограниченных твердых растворов на основе A и B , т. е. $\alpha = A(B)$ и $\beta = B(A)$. Предельная растворимость B в A , т. е. максимальная концентрация B в α -твердом растворе, зависит от температуры и определяется линией DF , а предельная растворимость A в β -твердом растворе, определяется линией CG . Эти линии называются *сольвус*.

Точка D определяет максимальную концентрацию компонента B в компоненте в α -твердом растворе. Точка C , в свою очередь, определяет максимальную концентрацию компонента A в β -твердом растворе.

Сплавы, находящиеся между линиями DF и CG , лежат за пределами растворимости и являются двухфазными, состоящими из механической смеси $\alpha + \beta$. Эти двухфазные сплавы принято делить на:

- *внеэвтектические*: слева от точки D и справа от точки C ;
- *доэвтектические*: концентрация B – от точки D до точки E ;
- *эвтектические*: концентрация точки E ;
- *заэвтектические*: концентрация B – от точки E до точки C .

Точка E – эвтектическая точка. При охлаждении жидкого сплава этой концентрации до температуры t_1 происходит одновременная кристаллизация твердых растворов α и β с образованием эвтектики, состоящей из кристаллов α и β . Согласно правилу фаз при температуре t_1 до полного затвердевания эвтектического сплава система будет *инвариантной* ($i = 2 - 3 + 1 = 0$).

При медленном охлаждении твердого раствора α от температуры t_1 до комнатной в связи с уменьшением растворимости из него будут выделяться субмикроскопические (вторичные) кристаллы твердого раствора β .

6.6.4. Диаграмма состояния сплавов, образующих ограниченные твердые растворы и перитектику (4-го рода)

Большинство двойных сплавов, компоненты которых ограничено растворимы в твердом состоянии, образуют эвтектику, т. е. жидкость кристаллизуется с образованием двух ограниченных твердых растворов: $L \leftrightarrow \alpha + \beta$. Часть сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии образуют *перитектику*. Диаграмма состояния сплавов с перитектическим превращением (IV рода), представлена на рис. 6.7.

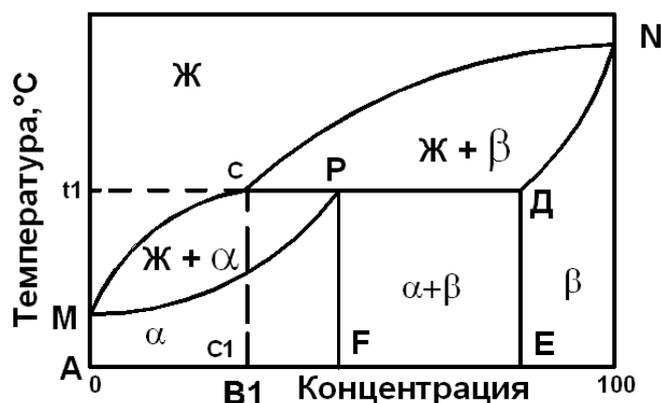


Рис. 6.7. Диаграмма состояния с перитектикой (IV рода)

Линия MCN – линия ликвидус, линия $MPDN$ – линия солидус. Точки M и N – температуры плавления компонентов A и B . Точка P – перитектическая точка. Линия CPD (температура t_1) – перитектическая линия. При охлаждении жидкого сплава с концентрацией F , соответствующей точке P , ранее выпавшие кристаллы твердого раствора β полностью реагируют с жидкостью и превращаются в кристаллы α -твердого раствора. При температуре t_1 система также будет инвариантной до завершения превращения ($i = 2 - 3 + 1 = 0$). В интервале концентраций между точками F и E образуется структура из твердых растворов α и β , а между точками F и A структура сплава будет состоять из одной фазы α -твердого раствора.

6.6.5. Диаграмма состояния сплавов, образующих устойчивые химические соединения (5-го рода)

Диаграмма состояния с устойчивыми химическими соединениями (5 рода) представлена на рис. 6.8.

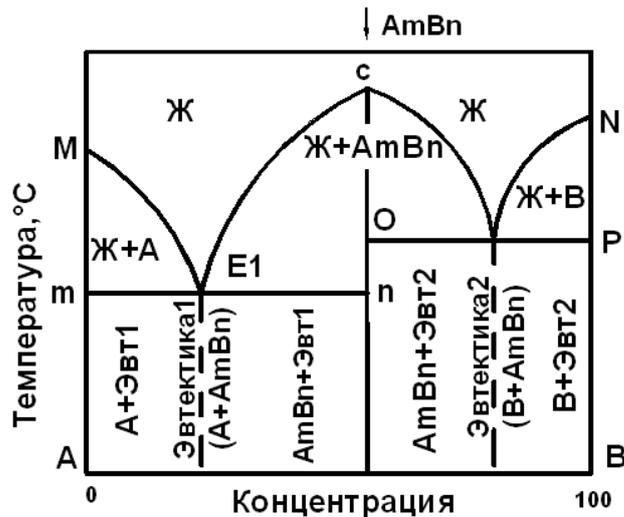


Рис. 6.8. Диаграмма состояния V рода с устойчивыми химическими соединениями

Линии ME_1CE_2N – линия ликвидус, линия $mnop$ – линия солидус. Точки M и N – температуры плавления компонентов A и B . Точка C – температура плавления химического соединения $AmBn$. Точки E_1 и E_2 – эвтектические точки.

Состав эвтектики E_1 будет $A + AmBn$, эвтектики E_2 – $B + AmBn$. При кристаллизации эвтектических сплавов система будет невариантной в обоих случаях ($i = 2 - 3 + 1 = 0$). Диаграмма состояния с устойчивым химическим соединением может быть представлена и в других видах, где наряду с чистыми компонентами и одним химическим соединением могут быть и твердые растворы (ограниченные и неограниченные) и другие химические соединения.

6.7. Правило отрезков и правило рычага

В любой точке диаграммы равновесия, когда в сплаве одновременно существуют две фазы, можно определить концентрацию и количество обеих фаз, используя правило отрезков или правило рычага.

С этой целью из заданной точки на диаграмме состояния проводят горизонтальную прямую влево и вправо до пересечения с ближайшими границами однофазных областей (это может быть чистый компонент A , или линия ликвидуса...). Затем на этом отрезке необходимо определить все точки пересечения и касания его с однофазными областями. Проекция точек пересечения на ось концентраций показывают состав фаз.

Например, задан сплав X при температуре t_1 на диаграмме состояния 1 рода (точка a на рис. 6.9). Через точку a проводим горизонтальную линию, параллельную оси концентрации, и определяем точки пересечения с однофазными областями (точки b и C_1 , рис. 6.9)

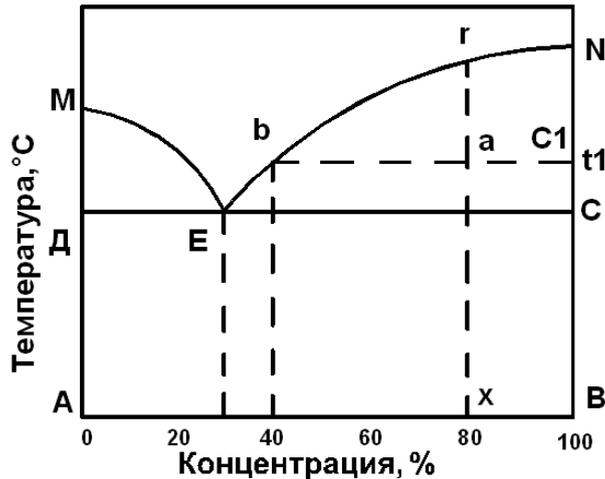


Рис. 6.9. Диаграмма состояния I рода (с применением к ней правила отрезков)

Составы фаз в сплаве X при температуре t_1 определяются проекциями точек b и C_1 на ось концентраций. Состав жидкой фазы будет соответствовать точке b , а твердой фазы – точке C_1 .

Для того, чтобы определить количественное соотношение фаз при данной температуре t_1 , через заданную точку проводят горизонтальную линию. Отрезки этой линии между заданной точкой и точками, определяющими состав фаз, обратно пропорциональны количествам этих фаз.

Для сплава X при температуре t_1 это соотношение будет иметь вид:

$$\frac{C_1 a}{b a} = \frac{Q_{ж}}{Q_B} \quad \text{или} \quad \frac{C_1 a}{b C_1} = \frac{Q_{ж}}{Q}, \quad (6.7)$$

где $Q_{ж}$ – количество жидкой фазы; Q_B – количество кристаллов компонента B ; Q – общее количество сплава.

Отсюда количество жидкой фазы в процентах будет

$$Q_{ж} = \frac{C_1 a}{b C_1} \cdot 100 \% = \frac{100 - 80}{100 - 40} \cdot 100 = 33,3 \%$$

Тогда $Q_B = 100 - 33,3 = 66,7\%$, т. е. при температуре t_1 сплав X будет состоять из $66,7\%$ кристаллов компонента B и $33,3\%$ жидкого раствора компонентов A и B .

По правилу отрезков подобным же образом можно определить объем эвтектики и объем кристаллов B после затвердевания.

Для сплава X

$$Q_{эвт} = \frac{x B}{e_1 B} \cdot 100 \% = \frac{100 - 80}{100 - 26} \cdot 100 \% = 27 \%$$

Правило отрезков применимо для всех двухфазных областей любых диаграмм состояний.

6.8. Пример работы с диаграммами состояния

Пусть дана диаграмма, представленная на рис. 1. Зарисовываем ее и дальнейшее решение проводим с помощью этого рисунка.

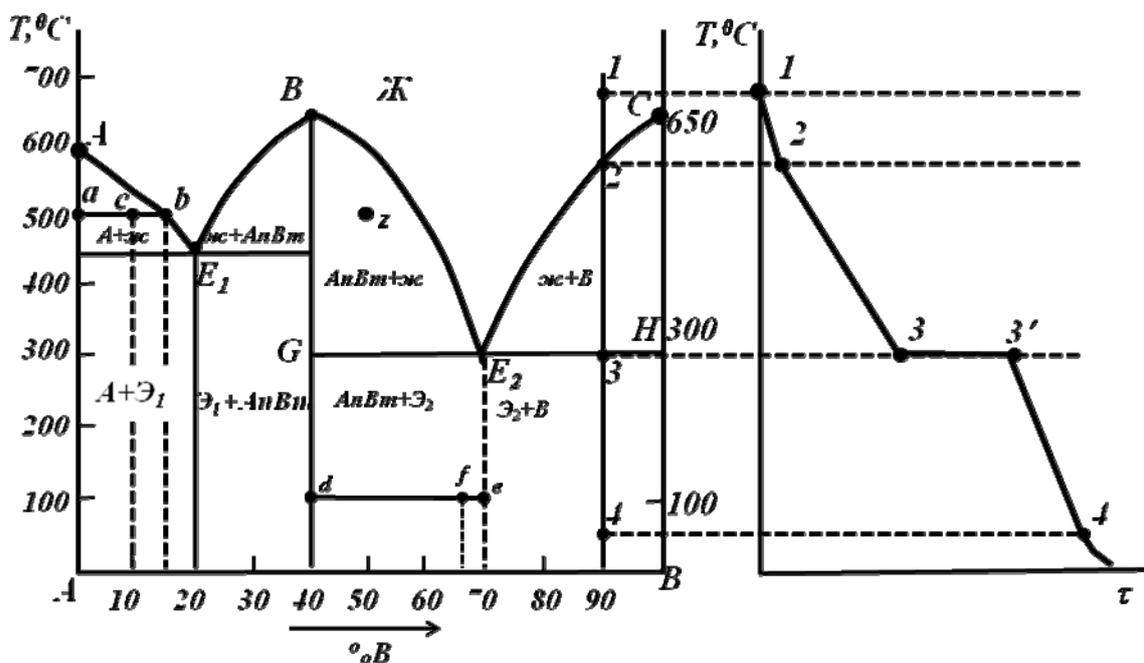


Рис. 6.10. Диаграмма состояния с образованием устойчивого химического соединения и кривая охлаждения сплава 90 % B + 10 % A

1. Описать превращения по диаграмме.

Название: диаграмма состояния для сплавов с образованием устойчивого химического соединения.

Точки: A – температура плавления компонента A; C – температура плавления компонента B; B – температура плавления химического соединения $AnBm$; E_1 – первая точка эвтектики; E_2 – вторая точка эвтектики.

Линии: AE_1BE_2C – линия ликвидус; DF и GH – линии солидус.

Фазы и структуры: Ж – расплав компонентов A и B; A – кристаллы компонента A; B – кристаллы компонента B; $AnBm$ – кристаллы химического соединения $AnBm$; \mathcal{E}_1 – первая эвтектика – мелкодисперсная механическая смесь кристаллов A и $AnBm$; \mathcal{E}_2 – вторая эвтектика – мелкодисперсная механическая смесь кристаллов $AnBm$ и B.

2. Определить при помощи правила отрезков структуру сплава.

Начальные данные: 10 % B, $T = 500^\circ\text{C}$.

Этим данным соответствует точка c на диаграмме (рис. 6.10). В этой точке две фазы, расплав и кристаллы компонента A, т. е. правило

отрезков применимо. Через точку c проводим горизонтальный отрезок ab до пересечения с ближайшими линиями диаграммы. Составляем пропорцию и решаем ее, измерив длину всех отрезков (буквой Q обозначаем массу). При решении необходимо помнить, что при составлении пропорции отрезок, соответствующий данной фазе, – это дальний от нее отрезок, т. е. расплаву соответствует отрезок ac , а кристаллам A – cb . Общая масса – это 100 %, и ей соответствует общий отрезок ab .

$$\frac{Q_A}{Q_{total}} = \frac{cb}{ab}; \quad \frac{Q_A}{100\%} = \frac{5}{15}; \quad Q_A = \frac{5}{15} \cdot 100\% = 33,3\%;$$

$$Q_L = 100\% - 33,3\% = 66,7\%.$$

Химический состав расплава описывается точкой b (15 % B + 85 % A), а твердой фазы – точкой a (100 % A).

Ответ: $Q_A = 33,3\%$; $Q_{ж} = Q_L = 66,7\%$; $C_A = 100\% A$; $C_{ж} = 15\% B + 85\% A$.

3. Определить при помощи правила отрезков химический состав сплава по заданной структуре.

Дано: $Q_{AnBm} = 10\%$, $Q_{(AnBm + B)} = 90\%$, $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$.

Эта задача является обратной задаче 2: дано весовое соотношение и надо найти точку на диаграмме, которой оно соответствует. Из данных задачи следует, что в искомой области присутствуют кристаллы $AnBm$ и вторая эвтектика – это область под отрезком GE_2 на диаграмме. В этой области проводим горизонтальный отрезок de при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$. На этом отрезке существует некоторая точка f , которая соответствует условиям задачи, соответственно можно составить пропорцию и решить ее:

$$\frac{Q_{AnBm}}{Q_{total}} = \frac{fe}{de}; \quad \frac{10\%}{100\%} = \frac{fe}{30}; \quad fe = 3.$$

Т. к. длина отрезка fe найдена, можно определить химический состав сплава в точке f : 67 % B и 33 % A .

Ответ: $C_{сплав} = 67\% B + 33\% A$, (%); $C_{AnBm} = 40\% B + 60\% A$;

$C_{(AnBm + B)} = 70\% B + 30\% A$.

4. Построить кривую охлаждения для сплава.

Дано: 90 % B .

Проводим вертикальную линию для данного химического состава и все точки пересечения этой линии с линиями диаграммы последовательно нумеруем, первая точка должна быть в расплаве (рис. 6.10). При построении надо помнить, что:

1) если в данной точке начинается кристаллизация, то выделяется тепло и охлаждение идет медленнее (более пологий участок);

2) если число степеней свободы равно нулю, то на кривой охлаждения будет горизонтальный участок.

Решение приведено на рис. 6.10 справа:

Точка 1. $i_1 = 2 - 1 + 1 = 2$, т. к. 2 компонента и 1 фаза: от точки 1 до точки 2 расплав остывает.

Точка 2. Начинается кристаллизация компонента B , охлаждение пойдет медленнее. $i_2 = 2 - 2 + 1 = 1$, т. к. 2 компонента и 2 фазы: от точки 2 до точки 3 кристаллизуется компонент B .

Точка 3. Линия эвтектики. Здесь одновременно кристаллизуются компонент B и химическое соединение $AnBm$, т. е. вторая эвтектика, поэтому в равновесии находятся 3 фазы – Ж и кристаллы B и $AnBm$.

$i_3 = 2 - 3 + 1 = 0$. На кривой охлаждения наблюдается горизонтальный участок $33'$, т. е. температура не меняется, пока весь расплав не превратится во вторую эвтектику: от точки 3 до точки 4 остывает механическая смесь фаз $AnBm$ и B .

Точка 4. $i_4 = 2 - 2 + 1 = 1$.

5. Найти число степеней свободы в точке.

Дано: 50 % B , $T = 500$ °С.

На рис. 1 это точка z . По формуле Гиббса $i = K - \Phi + 1$. У нас 2 компонента (A и B), 2 фазы ($AnBm$ и Ж), поэтому $i = 2 - 2 + 1 = 1$.

6.9. Варианты заданий для самостоятельной работы

Вариант 1

- По диаграмме (рис. 6.11) описать все превращения (название диаграммы, описание всех точек, линий, фаз и структур).

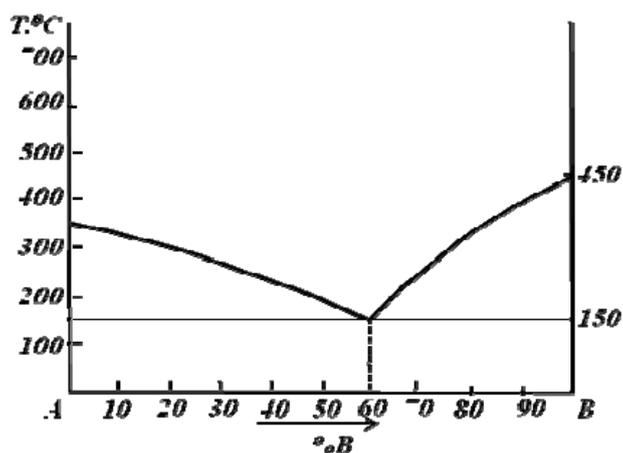


Рис. 6.11

- Определить с помощью правила отрезков:
 - структуру сплава с 90 % B при $T = 200$ °С;
 - химический состав сплава по структуре $Q_{(A+B)} = 90$ %, $Q_A = 10$ % при $T = 100$ °С ($Q_{(A+B)}$ – количество соответствующей эвтектики).

Определить химический состав найденных (задание *a*) и заданных (задание *b*) фаз.

3. Начертить кривую охлаждения для сплава содержащего 45 % *B*.
4. Определить число степеней свободы для сплава с 60 % *B* при $T=150$ °С.

Вариант 2

1. По диаграмме (рис. 6.12) описать все превращения (название диаграммы, описание всех точек, линий, фаз и структур).
2. Определить с помощью правила отрезков:
 - а) структуру сплава с 25 % *B* при $T=300$ °С;
 - б) химический состав сплава по структуре $Q_{\beta}=33$ %, $Q_{(\alpha+\beta)}=67$ % при $T=100$ °С ($Q_{(\alpha+\beta)}$ – количество соответствующей эвтектики). Определить химический состав найденных (задание *a*) и заданных (задание *b*) фаз.
3. Начертить кривую охлаждения для сплава, содержащего 15 % *B*.
4. Определить число степеней свободы для сплава с 95 % *B* при $T=200$ °С.

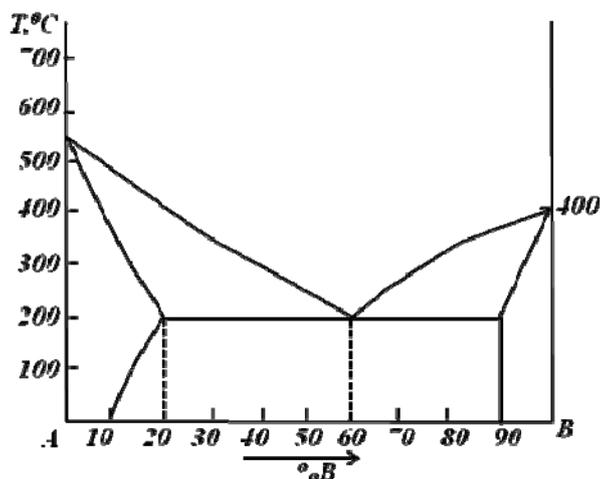


Рис. 6.12

Вариант 3

1. По диаграмме (рис. 6.13) описать все превращения (название диаграммы, описание всех точек, линий, фаз и структур).
2. Определить с помощью правила отрезков:
 - а) структуру сплава с 70 % *B* при $T=400$ °С;
 - б) химический состав сплава по структуре $Q_{\alpha}=50$ %, $Q_{\text{ж}}=50$ % при $T=300$ °С. Определить химический состав найденных (задание *a*) и заданных (задание *b*) фаз.

3. Начертить кривую охлаждения для сплава, содержащего 50 % *B*.
4. Определить число степеней свободы для сплава с 20 % *B* при $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

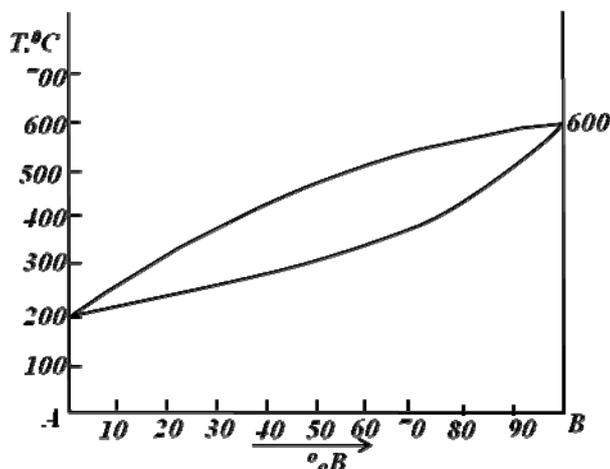


Рис. 6.13

Вариант 4

1. По диаграмме (рис. 6.14) описать все превращения (название диаграммы, описание всех точек, линий, фаз и структур).
2. Определить с помощью правила отрезков:
 - а) структуру сплава с 80 % *B* при $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$;
 - б) химический состав сплава по структуре $Q_{\beta} = 83\%$, $Q_{\alpha} = 17\%$ при $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($Q_{(\alpha+\beta)}$ – количество соответствующей эвтектики). Определить химический состав найденных (задание а) и заданных (задание б) фаз.
3. Начертить кривую охлаждения для сплава, содержащего 60 % *B*.
4. Определить число степеней свободы для сплава с 20 % *B* при $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

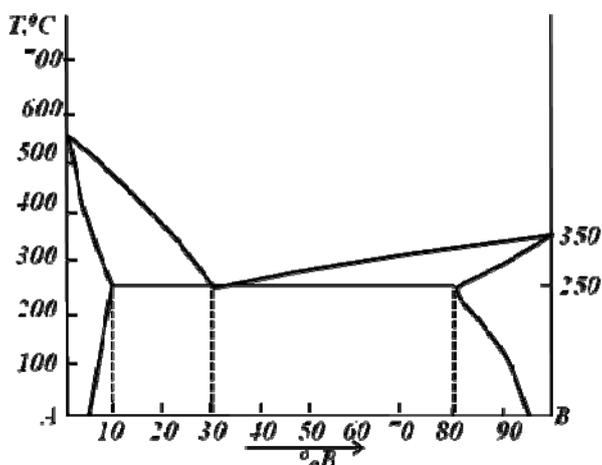


Рис. 6.14

Вариант 5

1. По диаграмме (рис. 6.15) описать все превращения (название диаграммы, описание всех точек, линий, фаз и структур).
2. Определить с помощью правила отрезков:
 - а) структуру сплава с 10 % B при $T=200$ °С;
 - б) химический состав сплава по структуре $Q_{\text{ж}}=60$ %, $Q_{\text{AnBm}}=40$ % при $T=400$ °С $Q_{(A+AnBm)}$, $Q_{(AnBm+B)}$ – количество соответствующих эвтектик. Определить химический состав найденных (задание a) и заданных (задание b) фаз.
3. Начертить кривую охлаждения для сплава, содержащего 40 % B .
4. Определить число степеней свободы для сплава с 60 % B при $T=350$ °С.

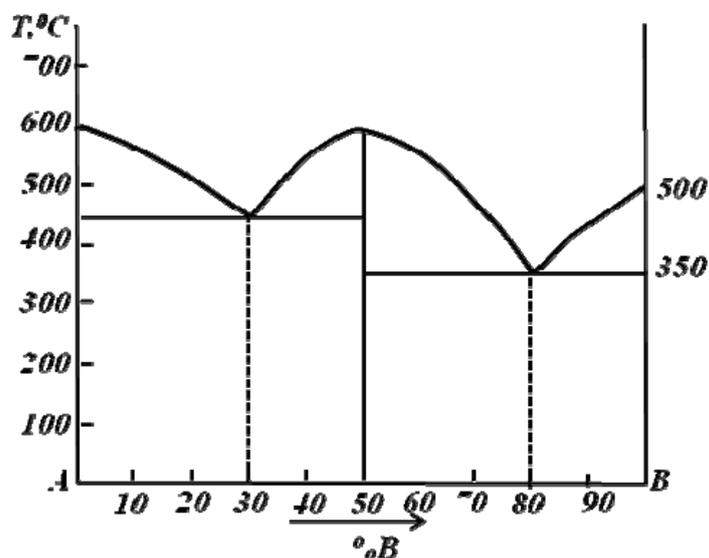


Рис. 6.15

Вариант 6

1. По диаграмме (рис. 6.16) описать все превращения (название диаграммы, описание всех точек, линий, фаз и структур).
2. Определить с помощью правила отрезков:
 - а) структуру сплава с 75 % B при $T=300$ °С;
 - б) химический состав сплава по структуре $Q_A=30$ %, $Q_{(A+B)}=70$ % при $T=150$ °С ($Q_{(A+B)}$ – количество соответствующей эвтектики). Определить химический состав найденных (задание a) и заданных (задание b) фаз.
3. Начертить кривую охлаждения для сплава, содержащего 90 % B .
4. Определить число степеней свободы для сплава с 10 % B при $T=400$ °С.

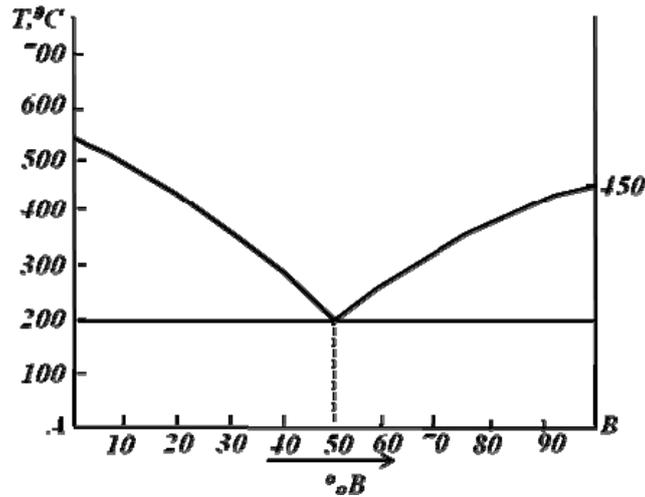


Рис. 6.16

Вариант 7

1. По диаграмме (рис. 6.17) описать все превращения (название диаграммы, описание всех точек, линий, фаз и структур).
2. Определить с помощью правила отрезков:
 - а) структуру сплава с 20 % B при $T = 300$ °C;
 - б) химический состав сплава по структуре $Q_{\beta} = 10$ %, $Q_{(\alpha+\beta)} = 90$ % при $T = 200$ °C ($Q_{(\alpha+\beta)}$ – количество соответствующей эвтектики). Определить химический состав найденных (задание a) и заданных (задание b) фаз.
3. Начертить кривую охлаждения для сплава, содержащего 25 % B .
4. Определить число степеней свободы для сплава с 70 % B при $T = 300$ °C.

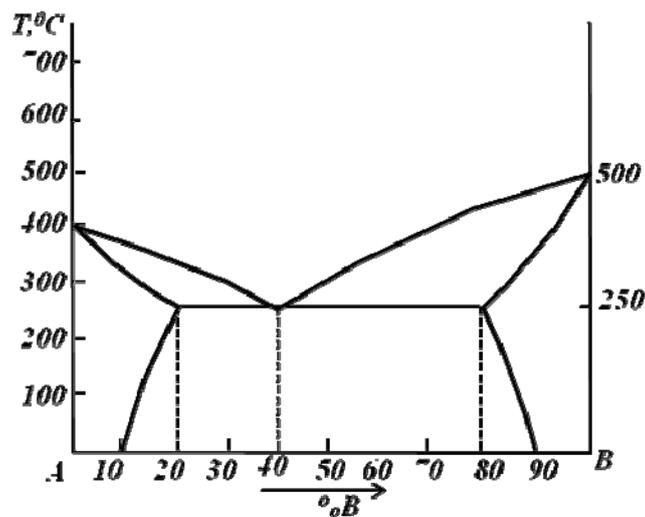


Рис. 6.17

Вариант 8

1. По диаграмме (рис. 6.18) описать все превращения (название диаграммы, описание всех точек, линий, фаз и структур).
2. Определить с помощью правила отрезков:
 - а) структуру сплава с 30 % *B* при $T=200$ °С;
 - б) химический состав сплава по структуре $Q_{\beta}=40$ %, $Q_{\text{ж}}=60$ % при $T=300$ °С. Определить химический состав найденных (задание *a*) и заданных (задание *b*) фаз.
3. Начертить кривую охлаждения для сплава, содержащего 90 % *B*.
4. Определить число степеней свободы для сплава с 10 % *B* при $T=300$ °С.

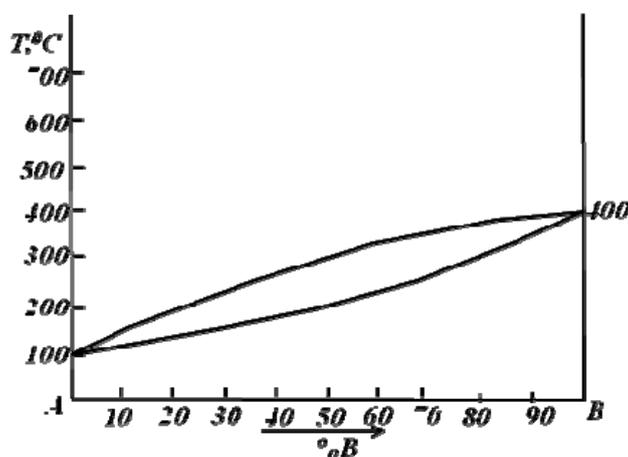


Рис. 6.18

Вариант 9

1. По диаграмме (рис. 6.19) описать все превращения (название диаграммы, описание всех точек, линий, фаз и структур).

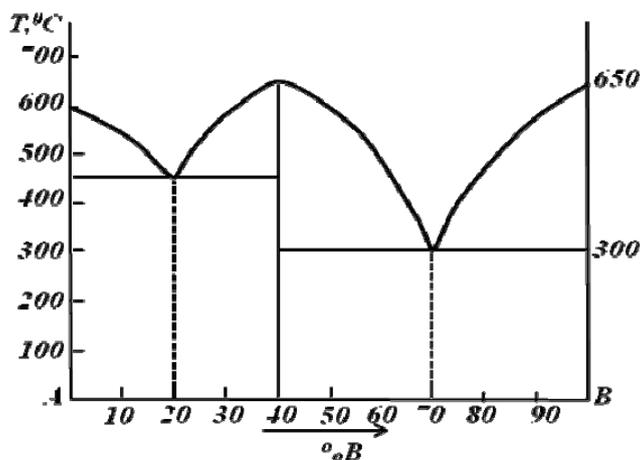


Рис. 6.19

2. Определить с помощью правила отрезков:
 - а) структуру сплава с 50 % B при $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$;
 - б) химический состав сплава по структуре $Q_{(A+AnBm)}=75\%$, $Q_{AnBm}=25\%$ при $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$. $Q_{(A+AnBm)}$, $Q_{(AnBm+B)}$ – количество соответствующих эвтектик. Определить химический состав найденных (задание a) и заданных (задание b) фаз.
3. Начертить кривую охлаждения для сплава, содержащего 55 % B .
4. Определить число степеней свободы для сплава с 90 % B при $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Вариант 10

1. По диаграмме (рис. 6.20) описать все превращения (название диаграммы, описание всех точек, линий, фаз и структур).
2. Определить с помощью правила отрезков:
 - а) структуру сплава с 20 % B при $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$;
 - б) химический состав сплава по структуре $Q_{\beta}=10\%$, $Q_{(\alpha+\beta)}=90\%$ при $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ $Q_{(\alpha+\beta)}$ – количество (соответствующей эвтектики). Определить химический состав найденных (задание a) и заданных (задание b) фаз.
3. Начертить кривую охлаждения для сплава, содержащего 25 % B .
4. Определить число степеней свободы для сплава с 70 % B при $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

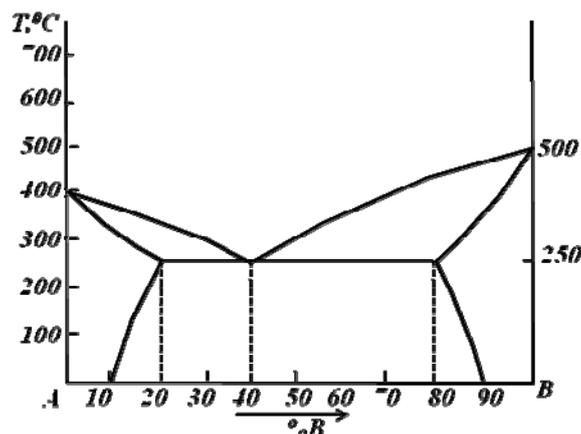


Рис. 6.20

Вариант 11

1. По диаграмме (рис. 6.21) описать все превращения (название диаграммы, описание всех точек, линий, фаз и структур).
2. Определить с помощью правила отрезков:
 - а) структуру сплава с 20 % B при $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$;

б) химический состав сплава по структуре $Q_B = 10\%$, $Q_{\text{ж}} = 90\%$ при $T = 300^\circ\text{C}$. Определить химический состав найденных (задание *a*) и заданных (задание *b*) фаз.

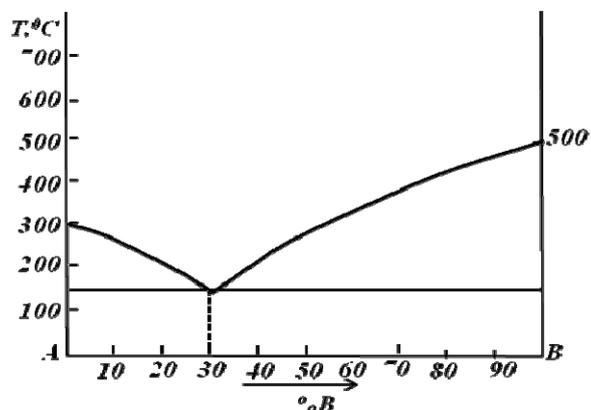


Рис. 6.21

3. Начертить кривую охлаждения для сплава, содержащего 95 % *B*.
4. Определить число степеней свободы для сплава с 70 % *B* при $T = 150^\circ\text{C}$.

Вариант 12

1. По диаграмме (рис. 6.22) описать все превращения (название диаграммы, описание всех точек, линий, фаз и структур).
2. Определить с помощью правила отрезков:
 - а) структуру сплава с 25 % *B* при $T = 600^\circ\text{C}$;
 - б) химический состав сплава по структуре $Q_{\text{ж}} = 20\%$, $Q_{\alpha} = 80\%$ при $T = 500^\circ\text{C}$. Определить химический состав найденных (задание *a*) и заданных (задание *b*) фаз.
3. Начертить кривую охлаждения для сплава, содержащего 0 % *B*.
4. Определить число степеней свободы для сплава с 40 % *B* при $T = 550^\circ\text{C}$.

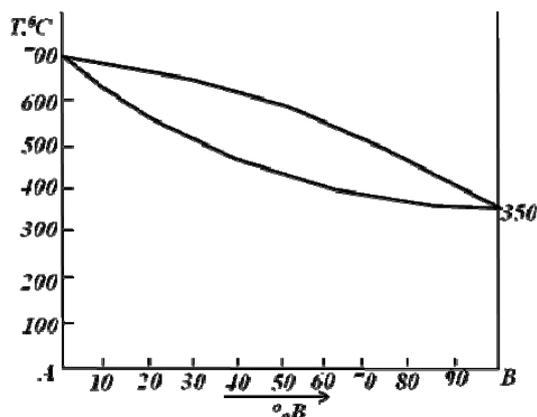


Рис. 6.22

Вариант 13

1. По диаграмме (рис. 6.23) описать все превращения (название диаграммы, описание всех точек, линий, фаз и структур).
2. Определить с помощью правила отрезков:
 - а) структуру сплава с 80 % *B* при $T=300\text{ }^\circ\text{C}$;
 - б) химический состав сплава по структуре $Q_\alpha=17\%$, $Q_\beta=83\%$ при $T=100\text{ }^\circ\text{C}$ ($Q_{(\alpha+\beta)}$ – количество соответствующей эвтектики). Определить химический состав найденных (задание *a*) и заданных (задание *b*) фаз.
3. Начертить кривую охлаждения для сплава, содержащего 10 % *B*.
4. Определить число степеней свободы для сплава с 50 % *B* при $T=200\text{ }^\circ\text{C}$.

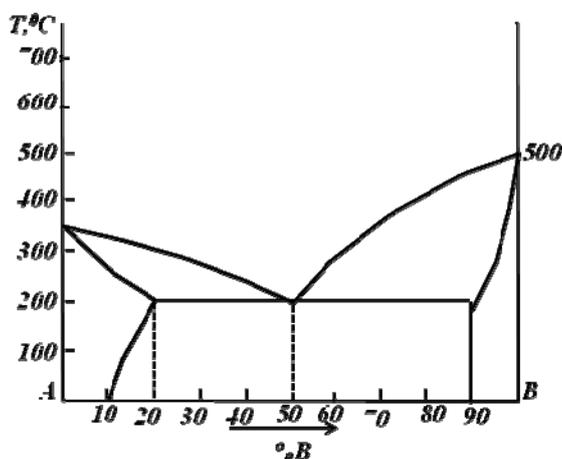


Рис. 6.23

Вариант 14

1. По диаграмме (рис. 6.24) описать все превращения (название диаграммы, описание всех точек, линий, фаз и структур).

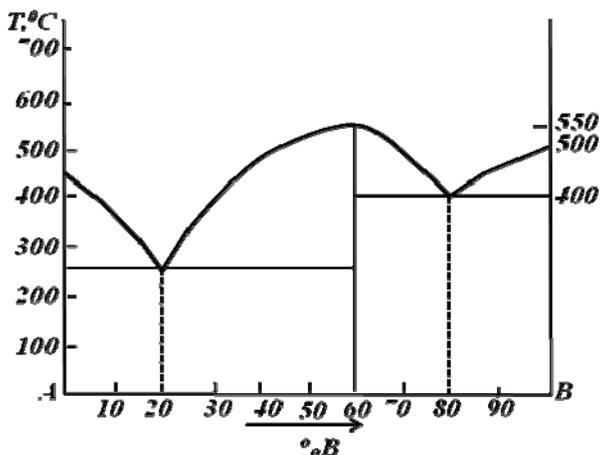


Рис. 6.24

2. Определить с помощью правила отрезков:
 - а) структуру сплава с 40 % B при $T=350$ °С;
 - б) химический состав сплава по структуре $Q_{AnBm} = 30$ %, $Q_{(AnBm+B)} = 70$ % при $T=100$ °С. $Q_{(AnBm+B)}$ – количество соответствующей эвтектики. Определить химический состав найденных (задание a) и заданных (задание b) фаз.
3. Начертить кривую охлаждения для сплава, содержащего 50 % B .
4. Определить число степеней свободы для сплава с 70 % B при $T=400$ °С.

Вариант 15

1. По диаграмме (рис. 6.25) описать все превращения (название диаграммы, описание всех точек, линий, фаз и структур).
2. Определить с помощью правила отрезков:
 - а) структуру сплава с 80 % B при $T=100$ °С;
 - б) химический состав сплава по структуре $Q_{ж} = 38$ %, $Q_{A} = 62$ % при $T=300$ °С. Определить химический состав найденных (задание a) и заданных (задание b) фаз.
3. Начертить кривую охлаждения для сплава, содержащего 70 % B .
4. Определить число степеней свободы для сплава с 70 % B при $T=250$ °С.

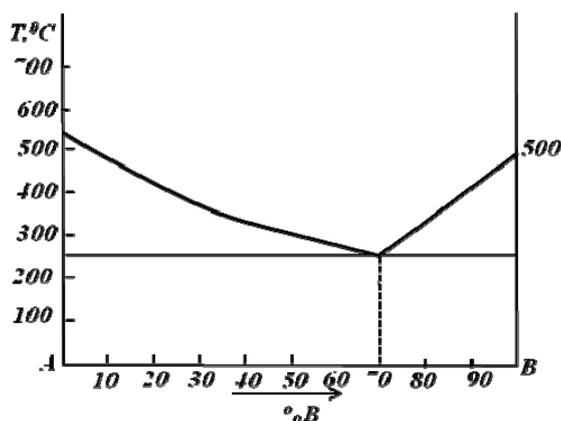


Рис. 6.25

Вариант 16

1. По диаграмме (рис. 6.26) описать все превращения (название диаграммы, описание всех точек, линий, фаз и структур).
2. Определить с помощью правила отрезков:
 - а) структуру сплава с 70 % B при $T=100$ °С;
 - б) химический состав сплава по структуре $Q_{a} = 25$ %, $Q_{ж} = 75$ % при $T=200$ °С. Определить химический состав найденных (задание a) и заданных (задание b) фаз.

3. Начертить кривую охлаждения для сплава, содержащего 80 % *B*.
4. Определить число степеней свободы для сплава с 90 % *B* при $T = 150$ °С.

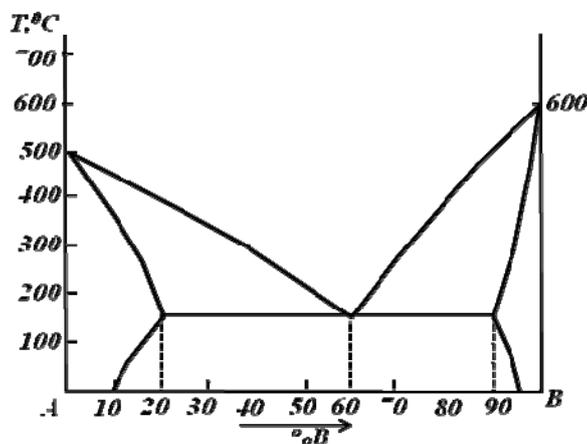


Рис. 6.26

Вариант 17

1. По диаграмме (рис. 6.27) описать все превращения (название диаграммы, описание всех точек, линий, фаз и структур).
2. Определить с помощью правила отрезков:
 - а) структуру сплава с 20 % *B* при $T = 150$ °С;
 - б) химический состав сплава по структуре $Q_{\alpha} = 40$ %, $Q_{\beta} = 60$ % при $T = 300$ °С. Определить химический состав найденных (задание *a*) и заданных (задание *b*) фаз.
3. Начертить кривую охлаждения для сплава, содержащего 90 % *B*.
4. Определить число степеней свободы для сплава с 10 % *B* при $T = 300$ °С.

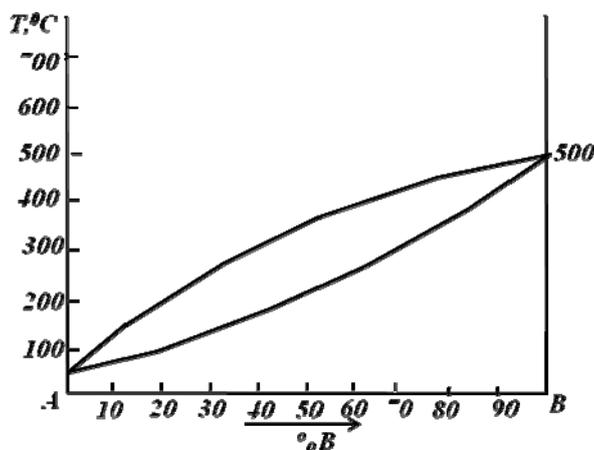


Рис. 6.27

Вариант 18

1. По диаграмме (рис. 6.28) описать все превращения (название диаграммы, описание всех точек, линий, фаз и структур).
2. Определить с помощью правила отрезков:
 - а) структуру сплава с 50 % B при $T=100\text{ }^\circ\text{C}$;
 - б) химический состав сплава по структуре $Q_\beta=20\%$, $Q_\alpha=80\%$ при $T=300\text{ }^\circ\text{C}$. Определить химический состав найденных (задание 2) и заданных (задание 3) фаз.

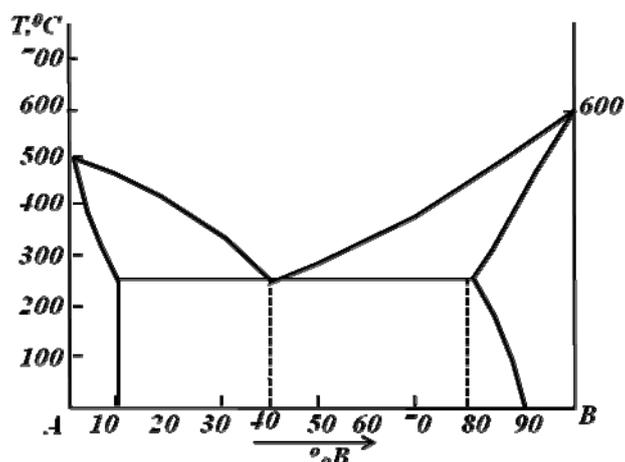


Рис. 6.28

3. Начертить кривую охлаждения для сплава, содержащего 10 % B .
4. Определить число степеней свободы для сплава с 85 % B при $T=50\text{ }^\circ\text{C}$.

Вариант 19

1. По диаграмме (рис. 6.29) описать все превращения (название диаграммы, описание всех точек, линий, фаз и структур).

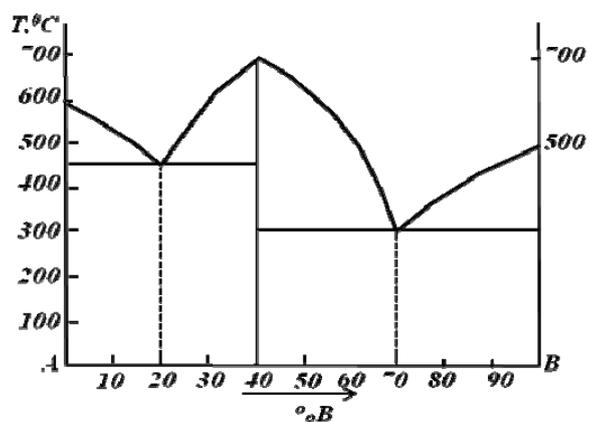


Рис. 6.29

- Определить с помощью правила отрезков:
 - структуру сплава с 60 % B при $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$;
 - химический состав сплава по структуре $Q_{\text{ж}}=80\%$, $Q_A=20\%$ при $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Определить химический состав найденных (задание a) и заданных (задание b) фаз.
- Начертить кривую охлаждения для сплава, содержащего 40 % B .
Определить число степеней свободы для сплава с 70 % B при 300 °С.

Вариант 20

- По диаграмме (рис. 6.30) описать все превращения (название диаграммы, описание всех точек, линий, фаз и структур).
- Определить с помощью правила отрезков:
 - структуру сплава с 10 % B при $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$;
 - химический состав сплава по структуре $Q=18\%$, $Q_{(A+B)}=82\%$ при $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ $Q_{(A+B)}$ – количество (соответствующей эвтектики).
Определить химический состав найденных (задание a) и заданных (задание b) фаз.
- Начертить кривую охлаждения для сплава, содержащего 5 % B .
- Определить число степеней свободы для сплава с 0 % B при $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

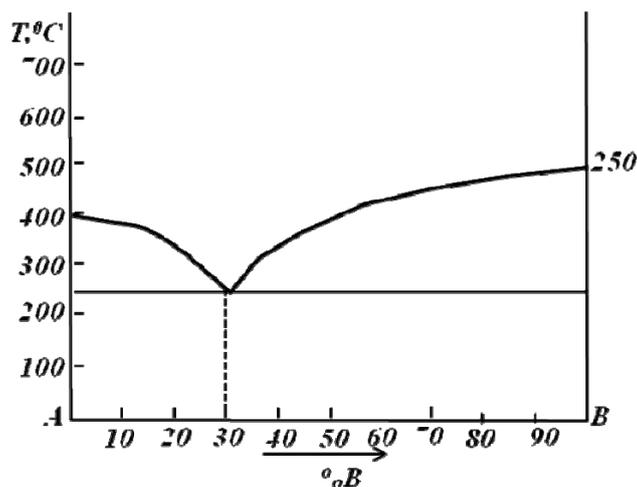


Рис. 6.30

6.10. Тестовые задания

- Какое из следующих утверждений справедливо для точки B на диаграмме состояния CuNi (рис. 6.31)?
 - сплав состоит из Cu фазы и Ni фазы
 - твердая и жидкая фазы имеют одинаковый состав

- (в) жидкая фаза содержит больше Ni, чем твердая
 (г) твердая фаза содержит больше Ni, чем жидкая.

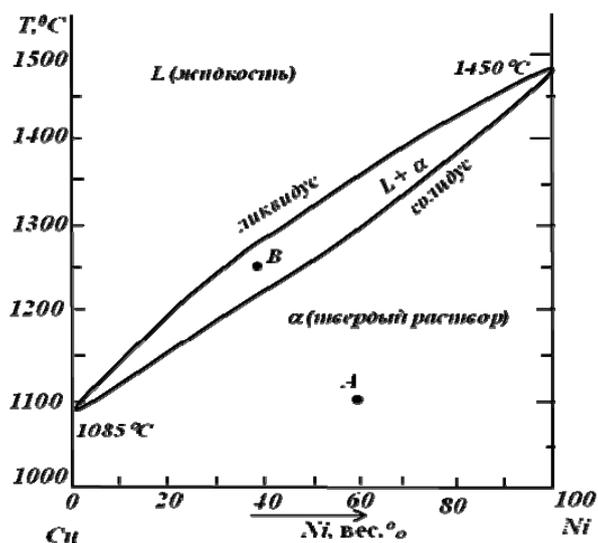


Рис. 6.31. Диаграмма состояния CuNi

2. При какой температуре начнется первичная кристаллизация жидкого сплава CuAg, содержащего 45 вес. % Ag, если охлаждение сплава начинается от 1200 °C (рис. 6.32)?
 (а) 1200 °C (б) 1100 °C
 (в) 900 °C (г) 779 °C

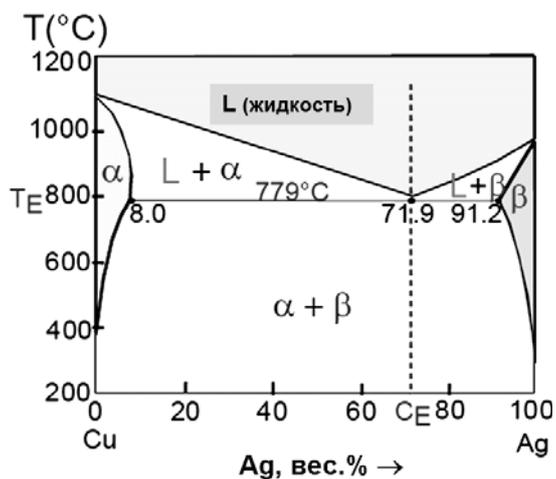


Рис. 6.32. Диаграмма состояния CuAg

3. Сплав CuAg (рис. 6.32) содержит 25 вес. % Ag. Каков состав α -фазы при 600 °C?
 (а) 96 вес. % Ag (б) 25 вес. % Ag
 (в) 8 вес. % Ag (г) 3 вес. % Ag

4. Какова массовая доля β -фазы в сплаве Cu–25 вес. % Ag (рис. 6.32) при 778 °C?
 (а) 0.204 (б) 0.796
 (в) 8.0 вес. %Ag (г) 91.2 вес. %Ag
5. Какая из следующих микроструктур (рис. 6.33) наилучшим образом характеризует финальную микроструктуру, которая формируется в сплаве Cu – 80 вес. % Ag (рис. 6.32), медленно охлаждаемом в интервале температур от 1200 до 200 °C?

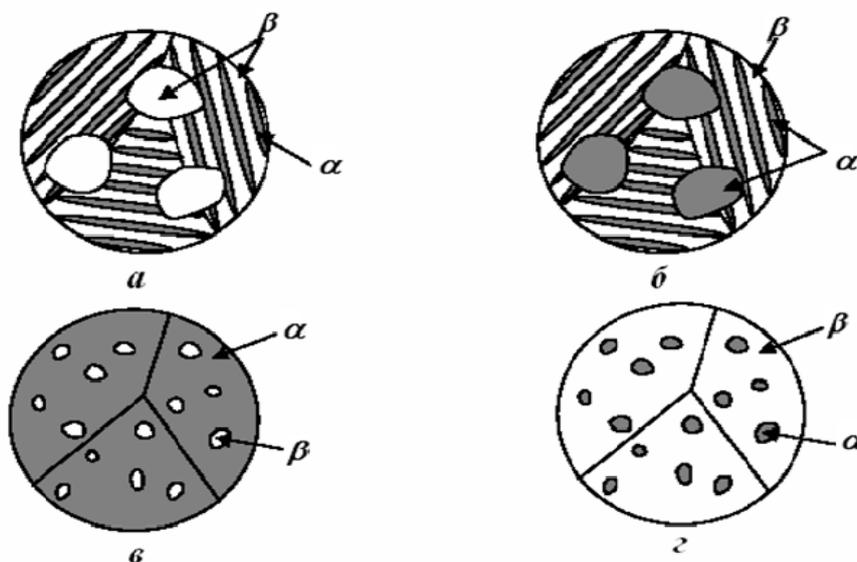


Рис. 6.33. Микроструктуры в сплаве Cu-Ag

- (а) микроструктура А (б) микроструктура Б
 (в) микроструктура В (г) микроструктура Г
6. Какая из микроструктур (рис. 6.33) наилучшим образом характеризует микроструктуру, которая формируется в сплаве Cu – 4 вес. % Ag (рис. 6.32), медленно охлаждаемом в интервале температур от 1200 до 200 °C?
 (а) микроструктура А (б) микроструктура Б
 (в) микроструктура В (г) микроструктура Г
7. На рис. 6.34 показана кривая охлаждения двойной системы. Сколько фаз существует в равновесии при температуре T_E , указанной стрелкой?
 (а) одна фаза (б) две фазы
 (в) три фазы (г) четыре фазы

10. Как влияет внутрикристаллитная ликвация на свойства сплава?
 - (а) повышает прочность и пластичность
 - (б) снижает пластичность и коррозионную стойкость
 - (в) повышает пластичность, но снижает коррозионную стойкость.
11. Какое влияние оказывает увеличение скорости охлаждения сплава при его кристаллизации на ликвацию по плотности?
 - а) не оказывает влияния
 - б) усиливает ликвацию
 - в) ослабляет ликвацию.
12. Какой из следующих сплавов системы CuNi (рис. 6.11) будет иметь наибольшую твердость? Ответ объяснить.
 - (а) материал А: 100 % Cu
 - (б) материал Б: 100 % Ni
 - (в) материал В: 50 % Cu + 50 % Ni
 - (г) все материалы будут иметь одинаковую твердость.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятий: система, компонент, фаза. В чем отличие понятий «двухкомпонентный сплав» и «двухфазный сплав»?
2. Назовите и охарактеризуйте основные типы фаз в металлических сплавах.
3. Объясните понятие «диаграмма состояния» и принцип ее построения.
4. Запишите правило фаз Гиббса, объясните физический смысл входящих в него параметров и приведите пример использования этого правила для проверки правильности построения диаграммы состояния.
5. Начертите и охарактеризуйте диаграмму состояния сплавов, образующих механические смеси.
6. Что такое эвтектика, эвтектическая концентрация, эвтектическая температура?
7. Объясните смысл терминов: эвтектический, доэвтектические и заэвтектические сплавы.
8. Объясните, как в процессе охлаждения формируется структура эвтектического, доэвтектических и заэвтектических сплавов.
9. Начертите и охарактеризуйте диаграмму состояния сплавов, образующих неограниченные твердые растворы.
10. На примере данной диаграммы состояния объясните правило отрезков и правило рычага.
11. Начертите и охарактеризуйте диаграмму состояния сплавов, образующих ограниченные твердые растворы.
12. Начертите и охарактеризуйте диаграмму состояния сплавов, образующих химические смеси.

ТЕМА 7

УПРУГИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ [2–3, 11–13]

Механические свойства твердого тела отражают его реакцию на воздействие некоторых внешних факторов. В простейшем случае такими внешними факторами являются механические воздействия: сжатие, растяжение, изгиб, удар, кручение. Механические свойства определяются в первую очередь силами связи, действующими между атомами или молекулами, составляющими твердое тело. При действии на кристалл внешней растягивающей нагрузки расстояние между атомами увеличивается и равновесное расположение их в кристалле нарушается. Это приводит к нарушению равенства сил притяжения и отталкивания, характерного для равновесного состояния атомов в решетке, и возникновению внутренних сил, стремящихся вернуть атомы в первоначальные положения равновесия. Величину этих сил, рассчитанную на единицу площади поперечного сечения кристалла, называют напряжением:

$$\sigma = \frac{F_{\text{вн.}}}{S}, \quad (7.1)$$

где $F_{\text{вн.}}$ – внешняя сила, S – площадь поперечного сечения кристалла. При однородном напряжении (одинаковом во всех точках тела) при равновесии силы, действующие на противоположные грани равны. Поэтому рассматриваются только силы, действующие на три взаимно перпендикулярные грани. Каждое из напряжений, действующих на три непараллельные грани куба, раскладывается на одну нормальную составляющую и две касательные, т. е. лежащие в рассматриваемой грани. Нормальные напряжения σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} – растягивающие или сжимающие, касательные – σ_{12} , σ_{21} , σ_{23} и т. д. – скальвающие или сдвиговые. Касательные напряжения способствуют развитию пластической деформации, а нормальные – разрыву межатомных связей, хрупкому разрушению твердого тела. Имеется девять компонент тензора механических напряжений:

$$T_{\text{напр.}} = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix} \quad (7.2)$$

Так как элементарный куб находится в состоянии равновесия и напряжение однородно, то $\sigma_{23} = \sigma_{32}$; $\sigma_{31} = \sigma_{13}$; $\sigma_{12} = \sigma_{21}$. Таким образом,

из 9-ти компонент тензора напряжений только шесть являются независимыми, и тензор оказывается симметричным $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$.

Деформация – это изменение объема или формы твердого тела без изменения его массы под действием внешней силы. Это процесс, при котором изменяется расстояние между какими-либо точками тела. Относительная деформация тела: $\varepsilon = (l_k - l_0) / l_0$, где l_0 – начальная длина тела; l_k – длина после приложения растягивающей силы. Деформация в любой точке есть производная смещения по координате (это безразмерная величина): $\varepsilon = du/dx$. Тензор деформации определяет деформированное состояние в данной точке тела. Он содержит девять компонент, шесть из которых являются независимыми, и является симметричным:

$$T_{\text{деф.}} = \begin{vmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} e_{11} & \frac{1}{2}(e_{12} + e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13} + e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{21} + e_{12}) & e_{22} & \frac{1}{2}(e_{23} + e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{31} + e_{13}) & \frac{1}{2}(e_{32} + e_{23}) & e_{33} \end{vmatrix}. \quad (7.3)$$

Диагональные компоненты e_{ii} описывают удлинение или сжатие, компоненты ε_{ij} являются компонентами деформации сдвига.

7.1. Закон Гука

Для изотропных твердых тел. При растяжении изотропного тела (для изотропного тела любые произвольно выбранные направления эквивалентны), когда деформация и напряжения достаточно малы, деформация пропорциональна напряжению:

$$\varepsilon = S\sigma, \quad (7.4)$$

S – константа упругой податливости (податливость). $1/S = C$ – константа упругой жесткости (жесткость), модуль Юнга $E = C$.

Размерность этих величин:

$$[S] = [\text{площадь}]/[\text{сила}] = [\text{объем}]/[\text{энергия}];$$

$$[C] = [\text{сила}]/[\text{площадь}] = [\text{энергия}]/[\text{объем}].$$

Чем меньше податливость, тем более жестким является кристалл. Тогда закон Гука: $\sigma = C\varepsilon = E\varepsilon$. Закон Гука для сдвиговой деформации при действии касательных (скалывающих) напряжений

$$\tau = \frac{F}{S} = G \frac{\Delta l}{h} = G \operatorname{tg} \alpha, \quad (7.5)$$

где G – модуль сдвига; $\operatorname{tg} \alpha$ – тангенс угла сдвига; F – сила; S – площадь сечения образца в плоскости сдвига.

В случае всестороннего сжатия (или растяжения) закон Гука имеет вид:

$$P = \chi \frac{\Delta V}{V} = \chi \Omega, \quad (7.6)$$

где P – гидростатическое давление, χ – коэффициент всестороннего сжатия (или модуль объемной деформации); Ω – объемная деформация.

Поперечная деформация при упругом растяжении или сжатии характеризуется коэффициентом Пуассона ν , равным отношению изменения размеров в поперечном направлении к их изменению в продольном направлении:

$$\nu = \frac{\frac{(r_1 - r_0)}{r_0}}{\frac{(l_1 - l_0)}{l_0}} = -\frac{dr/r_0}{dl/l_0}. \quad (7.7)$$

Существует связь между константами упругости и коэффициентом Пуассона:

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)}. \quad (7.8)$$

Зная две константы, всегда можно определить третью.

Обобщенный закон Гука устанавливает линейную зависимость не только между одним напряжением и соответствующей деформацией, но и между компонентами тензора напряжений и каждым компонентом тензора деформации. Обобщенный закон Гука для изотропного тела записывается для удлинений:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11} = \varepsilon_x &= \frac{1}{E} [\sigma_{11} - \nu(\sigma_{22} + \sigma_{33})] = \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)]; \\ \varepsilon_{22} = \varepsilon_y &= \frac{1}{E} [\sigma_{22} - \nu(\sigma_{11} + \sigma_{33})] = \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)]; \\ \varepsilon_{33} = \varepsilon_z &= \frac{1}{E} [\sigma_{33} - \nu(\sigma_{11} + \sigma_{22})] = \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)]. \end{aligned} \quad (7.9)$$

Для сдвигов:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{12} = \varepsilon_{xy} &= \frac{\sigma_{12}}{G} = \frac{\tau_{xy}}{G}; \\ \varepsilon_{23} = \varepsilon_{yz} &= \frac{\sigma_{23}}{G} = \frac{\tau_{yz}}{G}; \\ \varepsilon_{31} = \varepsilon_{zx} &= \frac{\sigma_{31}}{G} = \frac{\tau_{zx}}{G}. \end{aligned} \quad (7.10)$$

Для анизотропных тел. Для монокристаллов любые произвольно выбранные направления по свойствам неэквивалентны. Если деформация бесконечно мала и однородна, то каждая компонента тензора деформации линейно связана со всеми компонентами тензора напряжений и, наоборот, каждая компонента тензора напряжений линейно связана со всеми компонентами тензора деформаций. Закон Гука для анизотропных тел:

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (7.11)$$

либо

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (7.12)$$

где S_{ijkl} и C_{ijkl} – тензоры упругой податливости и упругой жесткости соответственно.

Так как тензоры деформации и напряжения являются симметричными тензорами второго ранга, то независимых компонент S_{ijkl} и C_{ijkl} будет 36. Наличие равенств $S_{ijkl} = S_{klij}$ и $C_{ijkl} = C_{klij}$ приводит к сокращению независимых компонент до 21. Столько констант имеет твердое тело, не обладающее никакой симметрией. Для кристаллов с кубической симметрией полное число упругих констант равно 3, так как направления $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$ взаимно перпендикулярны и полностью эквивалентны. Набор постоянных упругой жесткости сводится к матрице:

$$C_{ij} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{vmatrix}. \quad (7.13)$$

Между константами податливости и жесткости в зависимости от симметрии кристалла имеется определенная форма соотношения. Для кристаллов кубической сингонии:

$$\begin{aligned} C_{11} &= \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}; \\ C_{12} &= \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}; \\ C_{44} &= \frac{1}{S_4}. \end{aligned} \quad (7.14)$$

7.2. Плотность упругой энергии

Плотность упругой энергии U в приближении закона Гука является квадратичной функцией деформации:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 \tilde{C}_{\lambda\mu} e_{\lambda} e_{\mu}, \quad (7.15)$$

где индексы от 1 до 6 определяются таким образом: 1 = xx; 2 = yy; 3 = zz; 4 = yz; 5 = zx; 6 = xy. Коэффициенты \tilde{C} связаны с коэффициентами C :

$$C_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (\tilde{C}_{\alpha\beta} + \tilde{C}_{\beta\alpha}) = C_{\beta\alpha}. \quad (7.16)$$

Плотность упругой энергии кубического кристалла записывается в виде:

$$U = \frac{1}{2} C_{11} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2} C_4 (e_{yz}^2 + e_{zx}^2 + e_{xy}^2) + \frac{1}{2} C_{12} (e_{yy} e_{zz} + e_{zz} e_{xx} + e_{xx} e_{yy}). \quad (7.17)$$

При однородном расширении $e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = \delta/3$. Тогда энергия: $U = \frac{1}{6} (C_{11} + 2C_{12}) \delta^2$ или $U = \frac{1}{2} B \delta^2$, где $B = (h^2 + k^2 + l^2)_{\max} = \frac{4a^2}{\lambda^2}$ — объемный модуль упругости для кубического кристалла. Величина, обратная объемному модулю упругости, есть сжимаемость $\chi = \frac{1}{B}$. Зная значения упругих постоянных кристаллов, можно определить скорости распространения упругих волн (поперечных и продольных) и наоборот.

7.3. Примеры решения задач

Пример 1. Кубический кристалл подвергнут растяжению в направлении [100]. Найти выражение для коэффициента Пуассона через упругие постоянные или модули упругости.

Решение: Закон Гука для анизотропного тела записывается таким образом:

$$\begin{aligned} S_1 &= s_{11}T_1 + s_{12}T_2 + s_{13}T_3 + s_{14}T_4 + s_{15}T_5 + s_{16}T_6; \\ S_2 &= s_{21}T_1 + s_{22}T_2 + s_{23}T_3 + s_{24}T_4 + s_{25}T_5 + s_{26}T_6; \\ S_3 &= s_{31}T_1 + s_{32}T_2 + s_{33}T_3 + s_{34}T_4 + s_{35}T_5 + s_{36}T_6; \\ S_4 &= s_{41}T_1 + s_{42}T_2 + s_{43}T_3 + s_{44}T_4 + s_{45}T_5 + s_{46}T_6; \\ S_5 &= s_{51}T_1 + s_{52}T_2 + s_{53}T_3 + s_{54}T_4 + s_{55}T_5 + s_{56}T_6; \\ S_6 &= s_{61}T_1 + s_{62}T_2 + s_{63}T_3 + s_{64}T_4 + s_{65}T_5 + s_{66}T_6; \end{aligned}$$

Для кубического кристалла закон Гука записывается таким образом:

$$S_1 = s_{11}T_1 + s_{12}T_2 + s_{12}T_3;$$

$$S_2 = s_{12}T_1 + s_{11}T_2 + s_{12}T_3;$$

$$S_3 = s_{12}T_1 + s_{12}T_2 + s_{11}T_3;$$

$$S_4 = s_{44}T_4;$$

$$S_5 = s_{44}T_5;$$

$$S_6 = s_{44}T_6;$$

Если существуют напряжения растяжения только вдоль оси [100], то лишь $T_1 \neq 0$. Тогда:

$$S_1 = s_{11}T_1; S_2 = s_{12}T_1; S_3 = s_{12}T_1.$$

Так как коэффициент Пуассона $\nu = -S_2/S_1$, то $\nu = -s_{12}/s_{11}$.

Ответ: $\nu = -s_{12}/s_{11}$.

Пример 2. Кубический кристалл подвергнут гидростатическому сжатию. Показать, что величина, обратная сжимаемости $B = -V(dP/dV)$, связана с упругими постоянными соотношением $B = (c_{11} + 2c_{12})/3$.

Решение: В общем случае закон Гука для анизотропного тела записывается следующим образом:

$$S_q = s_{qr}T_r \quad (q, r = 1, 2, 3, 4, 5, 6),$$

где S_q – компоненты тензора деформации, T_r – компоненты тензора напряжения. При гидростатическом сжатии $T_1 = T_2 = T_3 = -P$ и $T_4 = T_5 = T_6 = 0$. Тогда закон Гука переписется таким образом:

$$S_1 = -(s_{11} + s_{12} + s_{13})P,$$

$$S_2 = -(s_{12} + s_{22} + s_{23})P,$$

$$S_3 = -(s_{13} + s_{23} + s_{33})P,$$

$$S_4 = -(s_{14} + s_{24} + s_{34})P,$$

$$S_5 = -(s_{15} + s_{25} + s_{35})P,$$

$$S_6 = -(s_{16} + s_{26} + s_{36})P.$$

Объемная деформация определяется суммой $S_1 + S_2 + S_3$. Тогда

$$S_1 + S_2 + S_3 = -[s_{11} + s_{22} + s_{33} + 2(s_{12} + s_{23} + s_{13})]P.$$

Так как для кубических кристаллов $s_{11} = s_{22} = s_{33}$ и $s_{12} = s_{23} = s_{13}$, то сжимаемость:

$$\chi = -(S_1 + S_2 + S_3)/P = 3(s_{11} + 2s_{12}).$$

Поскольку: $c_{11} + 2c_{12} = 1/(s_{11} + 2s_{12})$, то $B = 1/\chi = (c_{11} + 2c_{12})/3$.

Ответ: $B = (c_{11} + 2c_{12})/3$.

7.4. Задачи самостоятельного решения

1. Показать, что скорость v волны сдвига, распространяющейся вдоль направления $[110]$, когда частицы колеблются в направлении $[1\bar{1}0]$ в кубическом кристалле, равна $\sqrt{\frac{c_{11} - c_{12}}{2\rho}}$, где ρ – плотность кристалла.

2. Найти соотношение между модулями упругости и упругими податливостями кубического кристалла.

Ответ: $C_{11} = \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}$; $C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}$;

$C_{44} = \frac{1}{S_{44}}$.

3. Проволока длиной 5,4 м под действием нагрузки уменьшилась на 2,7 мм. Определить абсолютное и относительное удлинение проволоки.

Ответ: $5 \cdot 10^{-4}$.

4. На проволоке длиной l висит груз P . Проволоку сложили вдвое и подвесили тот же груз. Сравнить абсолютное и относительное удлинение проволоки в обоих случаях.

Ответ: $\frac{\Delta l_1}{\Delta l_2} = \frac{1}{4}$.

5. Упругие постоянные бериллия C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{12} , C_{13} соответственно равны: $30,8 \cdot 10^{10}$, $35,7 \cdot 10^{10}$, $11,0 \cdot 10^{10}$, $-5,8 \cdot 10^{10}$ и $8,7 \cdot 10^{10}$ Н/м². Бериллий имеет гексагональную решетку, для которой набор постоянных упругой жесткости сводится к матрице:

$$C_{ij} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{vmatrix}.$$

Вычислить коэффициенты податливостей.

Ответ: $S_{11} \approx 0,37 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$; $S_{12} \approx 0,11 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$; $S_{13} \approx -0,11 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$; $S_{33} \approx 0,34 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$; $S_{44} \approx 0,9 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$;

6. Найдите максимальную высоту здания из кирпича, если предел прочности кирпича на сжатие $1,5 \cdot 10^7 \text{ Па}$, плотность кирпича $1,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а необходимый запас прочности равен 6.

Ответ: $H = 141,7 \text{ м}$.

7. Податливости никеля (кубическая решетка) S_{11} , S_{12} , S_{44} при комнатной температуре равны соответственно $0,799 \cdot 10^{-11}$, $-0,312 \cdot 10^{-11}$ и $0,84 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$. Определить модуль Юнга и модуль сдвига никеля в направлении [210].

Ответ: $E \approx 1,87 \cdot 10^{11} \text{ Н/м}^2$; $G \approx 0,79 \cdot 10^{11} \text{ Н/м}^2$.

8. На стальном тросе диаметром поперечного сечения 2 мм и длиной 3 м висит груз массой 100 кг. Определить абсолютное удлинение и механическое напряжение в тросе.

Ответ: $\sigma = 3 \cdot 10^8 \text{ Па}$; $l = 10^{-4} \text{ м}$.

9. Масса кабины лифта с пассажирами 500 кг. Кабина подвешена на тросе, изготовленном из стали с пределом прочности на растяжение $5,5 \cdot 10^8 \text{ Па}$. Лифт движется вверх с ускорением $0,5 \text{ м/с}^2$. Каким запасом прочности обладает трос, если его поперечное сечение $1,4 \text{ см}^2$?

Ответ: 15.

10. При какой нагрузке разорвется стальной трос диаметром 2 см, если предел прочности стали равен $9,8 \cdot 10^9 \text{ Па}$? Какую нагрузку можно прилагать к такой проволоке, если запас прочности $n = 10$?

Ответ: 31,4 т; 3,14 т.

11. Определить модули упругости C_{22} , C_{44} , C_{66} и C_{46} моноклинного кристалла по скоростям распространения ультразвуковых волн, приведенных в таблице. Плотность кристалла 1160 кг/м^3 .

Направление распространения волны	Направление смещения в волне	Скорость звука, м/с
010	010	2890
100	010	1450
001	010	1680
010	100	1400
010	001	1510

Ответ: $C_{22} \approx 9,7 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2$; $C_{44} \approx 3,3 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2$; $C_{66} \approx 2,4 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2$; $C_{46} \approx 1,39 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2$.

12. Стальная проволока длиной 9 м и сечением 4 мм² под действием подвешенного к ней груза удлинилась на 25 мм. Какой груз подвешен к проволоке? Какова будет длина проволоки после снятия нагрузки?
Ответ: 210 кг, 9 м.
13. Стальную полосу шириной 0,16 м и толщиной 0,012 м растягивают силой 200 кН. С каким запасом прочности работает полоса, если предел прочности стали, из которой она изготовлена, равен $4,2 \cdot 10^8$ Н/м²?
Ответ: 4.
14. Сжимаемость меди $0,76 \cdot 10^{11}$ м²/Н. Определить характеристическую температуру меди, если постоянная решетки $a = 3,61$ Å.
Ответ: $\theta \approx 342$ К.
15. Сжимаемость меди $0,76 \cdot 10^{11}$ м²/Н, коэффициент Пуассона 0,334. Определить характеристическую температуру меди. Сравнить это значение характеристической температуры со значением, полученным в предыдущей задаче.
Ответ: $\theta \approx 342$ К.
16. Какую силу надо приложить к латунной проволоке длиной 3 м и площадью сечения 1 мм² для удлинения ее на 1,5 мм?
Ответ: 44,1 Н.
17. Почему кристалл поваренной соли от удара по нему молотком раскалывается на куски разного размера, но имеющие всегда форму прямоугольного параллелепипеда?
18. Все металлы имеют кристаллическую структуру, однако свойство анизотропии на практике проявляется очень редко. Почему?
19. Почему алмаз имеет большую прочность, чем графит?
20. Полено легче разрубить вдоль волокон, чем поперек. Почему?

ТЕМА 8

ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ. ДИФФУЗИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ [1–7]

8.1. Плотность дефектов в состоянии теплового равновесия

Реальные кристаллы несовершенны. Большинство кристаллов состоят из множества случайно ориентированных кристаллитов, отделенных друг от друга межкристаллитными границами. На этих границах собирается множество различных микроскопических дефектов. Кроме того, каждый кристаллит обладает конечной концентрацией *точечных дефектов*, а иногда и конечной плотностью *линейных дефектов* или *дислокаций*.

Точечные дефекты (несовершенства на атомном уровне) в твердом теле можно разделить на три основные категории: примеси (чужеродные атомы), собственные точечные дефекты (вакансии и межузельные атомы) и их комплексы. **Линейные** или **двумерные** дефекты могут простираются на расстояния, намного превышающие межатомные в одном или двух направлениях (к ним относятся дислокации, дисклинации). Присутствие примесных атомов сильно влияет на электрические, оптические, магнитные, тепловые и механические свойства твердых тел. Простейшим случаем собственного дефекта является *вакансия*, т. е. отсутствие атома в узле кристаллической решетки и наличие дополнительного атома на поверхности кристалла, причем общее число атомов в кристалле не изменяется. При образовании вакансии в ионном соединении в объеме, окружающем вакантный узел, должно выполняться условие электронейтральности. Дефекты в кристаллах галогенидов щелочных металлов, называемые «центрами окраски» (простейшими из них являются *F*-центры), обусловлены наличием отдельных вакансий или близко расположенных групп вакансий. Специфические электронные и оптические свойства этих дефектов определяются условиями электростатического равновесия. В ионных твердых телах электростатическая нейтральность всего кристалла сохраняется автоматически, если числа вакансий для атомов различных сортов находятся в определенной пропорции, а именно, в такой, что сохраняется *химическая стехиометрия*. В этом случае говорят о *разупорядочении типа Шоттки*. Обычно разупорядочение типа Шоттки реализуется только в бинарных соединениях, причем с соотношением 1 : 1 между компонентами,

и под дефектом Шоттки мы понимаем в этом случае наличие пары вакансий противоположного знака. Два компонента дефекта Шоттки не обязательно находятся в непосредственной близости друг от друга.

Междоузельный атом – это атом (или ион), который с поверхности попадает внутрь кристалла и размещается в некотором промежуточном положении в решетке. При этом вблизи междоузельного атома возникают сжатия и растяжения кристаллической решетки. Существует много позиций, где мог бы разместиться атом внедрения (собственный или примесный), вызвав при этом лишь несущественное смещение ближайших соседей. Одновременное внедрение положительных и отрицательных ионов в стехиометрических пропорциях маловероятно, и поэтому для такого дефекта нет даже специального термина.

Дефект типа Френкеля состоит из вакансии и междоузельного атома того же сорта (при этом обеспечивается электростатическая нейтральность и сохранение стехиометрии). Разупорядочение типа Френкеля может произойти либо при установлении теплового равновесия, либо при бомбардировке кристалла ядерными частицами. Значительная часть исследований радиационных повреждений в твердых телах связана главным образом с изучением возникновения и отжига дефектов типа Френкеля.

Для разупорядочения, известного под названием *антиструктурного*, характерно такое расположение атомов в соединении, при котором атомы одного сорта занимают места, предназначенные для атомов другого сорта. Антиструктурные дефекты возникают только тогда, когда размеры атомов двух сортов достаточно близки.

Для образования точечного дефекта, такого, как вакансия, требуется затратить некоторое количество энергии E , эВ. Поэтому может показаться, что существование конечной концентрации вакансий в кристалле при тепловом равновесии энергетически невыгодно. Однако при наличии конечной концентрации вакансий энтропия системы увеличивается, и *свободная энергия* может стать меньше, чем у идеального кристалла. Свободная энергия равна $F = U - T\Delta S$ (разности полной энергии кристалла и произведения энтропии на температуру). Предположим, что кристалл состоит из N атомов и n вакансий, случайно распределенных по узлам решетки. Тогда приращение энтропии записывается в виде:

$$\Delta S = k \ln \left[\frac{N!}{(N-n)!n!} \right], \quad (8.1)$$

где k – постоянная Больцмана. Используя приближенную формулу Стирлинга для факториала, получаем:

$$\Delta S = k \ln [N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n]. \quad (8.2)$$

При возникновении вакансий свободная энергия изменится на величину

$$\Delta F = nE - T\Delta S = nE - kT \left[N \ln N - (N - n) \ln (N - n) - n \ln n \right]. \quad (8.3)$$

Термодинамически наиболее вероятным значением n является такое, для которого производная $\frac{\partial \Delta F}{\partial n}$ равна нулю. Из уравнения (9.3) следует, что это условие выполняется, когда

$$\frac{n}{(N - n)} = \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (8.4)$$

Таким образом, для любых реальных значений плотности собственных дефектов их концентрация является экспоненциальной функцией обратной температуры.

Аналогичные выражения можно получить и для равновесных концентраций других точечных дефектов. В общем случае минимизация функционала свободной энергии $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ должна проводиться для сочетаний дефектов различных типов с разными энергиями активации.

Дислокации. Точечные дефекты, например вакансии, вызывают нарушения решетки лишь в окрестности одного узла решетки (или в крайнем случае нескольких соседних узлов). Дислокации же приводят к линейным нарушениям структуры. В общем случае дислокации в кристалле могут иметь любую форму, однако понять их строение можно на примере двух простейших типов дислокации: *краевой* и *винтовой*. В случае чисто *краевой дислокации* одна из атомных плоскостей внутри кристалла обрывается, напоминая лезвие ножа при нарезании сыра. Этот тип дислокаций иллюстрирует рис. 8.1, *а*. Сдвиг в решетке (определяемый вектором Бюргерса \vec{b}) перпендикулярен линии дислокации (направлению последнего ряда атомов в полуплоскости). Длина вектора Бюргерса равна целому числу единичных векторов решетки. В случае *винтовой дислокации* (рис. 8.1, *б*) одна часть решетки смещена относительно другой в направлении, *параллельном* линии дислокации. Чтобы мысленно получить винтовую дислокацию, надо сначала сделать в совершенном кристалле надрез, а затем одну сторону надреза поднять относительно другой на величину одного или нескольких единичных векторов решетки и в таком положении состыковать обе стороны разреза.

Для описания такого сдвига также пользуются вектором Бюргерса, который всегда равен целому числу единичных векторов решетки, а для чисто винтовой дислокации к тому же параллелен ее оси.

В общем случае дислокация в реальном кристалле может быть представлена как результат наложения краевой и винтовой компонент,

причем соотношение между ними меняется вдоль линии дислокации. Заметим, однако, что вектор Бюргерса на всем протяжении дислокации не меняется. Дислокация не может обрываться внутри кристалла; она либо имеет вид замкнутой петли, либо оканчивается на свободных поверхностях кристалла или межкристаллитных границах. Во многих случаях следы выхода дислокации на поверхность кристалла можно обнаружить с помощью химического травления, которое сильнее всего действует на напряженные области, при этом появляются *ямки травления*, ограниченные кристаллографическими плоскостями.

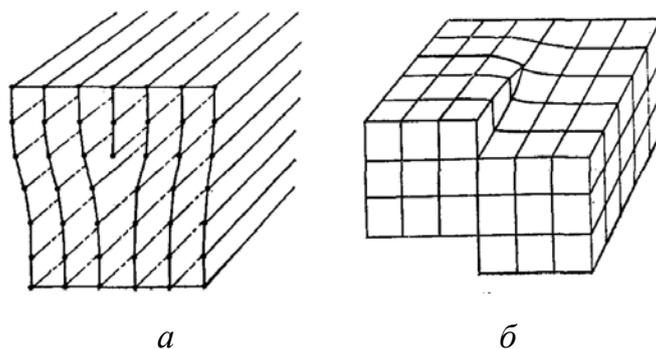


Рис. 8.1. Два вида простых дислокаций:
а – краевая дислокация; *б* – винтовая дислокация

Важной характеристикой наличия в кристалле дислокаций является *плотность дислокаций* N_D (размерность N_D равна обратному квадрату длины). Она определяется как число дислокаций в единице объема и характеризует степень совершенства кристалла.

Явление диффузии. Тепловые колебания атомов в твердых телах сводятся в основном к колебаниям с малой амплитудой, которые они совершают около средних положений равновесия. Однако кинетическая энергия атомов вследствие их взаимодействия с соседними атомами не остается постоянной. Даже в том случае, когда средняя кинетическая энергия атомов мала, согласно максвелловскому закону распределения скоростей, в кристалле всегда найдется некоторое число атомов, кинетическая энергия которых достаточно велика. Такой атом может сорваться со своего равновесного положения и, преодолев потенциальный барьер, созданный окружающими его атомами, перейти в некоторое новое свободное положение равновесия. При этом атом теряет избыточную энергию, отдавая ее атомам кристаллической решетки. Через некоторое время атом снова может набрать достаточную энергию, чтобы вырваться из нового окружения и перейти в соседнее. Такие перемещения атомов, обусловленные тепловым движением, и составляют основу диффузионных процессов в твердых телах. Диффузию, ограничиваю-

щуюся перемещением атомов одного элемента в решетке другого, называют *атомной*. Простым случаем атомной диффузии является *самодиффузия* – перемещение атомов элементов в своей же собственной кристаллической решетке. В идеальной кристаллической решетке, в которой атомы совершают лишь колебательные движения около своих положений равновесия, процессы диффузии маловероятны. Диффузионное перемещение примесных атомов или собственных атомов решетки всегда связано с наличием в ней простых дефектов – вакансий, междоузельных атомов, дивакансий – и других более сложных дефектов – дислокаций, границ раздела, вакансионных и примесных кластеров (скоплений). Из-за теплового движения при любой температуре происходит непрерывное «перемешивание» атомов, составляющих твердое тело. Скорость «перемешивания» при наличии в решетке вакантных узлов, выражаемая вероятностью перехода атома из одного равновесного положения в другое, вследствие статистического характера процесса изменяется с температурой по экспоненциальному закону:

$$P_m \approx \nu_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right), \quad (8.5)$$

где E_m – высота потенциального барьера (энергия миграции вакансии), который должен преодолеть атом, чтобы перейти из одного положения равновесия в другое; $\nu_0 \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$ – собственная частота колебаний атома. При данной температуре вероятность P_m определяется значением E_m , зависящим от прочности связи атомов в решетке. Вероятность перехода атома из узла в вакансию должна быть обратно пропорциональна времени «оседлой» жизни атома (вакансии) в узле:

$$\tau = \frac{1}{P_m} = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right), \quad (8.6)$$

где τ_0 – период собственных колебаний атома, соответствующий максимальной частоте в акустическом спектре, и по порядку величины, равной 10^{-13} с . Чем выше температура тела, тем меньше время нахождения атома в узле. Средняя скорость, с которой вакансия движется по кристаллу

$$\langle v \rangle = \frac{\delta}{\tau} = \frac{\delta}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (8.7)$$

Концентрация вакансий зависит от температуры:

$$V_1 = \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{E_\phi}{kT}\right), \quad (8.8)$$

где E_ϕ – энергия образования вакансии. Коэффициент диффузии вакансий D_e в кристаллах:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle = \frac{1}{3} \frac{\langle \lambda^2 \rangle}{\tau}, \quad (8.9)$$

где $\langle \lambda \rangle$ – средняя длина свободного пробега частицы; τ – время между двумя столкновениями. Элементарные перемещения в твердом теле имеют одно и то же значение δ . Тогда

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau_0} \exp\left[-\frac{E_m}{kT}\right]. \quad (8.10)$$

Аналогичные рассуждения относятся и к перемещениям атомов по междоузлиям. Перемещение атома из одного междоузлия в соседнее происходит с большей скоростью, поскольку барьеры между междоузлиями понижены по сравнению с барьерами между атомами, сидящими в узлах, и всегда рядом с диффундирующим атомом имеется готовое незанятое междоузлие.

Полная вероятность P того, что одновременно рядом с атомом окажется вакансия и атом совершит перескок в эту вакансию, равна произведению вероятностей:

$$P = P_m P_e = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_e}{kT}\right) = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (8.11)$$

где $Q = E_m + E_e$ – энергия активации процесса самодиффузии.

Коэффициент диффузии атома по вакансиям:

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{Q}{kT}\right], \quad (8.12)$$

где предэкспоненциальный множитель $D_0 = \delta^2 / (6\tau_0)$. В реальной ситуации процессы диффузии протекают много сложнее и одновременно могут действовать не один, а сразу несколько механизмов. Для качественного метода расчета диффузии А. Фик использовал уравнение теплопроводности, выведенное Фурье. Он исходил из гипотезы, что в изотропной среде количество диффундирующего вещества, проходящее за единичное время через единичную площадь поперечного сечения, пропорционально градиенту концентрации C , измеряемому по нормали к этому сечению:

$$\vec{J} = -D \text{grad} C = -D \nabla C. \quad (8.13)$$

Это **первый закон Фика** для стационарного потока. Здесь J – плотность тока диффундирующих атомов; C – их концентрация; ∇ –

оператор градиента. В общем случае диффузия анизотропна и коэффициент диффузии D – тензор второго ранга – равен:

$$D = \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{vmatrix}. \quad (8.14)$$

Для одномерной диффузии и изотропной среды уравнение Фика имеет вид: $J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x}$. Так как C характеризует количество вещества

в единичном объеме, то коэффициент диффузии имеет размерность $\text{см}^2/\text{с}$ или $\text{м}^2/\text{с}$. Для нестационарного потока второй закон Фика получаем исходя из следующих соображений. Скорость накопления диффундирующего вещества в данном элементе объема является разностью между входящими и выходящими потоками за единичное время.

Рассмотрим две параллельные плоскости, площадь каждой из которых равна единице; а расстояние между ними составляет dx . Поток через первую плоскость равен: $J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$, а поток через вторую плоскость:

$$J + \frac{\partial J}{\partial x} = -D \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad \text{Тогда разность потоков: } \frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right).$$

Но $\frac{\partial J}{\partial x}$ равно взятой с обратным знаком скорости изменения концентра-

ции, т. е. $-\frac{\partial C}{\partial t}$. Таким образом:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (8.15)$$

При условии, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации, т. е. является величиной постоянной, получен **второй закон Фика** для одномерной диффузии в дифференциальной форме:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (8.15, a)$$

где $C = C(x, t)$ – зависит от времени t и глубины диффузии x . Для диффузии в трех измерениях в изотропной среде:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right), \quad (8.16)$$

Основным источником информации о параметрах диффузии в твердых телах является эксперимент. В практике экспериментального

исследования процессов диффузии примесей в твердых телах используют решения уравнения второго закона Фика для одномерного случая при определенных для конкретной физической задачи начальных и граничных условиях.

8.2. Примеры решения задач

Пример 1. Диффузионные константы лития в кремнии равны $D_0 = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ и $Q = 0,65 \text{ эВ}$. Рассчитать температуру, при которой атом лития, растворенный в кремнии, будет совершать один прыжок за одну секунду.

Решение: Частота перемещения атома f связана с коэффициентом диффузии следующим соотношением: $D = \frac{\delta^2 f}{6}$. С другой стороны:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{k_B T}}.$$

Тогда

$$D_0 e^{-\frac{Q}{k_B T}} = \frac{\delta^2 f}{6}.$$

После решения полученного уравнения относительно T :

$$T = \frac{Q}{k_B \cdot \ln \frac{6D_0}{\delta^2 \cdot f}}.$$

Подставим численные значения:

$$T = \frac{0,65 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} \ln \frac{6 \cdot 2,3 \cdot 10^{-7}}{(5,43 \cdot 10^{-10})^2}} \approx 260 \text{ К}.$$

Ответ: 260 К.

Пример 2. Показать, что при реактивной диффузии закон роста реактивного слоя описывается уравнением: $y^2 = 2pt$, где y – толщина слоя; p – параметр параболы.

Решение: Количество продиффундировавшего вещества за время dt через сечение S равно:

$$dm = -D \frac{\Delta c}{y} S dt,$$

где $\Delta c/y$ – падение концентрации вдоль слоя толщиной y . С другой стороны, считая концентрацию на границе слоя постоянной, можно при-

нять приращение толщины пропорциональным количеству продиффундировавшего вещества, т. е.: $dm = aSdy$, где a – некоторый коэффициент пропорциональности.

Тогда

$$D \frac{\Delta c}{y} dt = a dy,$$

или

$$D \frac{\Delta c}{a} dt = y dy.$$

Откуда

$$D \frac{\Delta c}{a} t = \frac{y^2}{2}.$$

Полагая

$$D \frac{\Delta c}{a} = p = const,$$

окончательно получим:

$$y^2 = 2pt,$$

т. е. при данной температуре толщина слоя растет по параболическому закону.

Пример 3. Пусть энергия, требуемая для перемещения атома натрия из внутренней части кристалла на поверхность, равна 1 эВ. Вычислить теплоемкость одного металла при комнатной температуре, обусловленную наличием в нем дефектов Шоттки.

Решение: Число дефектов Шоттки в твердом теле:

$$n = Ne^{-\frac{E}{kT}}.$$

Общая энергия дефектов:

$$U = nE = NEe^{-\frac{E}{kT}}.$$

Отсюда находим теплоемкость:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{NE^2}{kT^2} e^{-\frac{E}{kT}} =$$

$$= \frac{6,02 \cdot 10^{26} (1,6 \cdot 10^{-19})^2 e^{-\frac{1,6 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300^2} \approx 3,7 \cdot 10^{-10} \text{ Дж / (кмоль} \cdot \text{град)}.$$

Ответ: $3,7 \cdot 10^{-10}$ Дж/(кмоль·град).

8.3. Задачи для самостоятельного решения

1. Для образования вакансии в алюминии требуется энергия примерно 0,75 эВ. Сколько существует вакансий на один атом кристалла в состоянии термодинамического равновесия при комнатной температуре? При 600 °С?

Ответ: $24,9 \cdot 10^{-14}$; $5 \cdot 10^{-7}$.

2. Рассчитать отношение числа дефектов по Шоттки к числу дефектов по Френкелю при комнатной температуре, если энергия для образования вакансии 0,75 эВ, а для образования дефекта внедрения 3 эВ.

Ответ: e^{87} .

3. Показать, что число дефектов Френкеля в твердом теле при температуре T определяется следующим соотношением:

$$E = kT \ln \frac{(N - n)(N' - n)}{n^2},$$

где E – энергия, необходимая для того, чтобы переместить атом из нормального положения в узле в междоузлие; N – число узлов в кристалле; N' – число возможных междоузлий в состоянии равновесия.

4. Вычислить насколько должен раздвинуть атом своих соседей при помещении его в междоузлие гранцентрированной кубической решетки.

Ответ: на 93 %.

5. В твердом теле с поперечным сечением, равным единице, происходит одномерная диффузия атомов примеси вдоль оси x . Показать, что скорость изменения концентрации C в элементарном слое толщиной dx определяется уравнением:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

6. Уравнение диффузии цинка в германии имеет вид:

$$D = 4 \cdot 10^{-5} e^{\frac{2,5}{kT}}.$$

Найти коэффициент диффузии при комнатной температуре и при 500 °С.

Ответ: $4 \cdot 10^{-5} e^{-96} \text{ м}^2/\text{с}$; $4 \cdot 10^{-5} e^{-57} \text{ м}^2/\text{с}$.

7. Оценить величину коэффициента диффузии радиоактивного натрия в обычной натрии при комнатной температуре, если высота потенциального барьера, который надо преодолеть атому, чтобы перейти в новое положение равновесия, равна 0,5 эВ. Частота колебаний атома 10^{12} Гц.

Ответ: $10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$.

8. Для повышения износостойчивости поверхности стальных деталей производится цементация. Коэффициент диффузии углерода в сталь определяется формулой:

$$D = 0,12 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{32000}{RT}\right) \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$$

Сколько нужно времени для образования цементированного слоя толщиной 0,5 мм на стальной пластине при температуре диффузионного отжига 927 °С?

Ответ: $6,3 \cdot 10^3$ сек.

9. Сколько нужно времени для образования слоя толщиной 1 мм при диффузии углерода в сталь при температуре отжига 840 К. Коэффициент диффузии определяется формулой:

$$D = 0,12 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{50000}{2T}\right) \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$$

Ответ: $3,5 \cdot 10^{11}$ сек.

10. Вычислить насколько должен раздвинуть атом своих соседей при перемещении его в октаэдрическое междоузлие ОЦК-решетки, если длина ребра куба равна a .

Ответ: на 99,46 %.

8.4. Контрольные вопросы для собеседования по теме «Точечные дефекты»

1. Деление дефектов кристаллического строения по геометрическим признакам на точечные, линейные, поверхностные.
2. Отличие «реального совершенного» кристалла от «идеального».
3. Виды точечных дефектов.
4. Коэффициент компактности упаковки, указать чему он равен для типичных металлических решеток.
5. Тетраэдрические и октаэдрические пустоты. Их расположение в решетках гексагональной плотноупакованной, ГЦК, ОЦК.
6. Объяснить, что такое «ядро дефекта» и как искажается решетка вокруг вакансии и вокруг междоузельного атома.
7. Поясните, с чем связана основная доля энергии образования точечного дефекта.
8. Объясните, почему изменение свободной энергии при введении n – вакансий в кристалл определяется формулой:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

9. Выведите формулу равновесной концентрации вакансий в кристалле:

$$G_V = \exp(-E/kT).$$

10. Укажите, почему невозможно точно рассчитать концентрацию точечных дефектов.
11. Расскажите об энергии активации миграции вакансий.
12. По какой формуле определяется частота перекосов в новое положение, совершаемых дефектом в 1 секунду?
13. Объясните механизм миграции гантельной конфигурации междоузельного атома в ГЦК-решетке.
14. Поясните, с помощью какого механизма мигрируют атомы примесей замещения, внедрения.
15. Объясните образование вакансий по механизму Шоттки, по механизму Френкеля.
16. Укажите, что может явиться стоками точечных дефектов.
17. Рассмотрите возможности расчета равновесной концентрации дивакансий в кристалле.
18. Сравните по величине энергии миграции вакансии, дивакансий, тривакансии.
19. Объясните неподвижность тетраэдрического вакансионного комплекса.
20. Объясните, как определить равновесную концентрацию комплексов вакансия – примесный атом в случае разбавленных растворов замещения.
21. Объясните, почему комплекс вакансия – примесный атом более подвижен, чем атом этого элемента.
22. Поясните, какую роль играет образование комплекса атом растворенного элемента – вакансия.
23. Объясните, какие вакансии называют примесными, а какие тепловыми.
24. Объясните, чем характерен комплекс междоузельный атом – примесный атом.
25. Объясните, за счет чего возникает избыток вакансий при закалке в воде.
26. Объясните, при каких условиях закалки более 50 % вакансий превращаются в дивакансии и другие вакансионные комплексы.
27. Объясните, при каких условиях закалки вакансии способны объединяться в крупные стабильные комплексы (диски вакансий).
28. Объясните, что может быть стоками в пересыщенном вакансиями кристалле.
29. Объясните, как зависит концентрация вакансий от времени отжига.
30. Перечислите и дайте краткую характеристику методов определения концентрации вакансий.

8.5. Контрольные вопросы для собеседования по теме «Основные виды дислокаций и их движение»

1. Что такое экстраплоскость? Как образуется линейный дефект, называемый линией дислокации?
2. Расскажите о расположении атомов в ядре краевой дислокации.
3. Дайте понятие критического скалывающего напряжения.
4. Оцените величину критического скалывающего напряжения по до-дислокационной теории скольжения.
5. Рассмотрите механизм консервативного движения (скольжения) краевой дислокации.
6. Укажите расположение линии краевой дислокации по отношению к вектору касательно напряжения.
7. Покажите на рисунке, по какой плоскости проходит скольжение краевой дислокации.
8. Дайте определение механизма переползания краевой дислокации.
9. Объясните варианты положительного и отрицательного переползания краевой дислокации.
10. Объясните, почему переползание относят к диффузионному процессу.
11. Объясните, от чего зависит скорость переползания и скольжения краевой дислокации.
12. Дайте понятие порога на линии дислокации.
13. Покажите на рисунке расположение линии винтовой дислокации относительно вектора касательного напряжения.
14. Чем отличаются правая и левая винтовая дислокации?
15. Объясните механизм скольжения винтовой дислокации.
16. Расскажите об особенностях скольжения винтовой дислокации и сравните со скольжением краевой дислокации.
17. Дайте понятие о поперечном скольжении винтовой дислокации и докажете, почему оно возможно.
18. Объясните в чем отличие смешанной дислокации от краевой и винтовой.
19. Рассмотрите перемещение плоской петли смешанной дислокации при условии, если вектор сдвига находится в ее плоскости.
20. Дайте определение контура Бюргерса.
21. Укажите расположение вектора Бюргерса относительно краевой и винтовой дислокации.
22. Докажите, что вектор Бюргерса у дефектов недислокационного происхождения равен нулю.
23. Покажите разложение вектора Бюргерса смешанной дислокации на краевую и винтовую компоненты.

24. Как определить мощность вектора Бюргерса.
25. Дайте определение плотности дислокаций и укажите размерность.

8.6. Контрольные вопросы для собеседования по теме «Упругие свойства дислокаций и поверхностные дефекты»

1. Объясните величины, входящие в формулу

$$E_B = \int \frac{\tau}{2} b \cdot ds,$$

- и запишите, какой она примет вид, если при малых сдвиговых деформациях справедлив закон Гука.
2. Объясните, как вычислить энергию краевой дислокации, смешанной дислокации.
 3. Укажите, от чего зависит энергия дислокаций.
 4. Объясните, что такое линейное натяжение дислокации, по какой формуле его рассчитывают.
 5. Объясните, как рассчитать энергию движущейся винтовой дислокации.
 6. Объясните, почему дислокации являются термодинамически неравновесными дефектами.
 7. Выведите, чему равна сила, действующая на единицу длины дислокации (для краевой дислокации).
 8. Определите напряжение, необходимое для изгибания линии дислокации в дугу с радиусом r .
 9. Рассмотрите взаимодействие двух краевых дислокаций одного знака, разных знаков, расположенных в параллельных плоскостях скольжения.
 10. Объясните причину устойчивости конфигурации, которую называют дислокационной стенкой.
 11. Рассмотрите взаимодействие краевых дислокаций разного знака, когда они вплотную подходят друг к другу; когда они находятся в соседних плоскостях скольжения, разделенных одним межатомным расстоянием.
 12. Определите пространственное расположение атомов в плоскостях плотнейшей упаковки.
 13. Приведите примеры плотнейших упаковок в ГПУ- и ГЦК-решетках; укажите индексы кристаллографических плоскостей в данных решетках, которые относятся к плотноупакованным; уделите внимание тому, как расположены атомные ряды, перпендикулярные плотноупакованным плоскостям.

14. Пути создания дефектов упаковки. Покажите дефекты упаковки вычитания и внедрения в ГЦК- и ГПУ-решетках.
15. Энергия дефекта упаковки. Покажите, каким образом оценивают энергию дефекта упаковки и что может ее сильно изменить.
16. Перечислите параметры, с помощью которых можно произвести кристаллографическое описание границы.
17. Укажите различия между границами кручения и границами наклона.
18. Расскажите об образовании симметричной границы наклона из стенки краевых дислокаций одного знака. Объясните, в каком случае такая граница является скользящей, а когда миграция границы может происходить диффузионным путем.
19. В каком случае происходит подразделение кристалла на полигоны при образовании дислокационных стенок? Укажите, чем обеспечивается стабильность дислокационной стенки.
20. Как происходит взаимодействие малоугловой границы с отдельными дислокациями, с точечными дефектами?
21. Расскажите о моделях атомного строения высокоугловых границ: модель аморфной прослойки; модель переходной решетки; островковая модель Мотта.
22. Специальные границы. Объясните понятия решетки совпадающих узлов и плотности совпадающих узлов. Показать отличие специальной границы от произвольной.
23. Зернограничные дислокации. Зернограничное скольжение. Укажите отличие зернограничных дислокаций от решеточных. Полные зернограничные дислокации и частичные.
24. Возможности скольжения и переползания зернограничных дислокаций. Собственные и несобственные зернограничные дислокации. Зернограничные ступеньки и отличие их поведения в кристалле от зернограничной дислокации.
25. Факторы, влияющие на подвижность границы в кристалле.

**8.7. Контрольные вопросы для собеседования
по теме «Дислокации в типичных металлических структурах.
Частичные и растянутые дислокации»**

1. Дайте определение вектора тождественной трансляции. Приведите примеры векторов тождественной трансляции в простой кубической решетке.
2. Определите отличие единичной дислокации, полной n – кратной мощности и частичной.
3. Как определить правильность записи дислокационных реакций?

4. Критерий Франка, его применение для доказательства неустойчивости полной дислокации n – кратной мощности, распада ее на n – единичных дислокаций.
5. Полные дислокации в ГП-решетке. Рассмотрите элементарную ячейку ГП-решетки (рис. 8.2), определите единичные векторы тождественной трансляции b_1 , b_2 и b_3 . Затем определите минимальный единичный вектор тождественной трансляции $b_1 = a/3 \langle 1210 \rangle$ и докажите, что его мощность равна a . Рассмотрите возможность, когда перед индексами направления можно ставить $a/3$ и когда $1/3$. Покажите определение мощности векторов Бюргера b_2 , b_3 через периоды решетки.

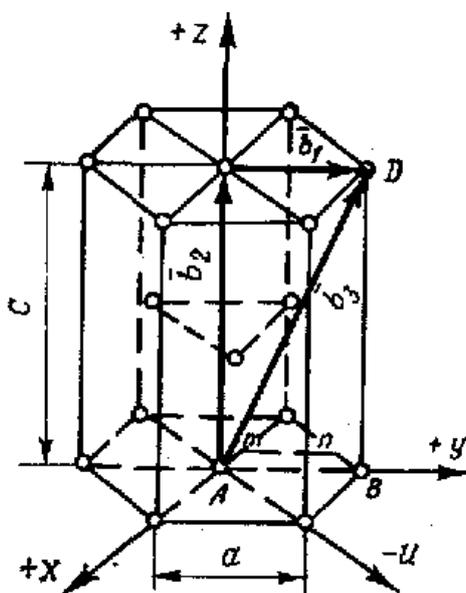


Рис. 8.2. Элементарная ячейка ГП-решетки с векторами Бюргера единичных дислокаций:
 $b_1 = 1/3[1210]$; $b_2 = 1/3[0001]$; $b_3 = 1/3[1213]$

6. Полные дислокации в ГЦК-решетке. Рассмотрите векторы тождественной трансляции в элементарной ячейке ГЦК-решетки. Объясните геометрию образования краевой единичной дислокации минимальной мощности и единичной винтовой дислокации, покажите разницу между ними и докажите, что в обоих случаях это линейные дефекты.
7. Полные дислокации в ОЦК-решетке. Укажите, с какими векторами Бюргера возможны дислокации в ОЦК-решетке, по каким плоскостям идет скольжение и в каких направлениях. Определите единичную винтовую дислокацию.
8. Частичные дислокации Шокли в ГП-решетке. Покажите отличие образования полных и частичных дислокаций. Докажите, что частичная дислокация в объеме кристалла не может быть одна, а должна быть ей парная; определите понятие растянутой дислокации и ее энергию;

- объясните скольжение растянутой дислокации и покажите, что частичная дислокация Шокли должна быть плоской кривой или прямой.
9. Частичные дислокации Шокли в ГЦК-решетке. Рассмотрите элементарную ГЦК-ячейку; покажите плоскость плотнейшей упаковки, докажите возможность диссоциации единичной дислокации ($b_1 \rightarrow b_2 + b_3$) по критерию Франка на частичные дислокации и определите вероятность их скольжения. Рассмотрите схему атомных перемещений в ГЦК-решетке, связанных с расщеплением единичной винтовой дислокации на две частичные.
 10. Частичные дислокации Шокли в ОЦК-решетке. Покажите на рисунке расщепление единичной винтовой дислокации на две частичные. Проверьте по критерию Франка возможность их образования.
 11. Покажите связь ширины растянутых дислокаций с энергией дефекта упаковки, а также влияние легирующих элементов на ширину растянутых дислокаций.
 12. Покажите, что дислокация Франка не имеет возможности скользить. Объясните возможность образования петли Франка за счет захлопывания вакансионных дисков при закалке, а также при ядерном облучении металлов.
 13. Расположение стандартного тетраэдра Томпсона в элементарной ячейке ГЦК.
 14. Покажите векторы Бюргерса полных дислокаций, дислокаций Франка и Шокли в тетраэдре Томпсона.
 15. Рассмотрите запись дислокационных реакций по тетраэдру Томпсона и возможность их проверки.
 16. Объясните по стандартному тетраэдру, как образуется дислокация встечи, которую называют вершинной.

8.8. Контрольные вопросы для собеседования по теме «Взаимодействие дислокаций между собой и с точечными дефектами»

1. Объясните, почему затруднено поперечное скольжение растянутых дислокаций по сравнению со скольжением единичных дислокаций и что нужно, чтобы произошло поперечное скольжение растянутых дислокаций.
2. Расскажите о стадиях поперечного скольжения растянутых дислокаций.
3. Докажите, что поперечное скольжение облегчается с ростом температуры.
4. Покажите, когда становится возможным переползание растянутых дислокаций.

5. Объясните перестройку кристаллической решетки при двойниковании.
6. Дайте понятие двойнивающей дислокации. Покажите, как перемещается скольжением двойнивающая дислокация.
7. Расскажите о процессе роста двойниковой области.
8. Пересечение краевых дислокаций. Рассмотрите пересечение краевых дислокаций, у которых векторы Бюргерса взаимно перпендикулярны и параллельны. Покажите разницу и найдите общие закономерности.
9. Пересечение краевой и винтовой дислокаций. Обратите внимание на ориентацию образующихся порогов на дислокациях.
10. Пересечение винтовых дислокаций.
11. Движение дислокаций с порогами. Элементарные и составные пороги. Поведение порогов на винтовых дислокациях. Образование точечных дефектов при скольжении винтовых дислокаций с элементарными порогами.
12. Образование диполя и призматических петель при скольжении винтовой дислокации с длинным порогом.
13. Пересечение растянутых дислокаций.
14. Понятие атмосфер Коттрелла. Поведение примесных атомов, растворенных по способу внедрения около линии краевой дислокации. Влияние температуры на атмосферу Коттрелла. Насыщенные и разбавленные атмосферы Коттрелла.
15. Атмосферы Снука.
16. Атмосферы Сузуки.
17. Взаимодействие краевых дислокаций, имеющих пороги, с точечными дефектами.
18. Сила Пайерлса.
19. Торможение дислокаций. Влияние порогов на винтовых и краевых дислокациях при пересечении скользящих дислокаций. Влияние барьера Ломер – Коттрелла при встрече скользящих единичных и растянутых дислокаций.
20. Торможение дислокаций границами зерен и субзерен.
21. Торможение дислокаций дисперсными частицами.
22. Стадии выгибания скользящей дислокации между частицами второй фазы. Локальное поперечное скольжение дислокации вокруг частиц второй фазы. Перерезание дислокациями дисперсных частиц.
23. Торможение дислокаций атмосферами Коттрелла, Снука, Сузуки.
24. Перечислите возможные механизмы образования дислокаций.
25. Размножение дислокаций при пластической деформации. Источник Франка–Рида.
26. Перечислите методы выявления дислокаций в металлах.

ТЕМА 9

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СВЯЗЕЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ [2–3, 9–11, 18–20]

9.1. Основные понятия и определения

Возможность существования твердого состояния вещества обусловлена возникновением сил взаимодействия между структурными частицами при сближении их на достаточно малые расстояния. Такими частицами могут быть атомы, ионы или молекулы. Для возникновения устойчивой структуры твердого тела необходимо, чтобы между частицами действовали силы притяжения, препятствующие удалению частиц друг от друга, и силы отталкивания, не позволяющие частицам слиться друг с другом. Эти силы имеют электростатическую природу: притяжение между противоположно заряженными частицами (электронами и ядрами) и отталкивание между одноименно заряженными частицами (электронами и электронами, ядрами и ядрами). Характер сил межатомного взаимодействия в первую очередь определяется строением электронных оболочек взаимодействующих атомов.

Наиболее общим видом связи, возникающим между любыми атомами и молекулами, являются *силы Ван-дер-Ваальса*. В общем случае ван-дер-ваальсова связь включает в себя дисперсионное, ориентационное и индукционное взаимодействие. Силы связи, возникающие вследствие согласованного движения электронов в соседних атомах, называются *дисперсионными*. Если молекулы обладают постоянным дипольным моментом, т. е. являются полярными, то между ними возникает электростатическое взаимодействие, стремящееся расположить молекулы в строгом порядке. Этот вид взаимодействия называется *ориентационным*. При таком расположении энергия системы уменьшается. Энергия системы, определяемая ориентацией молекул, сильно зависит от температуры. У полярных молекул, обладающих высокой поляризуемостью, может возникать наведенный (индуцированный) момент под действием поля постоянных диполей соседних молекул. Такое взаимодействие называется *индукционным*, или *деформационным*. В общем случае при сближении двух молекул могут возникать все три вида связи, и энергия взаимодействия складывается из энергий дисперсионного, ориентационного и индукционного взаимодействий.

Ковалентная связь (валентная или гомеополярная) образуется за счет взаимодействия между двумя электронами в условиях, когда эти электроны обобществлены парой соседних атомов.

Ионная (полярная) связь образуется в результате кулоновского взаимодействия между положительно и отрицательно заряженными ионами в ионных кристаллах. Типичными представителями ионных кристаллов являются галогениды щелочных металлов, например со структурой типа NaCl и CsCl.

Металлическая связь возникает при взаимодействии атомов электроположительных элементов, внешние валентные электроны которых связаны с ядром относительно слабо. Связь в решетке металла возникает вследствие взаимодействия положительных ионов с электронным газом.

Водородная связь возникает в том случае, когда атом водорода связан с сильно электроотрицательным атомом, например атомом кислорода, фтора, хлора и т. п. Такой атом притягивает электроны связи и приобретает отрицательный заряд. Атом водорода, от которого электрон связи оттянут, приобретает положительный заряд. Водородная связь обусловлена электростатическим притяжением этих зарядов.

Характер межатомных связей иногда кладут в основу классификации твердых тел. Согласно этой классификации все твердые тела разделяют на четыре типа: металлические, ковалентные, ионные и молекулярные кристаллы. Кристаллы неорганических веществ с водородной связью (которая по своему характеру является, в основном, ионной) часто выделяют в отдельный тип.

Энергия связи (или энергия сцепления) кристалла – это энергия, которая необходима для разделения тела на составные бесконечно удаленные друг относительно друга части. При расчете энергии сцепления молекулярных и ионных кристаллов в силу того, что конфигурация электронов в этих кристаллах практически не отличается от их конфигурации в изолированных атомах или ионах, ограничиваются вычислением классической потенциальной энергии системы сферически симметричных частиц, образующих кристаллическую структуру. Считается, что полная потенциальная энергия системы зависит лишь от расстояния между взаимодействующими частицами, которые локализованы в узлах решетки и кинетическая энергия которых пренебрежимо мала. Полная потенциальная энергия решетки кристалла, содержащего N -частиц равна:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N U_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^{r-1} U(r_{ij}), \quad (9.1)$$

где U_i – энергия взаимодействия i -ой частицы со всеми другими частицами решетки, $U(r_{ij})$ – потенциальная энергия взаимодействия между

частицами в кристалле, расстояние между которыми равно r_{ij} . Полная потенциальная энергия взаимодействия атомов представляется в виде суммы энергии сил притяжения (отрицательный член) и энергии сил отталкивания (положительный):

$$U(r) = U(r)_{np} + U(r)_{от}. \quad (9.2)$$

При некотором значении $r = r_0$ энергия $U(r)$ минимальна, что соответствует силе

$$F = - \left(\frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} = 0. \quad (9.3)$$

В этом случае образуется молекула с наиболее стабильной конфигурацией, при которой сила притяжения уравновешена силой отталкивания $F_{пр} = F_{от}$.

Потенциал сил притяжения задается в виде

$$U_{np} = - \frac{\alpha}{r^m}, \quad (9.4)$$

где α – положительная константа, m – положительный показатель степени. При $m=1$ потенциал соответствует обычному кулоновскому взаимодействию между противоположно заряженными ионами, при $m=6$ – потенциалу притяжения при взаимодействии между атомами инертных газов.

Потенциал сил отталкивания

$$U_{от} = \frac{b}{r^n}, \quad (9.5)$$

где b и $n > 0$ – постоянные.

Полная потенциальная энергия взаимодействия двух атомов

$$U = - \frac{\alpha}{r^m} + \frac{b}{r^n}. \quad (9.6)$$

При вычислении энергии сцепления показатель степени n в потенциале сил отталкивания обычно определяют из сжимаемости кристалла α :

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dP}, \quad (9.7)$$

где V – объем кристалла, P – давление.

Объемный модуль упругости является мерой жесткости кристалла или мерой энергии, требующейся для создания данной деформации:

$$B = V \left(\frac{d^2U}{dV^2} \right). \quad (9.8)$$

Для описания взаимодействия электрически нейтральных и неполярных молекул используют потенциал Леннарда–Джонса:

$$U = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (9.9)$$

где ε и σ – константы, связанные с α и b :

$$\varepsilon = \left(\frac{b}{\alpha} \right)^{1/6}; \quad \sigma = \frac{\alpha}{4b}. \quad (9.10)$$

Полная энергия кристаллической решетки ионного кристалла, состоящего из $2N$ -ионов, записывается следующим образом:

$$U = -\frac{N\alpha q^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right). \quad (9.11)$$

Величина $\left(-\frac{N\alpha q^2}{r_0} \right)$ называется энергией Маделунга, q – постоянная Маделунга, учитывающая энергию взаимодействия данной молекулы с ее соседями в кристалле.

9.2. Примеры решения задач

Пример 1. Пусть энергия частицы в поле другой частицы зависит от расстояния между центрами этих частиц следующим образом:

$$U(r) = -\frac{\alpha}{r} + \frac{\beta}{r^8},$$

где α и β – постоянные. Показать, что:

1. Эти две частицы образуют стабильное соединение при $r = r_0 = (8\beta/\alpha)^{1/7}$;
2. В случае образования стабильной конфигурации энергия притяжения в 8 раз больше энергии отталкивания;
3. Полная потенциальная энергия двух частиц при стабильной конфигурации равна:

$$U_{cm} = -\frac{7}{8} \left(\frac{\alpha^8}{8\beta} \right)^{1/7} = -\frac{7\alpha}{8r_0}.$$

4. Если разделять частицы, то молекула разорвется, как только будет достигнуто расстояние

$$R = \left(\frac{36\beta}{\alpha} \right)^{1/7} = 4,5^{1/7} r_0.$$

Решение: В состоянии равновесия

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} = 0;$$

или

$$\frac{\alpha}{r_0^2} - \frac{8\beta}{r_0^9} = 0,$$

откуда

$$r_0 = \left(\frac{8\beta}{\alpha}\right)^{1/7}.$$

1. Энергия притяжения

$$U_{np} = -\frac{\alpha}{r_0} = -\alpha \left(\frac{\alpha}{8\beta}\right)^{1/7}.$$

Энергия отталкивания

$$U_{om} = \frac{\beta}{r_0^8} = \beta \left(\frac{\alpha}{8\beta}\right)^{1/7} = \frac{\alpha}{8} \left(\frac{\alpha}{8\beta}\right)^{1/7}.$$

Сравнивая U_{np} и U_{om} , получим ответ на второй вопрос задачи:

$$|U_{np}| = 8U_{om}.$$

2. Полная энергия двух частиц при стабильной конфигурации равна

$$U = U_{np} + U_{om} = -\alpha \left(\frac{\alpha}{8\beta}\right)^{1/7} + \frac{\alpha}{8} \left(\frac{\alpha}{8\beta}\right)^{1/7} = -\frac{7}{8} \alpha \left(\frac{\alpha}{8\beta}\right)^{1/7} = -\frac{7}{8} \frac{\alpha}{r_0}.$$

3. Молекула будет разорвана при максимальной силе F_{\max} . Так как

$F = -\frac{\partial U}{\partial r}$, то из уравнения $\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} = 0$ находим межатомное расстояние, соответствующее максимальной силе:

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dr} &= \frac{\alpha}{r^2} - \frac{8\beta}{r^9}, \\ \frac{d^2U}{dr^2} &= \frac{2\alpha}{r^3} - \frac{72\beta}{r^{10}} = 0. \end{aligned}$$

Окончательно

$$r_{\max} = \left(\frac{36\beta}{\alpha}\right)^{1/7} = 4,5^{1/7} r_0.$$

9.3. Задачи для самостоятельного решения

1. Известно, что в кристалле, в котором связи обусловлены силами Ван-дер-Ваальса, равновесное межатомное расстояние $r_0 = 1,50 \text{ \AA}$, а энергия на 10 % меньше, чем в случае, когда учитываются только силы притяжения. Чему равна характерная длина ρ , входящая в выражение

$$U = -\frac{A}{r^6} + B \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right)?$$

Ответ: $\rho \approx 0,25 \text{ \AA}$.

2. Энергия взаимодействия между двумя атомами в молекуле зависит от расстояния следующим образом:

$$U(r) = -\frac{\alpha}{r^n} + \frac{\beta}{r^m}.$$

Межатомное расстояние в положении равновесия $r_0 = 3 \text{ \AA}$, энергия диссоциации (расщепления нейтральной молекулы на противоположно заряженные ионы) молекулы $U_d = -4 \text{ эВ}$. Вычислить значения коэффициентов α и β , если $n = 2$, $m = 10$. Найти силы, стремящиеся вернуть атомы в положение равновесия при изменении межатомного расстояния r_0 на 10 %.

Ответ: $\alpha = 7,16 \cdot 10^{-38} \text{ Дж} \cdot \text{м}^2$; $\beta = 9,44 \cdot 10^{-115} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{10}$; $F = 2,13 \cdot 10^{-9} \text{ Н}$.

3. Вычислить значение энергии кристаллической решетки NaCl, если постоянная, характеризующая потенциал сил отталкивания, $n = 9,4$; постоянная Маделунга – 1,75. Постоянную решетки NaCl принять равной $2,81 \text{ \AA}$.

Ответ: $U = 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ Дж/моль}$.

4. Экспериментальное значение энергии сцепления KCl на молекулу равно $6,62 \text{ эВ}$. Вычислить n , считая $r_0 = 3,1 \text{ \AA}$ и $\alpha = 1,75$.

Ответ: $n \approx 5,37$.

5. Вычислить энергию отталкивания для KCl, если энергия диссоциации равна $E_d = -4,40 \text{ эВ}$. Принять $r_0 = 2,79 \text{ \AA}$, энергию ионизации атома калия равной $E_i = 4,34 \text{ эВ}$, энергию сродства атома хлора к электрону равной $E_{cp} = -3,82 \text{ эВ}$.

Ответ: $U_{от} = 0,24 \text{ эВ}$.

6. Найти сжимаемость кристалла NaCl при 0 К, считая, что показатель экспоненты, определяющий величину сил отталкивания, $m = 9,4$. Постоянная Маделунга для NaCl равна 1,75.

Ответ: $\alpha = 3,3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$.

7. Определить значение постоянной Маделунга для одномерной решетки, состоящей из последовательно чередующихся положительных и отрицательных ионов.

Ответ: $\alpha = 2 \ln 2 = 1,386$.

8. Используя метод, предложенный Эвьеном, вычислить значение постоянной Маделунга для кристалла типа NaCl.

Ответ: $\alpha = 1,75$.

9. Получить выражение для модуля всестороннего сжатия кристалла с молярным объемом V_0 и общей энергией взаимодействия между атомами U_0 , считая, что энергия взаимодействия между атомами определяется выражением $U(r) = -\frac{\alpha}{r^n} + \frac{\beta}{r^m}$.

Ответ: $|B| = |U_0| \cdot \frac{mn}{9V_0}$.

ТЕМА 10

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ [2–3, 9–11, 18–20]

10.1. Основные определения и понятия

С колебаниями атомов кристаллической решетки связаны многие физические явления в твердых телах: теплоемкость, теплопроводность, термическое расширение, электропроводность и др. В твердом теле атомы при любой температуре, включая 0 К, непрерывно совершают колебания около их среднего положения равновесия. При небольших амплитудах такие колебания можно считать гармоническими. С повышением температуры амплитуды и энергии этих колебаний увеличиваются. Так как атомы в твердом теле сильно связаны друг с другом, то возбуждение колебаний одного из атомов передается ближайшим атомам, которые, в свою очередь, передают это возбуждение своим соседям и т. д. Этот процесс подобен процессу распространения звуковых волн в твердом теле. 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). Все возможные колебания сильно связанных между собой атомов можно представить как совокупность взаимодействующих упругих волн различной длины, распространяющихся по всему объему кристалла. Так как твердое тело ограничено по размерам, то при данной температуре устанавливается стационарное состояние колебаний, представляющее собой суперпозицию стоячих волн. Волна колебаний кристаллической решетки представляет собой повторяющуюся и систематическую последовательность смещений атомов из положений равновесия (продольных, поперечных или некоторых их комбинаций), которая характеризуется следующими параметрами:

- скоростью распространения v ;
- длиной волны λ или волновым вектором $K = \frac{2\pi}{\lambda}$;
- частотой ν или угловой частотой $\omega = 2\pi\nu = \nu K$.

Самая короткая длина волны, которая может образовываться в одномерной цепочке атомов, равна удвоенному расстоянию между атомами цепочки:

$$\lambda_{\min} = 2a.$$

Ей соответствует максимальная частота, связанная с длиной волны:

$$\omega_{\max} = \frac{2\pi\nu}{\lambda_{\min}} = \frac{\pi\nu}{a}, \quad (10.1)$$

где ν – скорость распространения волн (звука) в цепочке.

Рассматривая возвращающие силы, действующие на смещенные атомы, можно написать уравнение движения для любого смещения и получить дисперсионное уравнение, связывающее частоту с длиной волны (или угловую частоту и волновой вектор).

С классической точки зрения волна, которая удовлетворяет данному дисперсионному уравнению, может иметь любую амплитуду. Однако, как и квантам электромагнитного излучения и частицам вещества, элементарным квантованным колебаниям решетки свойствен корпускулярно-волновой дуализм. То есть, энергия колебаний решетки, или энергия упругой волны, является квантовой величиной. Квант энергии упругой волны называется **фононом**. Фононы описываются той же функцией распределения Бозе–Эйнштейна, что и фотоны:

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}. \quad (10.2)$$

В зависимости от степени возбуждения нормального колебания оно может «испускать» то или иное число одинаковых фононов. Распространение волны смещения в твердом теле следует рассматривать как движение одного или многих фононов. При этом каждый фонон переносит энергию $\varepsilon = h\nu = \hbar\omega$ и импульс $\vec{p} = \hbar\vec{K}$.

В действительности фонон в решетке не имеет импульса. Только фонон с волновым вектором \vec{s} имеет физически существующий импульс для типа колебания, соответствующего равномерному перемещению системы. Причина того, что фононы в решетке не имеют импульса, заключается в том, что координаты фононов (за исключением фонона с $\vec{K} = 0$) выражаются через относительные координаты атомов. Поэтому при рассмотрении поведения фонона вводится понятие *квазиимпульса*, т. е. рассматривается фонон, как если бы он обладал импульсом. Если в процессе неупругого рассеяния фотона или нейтрона, при котором их волновой вектор изменяется от \vec{K}_0 до \vec{K}' , образуется фонон с волновым вектором \vec{K} , то правило отбора для этого процесса запишется так: $\vec{K} = \vec{K}' + \vec{K}_0 + \vec{G}$, где \vec{G} - вектор обратной решетки.

Кривые, выражающие зависимость частоты колебаний от волнового вектора (длины волны), называются *дисперсионными кривыми*. Рас-

смаывая колебания в решетке, состоящей из одинаковых атомов, дисперсионный закон запишется таким образом:

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p>0} C_p (1 - \cos pKa), \quad (10.3)$$

где M – масса атома, C_p – силовая постоянная для плоскостей, находящихся на расстоянии p , a – параметр решетки. При учете взаимодействия только с ближайшими соседями дисперсионное уравнение запишется:

$$\omega^2 = \frac{4C_1}{M} \sin^2 \frac{Ka}{2}; \quad (10.4)$$

$$\omega = \pm \sqrt{\frac{4C_1}{M}} \sin \frac{Ka}{2}. \quad (10.5)$$

Знаки плюс и минус отвечают волнам, распространяющимся в противоположных направлениях. В случае, когда $Ka \ll 1$, $\sin(Ka/2) \approx Ka/2$. Тогда $\omega \approx \nu_0 K$, где $\nu_0 = a(M/m)^{1/2}$. Область K -пространства, для которой $|\vec{K}| \leq \frac{\pi}{a}$ образует первую зону Бриллюэна. В области больших длин волн или низких частот дисперсия отсутствует, так что фазовая скорость ω/K и групповая скорость $\nu_g = \frac{\partial \omega}{\partial K}$ совпадают и оказываются равными скорости звука ν_0 ($\nu_0 \approx 5000$ м/с). *Групповая скорость* – это скорость переноса энергии в среде. Из дисперсионного уравнения групповая скорость равна:

$$\nu_g = \sqrt{\frac{C_1 a^2}{M}} \cos \frac{Ka}{2}. \quad (10.6)$$

На краю зоны Бриллюэна групповая скорость равна нулю (стоячая волна).

Если соседние атомы колеблются практически в одной фазе и при $K=0$ $\omega_{\text{ак}}=0$, то такие колебания называются *акустическими*, так как включают весь спектр звуковых колебаний цепочки. Они играют основную роль в определении тепловых свойств кристаллов – теплоемкости, теплопроводности, термического расширения и т. д. Колебания называются *оптическими*, когда соседние атомы колеблются в противоположных фазах. Они играют основную роль в процессах взаимодействия света с кристаллом.

Если в примитивной ячейке имеются p атомов, то дисперсионный закон для фононов будет иметь три акустические фононные ветви и $(3p-3)$ оптические фононные ветви. В двухатомном кристалле имеется запрещенный интервал частот между ω_T (частота поперечных оптических колебаний) и ω_L (частота продольных оптических колебаний) для связанных

фонон-фотонных колебаний. Поперечные волны, имеющие частоты, заключенные в этом интервале, не будут распространяться в кристалле.

Связь ω_L и ω_T с диэлектрическими проницаемостями, измеренными на низких и высоких частотах, определяется соотношением Лиддейна – Сакса – Теллера:

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}. \quad (10.7)$$

Нули диэлектрической функции $\varepsilon(\omega)$ связаны с продольными колебаниями, а полюсы функции – с поперечными колебаниями.

Одним из основных вопросов теории колебаний решетки является вопрос о распределении нормальных колебаний по частотам. Функция, определяющая плотность заполнения спектрального участка $d\omega$ нормальными колебаниями, называется функцией распределения нормальных колебаний по частотам: $g(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2\nu^3} \omega^2$, где V – объем кристалла.

Так как общее число нормальных колебаний, которое может возникнуть в решетке, равно $3N$, то $g(\omega)$ должно удовлетворять следующему условию нормировки:

$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N$, где ω_D – максимальная частота, ограничивающая спектр нормальных колебаний сверху. Она называется *характеристической дебаевской частотой* и равна: $\omega_D = \nu \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}$.

Температура $\Theta_D = \hbar\omega_D/k$ называется *характеристической температурой Дебая* (k – постоянная Больцмана). При температуре Дебая в твердом теле возбуждается весь спектр нормальных колебаний, включая и колебание с максимальной частотой ω_D . Поэтому дальнейшее повышение температуры (выше Θ_D) не может уже вызывать появление новых нормальных колебаний. Действие температуры в этом случае сводится лишь к увеличению степени возбуждения каждого нормального колебания, приводящего к возрастанию их средней энергии. Температуры $T > \Theta_D$ принято называть высокими.

10.2. Примеры решения задач

Пример 1. Определить величину квазиимпульса фонона, соответствующего частоте $\omega = 0,1\omega_{max}$. Усредненное значение скорости звука в кристалле $\nu = 1380$ м/с, характеристическая температура Дебая $\Theta_D = 100$ К. Дисперсией звуковых волн в кристалле пренебречь.

Решение: Квазиимпульс фонона может быть вычислен по формуле:

$$P = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} = \hbar K.$$

При отсутствии дисперсии звуковых волн волновое число может быть определено:

$$K = \frac{\omega}{\langle v \rangle}.$$

Тогда импульс фонона запишется:

$$P = \frac{\hbar\omega}{\langle v \rangle} = \frac{\hbar \cdot 0,1\omega_{\max}}{\langle v \rangle} = \frac{\hbar \cdot 0,1K \cdot \Theta_D}{\langle v \rangle} = \frac{0,1K\Theta_D}{\langle v \rangle}.$$

Здесь учтено, что $\hbar\omega_{\max} = K_B\Theta_D$. Подставим числовые значения:

$$P = \frac{0,1 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 100}{1380} = 10^{-25} \frac{\text{Дж} \cdot \text{с}^{-1}}{\text{м}} = 10^{-25} \text{ Н} \cdot \text{с}.$$

Ответ: $P = 10^{-25} \text{ Н} \cdot \text{с}$.

Пример 2: Период решетки a одномерного кристалла (кристалла, атомы которого образуют не взаимодействующие друг с другом цепочки) равен 3Å . Определить максимальную энергию фононов, распространяющихся вдоль этой цепочки атомов. Скорость звука в кристалле равна 5000 м/с .

Решение: Энергия фонона может быть найдена по формуле

$$\varepsilon = \hbar\omega.$$

Частота ω выражается через скорость фонона и его волновое число: $\omega = vK$ (т. к. $v = \varepsilon/P = \omega/K$). Тогда энергия фонона равна:

$$\varepsilon = \hbar v K = \hbar v \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Энергия будет максимальна при минимально возможном значении длины волны. Для одномерной цепочки $\lambda_{\min} = 2a$. Тогда:

$$E_{\max} = \frac{\hbar v}{2a} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 5000}{2 \cdot 3 \cdot 10^{-10}} = 5,5 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}.$$

Ответ: $E_{\max} = 5,5 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$.

10.3. Задачи для самостоятельного решения

1. Определить величину квазиимпульса фонона соответствующего частоте $\omega = 0,4\omega_{\max}$. Усредненное значение скорости звука в кристалле $\langle v \rangle = 2000 \text{ м/с}$, характеристическая температура Дебая $\theta_D = 150 \text{ К}$. Дисперсией звуковых волн в кристалле пренебречь.

Ответ: $P = 4,14 \cdot 10^{-25} \text{ Н} \cdot \text{с}$.

2. Определить скорость звука в кристалле поваренной соли, зная, что температура Дебая равна 1670 К и $a = 1,04 \text{ \AA}$.
Ответ: $\nu = 7,24 \cdot 10^3 \text{ м/с}$.
3. Определить максимальную энергию фононов, распространяющихся вдоль цепочки атомов с периодом решетки $a = 2,84 \text{ \AA}$ со скоростью звука в кристалле 3000 м/с.
Ответ: $E_{\max} = 3,5 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$.
4. Вычислить минимальную длину волны Дебая в титане, если его характеристическая температура 278 К, а скорость распространения звука 6000 м/с.
Ответ: $\lambda_{\min} = 10,35 \text{ \AA}$.
5. Длина волны фонона, соответствующего частоте $\omega = 0,01 \omega_{\max}$, равна 52 нм. Пренебрегая дисперсией звуковых волн, определить характеристическую температуру Дебая, если усредненное значение скорости звука в кристалле равно 4,8 км/с.
Ответ: $\theta = 443 \text{ К}$.
6. Найти энергию фонона, соответствующего граничной частоте Дебая, если характеристическая температура Дебая равна 250 К.
Ответ: $E = 3,45 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$.
7. Найти отношение средней длины свободного пробега фононов к параметру решетки при комнатной температуре в кристалле хлористого натрия, если коэффициент теплопроводности его при той же температуре равен 71 Вт/м·К, скорость звука 5 км/с, плотность кристалла 2170 кг/м^3 , молярная масса хлора равна 35,46 г/моль, натрия – 29,99 г/моль.
Ответ: $\langle l/a \rangle = 44,8$.
8. Какова максимальная энергия фононов в кристалле свинца, если его характеристическая температура равна 94 К?
Ответ: $E_{\max} = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$.
9. Характеристическая температура Дебая для вольфрама равна 310 К, а параметр решетки $3,16 \text{ \AA}$. Определить длину волны фононов, соответствующих частоте $\nu = 0,1 \nu_{\max}$. Вычислить усредненное значение скорости звука в вольфраме, дисперсией волн в кристалле пренебречь.
Ответ: $\lambda = 63,2 \text{ \AA}$; $\nu = 4084,1 \text{ м/с}$.
10. Определить скорость звука в кристалле, характеристическая температура которого равна 300К, а межатомное расстояние $a = 2,5 \text{ \AA}$.
Ответ: $\nu = 3,1 \text{ км/с}$.

ТЕМА 11

ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

[2–3, 9–11, 18–20]

11.1. Основные формулы и определения

Атомы в твердом теле при любой температуре совершают тепловые колебания около своих средних положений равновесия. При нагревании твердого тела поглощаемая им теплота расходуется на увеличение интенсивности теплового движения. Основные особенности теплового движения в твердых телах отслеживают по поведению теплоемкости с изменением температуры. Теплоемкость C_V твердого тела при постоянном объеме выражает изменение тепловой энергии при изменении температуры тела на 1°C и находится дифференцированием энергии решетки $E_{\text{реш}}$ по температуре T :

$$C_V = \frac{dE_{\text{реш}}}{dT}. \quad (11.1)$$

Тепловая энергия $E_{\text{реш}}$ складывается из энергии нормальных колебаний решетки. Умножая число нормальных колебаний, приходящихся на спектральный участок $d\omega$, равное $dN = g(\omega)d\omega$, на среднюю энергию нормального колебания $E_{\text{нк}} = \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}$, получим энергию нормальных колебаний, заключенных в интервале $d\omega$:

$$dE_{\text{реш}} = E_{\text{нк}} g(\omega) d\omega. \quad (11.2)$$

Проинтегрировав это выражение по всему спектру нормальных колебаний, получим энергию тепловых колебаний решетки твердого тела:

$$E_{\text{реш}} = \int_0^{\omega_D} E_{\text{нк}} g(\omega) d\omega. \quad (11.3)$$

Основным вопросом теории теплоемкости является зависимость C_V от температуры. Рассмотрение вопроса о зависимости $C_V(T)$ проводится для двух областей: область низких температур $T \ll \Theta_D$ (Θ_D – температура Дебая) и область высоких температур $T > \Theta_D$.

1. Область высоких температур.

В области высоких температур изменение энергии твердого тела может происходить только за счет повышения степени возбуждения нормальных колебаний, приводящего к увеличению их средней энергии. Полная средняя тепловая энергия системы, состоящей из N_a атомов с $3N_a$ степенями свободы, $E = 3N_a kT$. Отсюда молярная теплоемкость:

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = 3N_A k = 3R. \quad (11.4)$$

$N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – постоянная Авогадро, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, $R = 8,31$ Дж/моль·К – молярная газовая постоянная. Это *закон Дюлонга и Пти*, достаточно хорошо согласующийся с экспериментальными данными.

2. Область низких температур.

В области низких температур энергия кристалла увеличивается с ростом температуры за счет действия двух механизмов: с одной стороны, в результате роста средней энергии каждого нормального колебания из-за повышения степени его возбуждения, с другой стороны, за счет роста числа возбужденных нормальных колебаний решетки.

Первый механизм вызывает рост энергии, пропорциональный T , второй – пропорциональный T^3 . Поэтому в целом с повышением температуры энергия решетки растет пропорционально T^4 : $E_{\text{реш.}} \sim T^4$, а теплоемкость – пропорционально T^3 – *закон Дебая*.

Физическая картина характера изменения температурной зависимости энергии и теплоемкости твердого тела при повышении его температуры выглядит следующим образом. В области низких температур ($T \ll \Theta_D$) энергия тела с увеличением температуры повышается: во-первых, из-за роста степени возбуждения каждого нормального колебания, т. е. роста их средней энергии, пропорциональной T ; во-вторых, из-за включения в работу все новых и новых нормальных колебаний, вызывающих повышение энергии тела пропорционально T^3 . По мере приближения к температуре Дебая второй механизм постепенно из работы выключается, и зависимость $E(T)$ ослабляется, что вызывает отклонение от закона Дебая.

При температуре Дебая возбуждается уже весь спектр нормальных колебаний решетки, поэтому второй механизм роста энергии с повышением температуры выключается полностью, работает лишь первый механизм, вызывая рост энергии, пропорциональный T , и независимость теплоемкости тела C_v от T – *закон Дюлонга и Пти*.

Более строгие количественные расчеты, подкрепляющие качественные закономерности изменения $C_v(T)$, были выполнены в 1907 г. Эйнштейном, а затем Дебаем (в 1912 г.).

1. Модель Эйнштейна.

Эйнштейн исходил из двух предположений:

- твердое тело представляет собой совокупность одинаковых гармонических осцилляторов (атомов), которые колеблются независимо друг от друга с одной и той же частотой ω в трех взаимно перпендикулярных направлениях;
- энергия осцилляторов квантована по Планку.

Энергия E системы из N_A атомов, определяемая колебаниями решетки равна:

$$E = \frac{3N_A \hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right) - 1}. \quad (11.5)$$

Тогда теплоемкость

$$C_v = \frac{3N_A k \left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right)^2}{\left(\exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right) - 1\right)^2} \exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right). \quad (11.6)$$

В области высоких температур формула (11.6) приобретает вид закона Дюлонга и Пти. В области низких температур $C_v \cong \exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right)$. Ограниченность модели Эйнштейна состоит в его предположении о равенстве частот всех упругих волн в твердом теле.

2. Модель Дебая.

Дебай сохранил идею Эйнштейна о квантованности энергии гармонических осцилляторов по Планку, пополнив ее предположением о том, что гармонические осцилляторы колеблются с различными частотами. Энергия осциллятора равна:

$$E = \frac{9NkT}{\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3} \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad (11.7)$$

где $x = \left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right)$; $\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k}$. Тогда при высоких температурах теплоемкость $C_v = 3R$, а при низких

$$C_v = \frac{12\pi^4 Nk}{5\Theta_D^3} T^3.$$

Теплоемкость металлов складывается из теплоемкости решетки $C_{\text{реш.}}$ и теплоемкости электронного газа C_e :

$$C_v = C_{\text{реш.}} + C_e. \quad (11.8)$$

С классической точки зрения электронный газ невырожденный:

$$E_e^{\text{кл.}} = N_A \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT.$$

Теплоемкость $C_e^{\text{кл.}} = 3R/2$. Общая теплоемкость $C_v = 9R/2$. В действительности в области высоких температур металлы, как и диэлектрики, обладают теплоемкостью $C_v = 3R$, т. е. электронный газ не вносит заметного вклада в теплоемкость металлов. Это обстоятельство нашло объяснение в квантовой теории. Так как электронный газ в металлах является вырожденным, термическому возбуждению даже в области высоких температур подвергается лишь незначительная доля свободных электронов ($\leq 10\%$), остальные электроны теплоту не поглощают. Поэтому теплоемкость такого газа незначительна по сравнению с теплоемкостью решетки, и теплоемкость металла в целом практически равна теплоемкости его решетки. В области низких температур теплоемкость решетки падает $\sim T^3$ и вблизи абсолютного нуля может оказаться столь малой, что основное значение может приобрести теплоемкость электронного газа C_e , которая с понижением температуры падает значительно медленнее $C_e \sim T$.

С нагреванием твердого тела средние расстояния между частицами увеличиваются, и тело расширяется. Причиной этого является ангармонический характер колебаний частиц твердого тела, обусловленный асимметрией кривой зависимости энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними. Коэффициент линейного теплового расширения α равен:

$$\alpha = \frac{1}{x_0} \frac{d\langle x \rangle}{dT} = \frac{3k\gamma}{x_0\beta^2}, \quad (11.9)$$

где $\langle x \rangle$ – среднее расстояние между атомами, x_0 – положение равновесия атомов, γ – коэффициент ангармоничности, β – коэффициент квазиупругой силы.

Еще одним эффектом, обусловленным ангармоническим характером колебания атомов, является тепловое сопротивление твердых тел.

Выражение для теплопроводности в случае фононов: $\kappa = \frac{1}{3} C v \lambda$, где C –

теплоемкость единицы объема, v – средняя скорость частицы, λ – средняя длина свободного пробега между двумя последующими столкновениями. Теплопроводность металлов складывается в общем случае

из теплопроводности, обусловленной фононами, и теплопроводности, обусловленной свободными электронами: $\kappa = \kappa_{\text{фон}} + \kappa_{\text{эл}}$, при этом для металлов $\kappa_{\text{эл}} / \kappa_{\text{фон}} = 10^2$.

11.2. Примеры решения задач

Пример 1. Вычислить теплоемкость единицы объема кристалла бромистого алюминия AlBr_3 по классической теории теплоемкости. Определить теплоту, необходимую для нагревания кристалла AlBr_3 массой 10 г на $\Delta T = 5\text{K}$.

Решение: Теплоемкость единицы объема кристалла можно определить по формуле

$$C = \frac{C_\mu}{V_\mu},$$

где C_μ и V_μ теплоемкость и объем одного моля вещества.

Молярная теплоемкость определяется по закону Неймана – Коппа:

$$C_\mu = 3nR,$$

где n – число атомов в соединении. Для AlBr_3 $n=4$. Объем V_μ можно выразить через плотность кристалла:

$$V_\mu = \frac{\mu}{\rho}.$$

Масса моля AlBr_3 равна: $\mu = 3\mu_{\text{Br}} + \mu_{\text{Al}}$. Подставим эти выражения в расчетную формулу для теплоемкости:

$$C = \frac{12R\rho}{3\mu_{\text{Br}} + \mu_{\text{Al}}}.$$

Из таблицы находим плотность этого кристалла: $\rho = 3,01 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\mu_{\text{Br}} = 80 \text{ г/моль}$; $\mu_{\text{Al}} = 27 \text{ г/моль}$. С учетом этих значений теплоемкость равна:

$$C = \frac{12 \cdot 8,31 \cdot 10^3 \cdot 3,01 \cdot 10^3}{3 \cdot 80 + 27} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3\text{K}} = 1,12 \cdot 10^6 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3\text{K}} = 1,12 \frac{\text{МДж}}{\text{м}^3\text{K}}.$$

Теплота ΔQ , необходимая для нагревания тела от T_1 до T_2 , может быть вычислена по формуле

$$\Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m}{\mu} C_\mu dT = \frac{m}{\mu} C_\mu \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{m}{\mu} C_\mu \Delta T.$$

поскольку по классической теории молярная теплоемкость не зависит от температуры. Тогда окончательно:

$$\Delta Q = \frac{m}{\mu} 12R\Delta T = \frac{5}{267} \cdot 12 \cdot 8,31 \cdot 10^3 \cdot 10^{-2} \text{ Дж} = 18,7 \text{ Дж}.$$

Ответ: $\Delta Q = 18,7 \text{ Дж}$

Пример 2: Пользуясь теорией теплоемкости Эйнштейна, определить изменение внутренней энергии одного килоатома кристалла при нагревании его от $T_1 = 0$ до $T_2 = 0,1\Theta_E$. Характеристическую температуру Эйнштейна Θ_E принять для данного кристалла равной 300 К.

Решение: Внутренняя энергия одного атома кристалла в квантовой теории теплоемкости Эйнштейна может быть определена по формуле:

$$U_\mu = U_0 + 3R \frac{\Theta_E}{\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) - 1}.$$

Изменение внутренней энергии:

$$\Delta U_\mu = \int_{T_1}^{T_2} dU_\mu = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dU_\mu}{dT} dT = \int_{T_1}^{T_2} C_\mu dT.$$

Для низких температур ($T \ll \Theta_E$) теплоемкость определяется по формуле:

$$C_\mu = 3R \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\Theta_E}{T}\right).$$

Подставим это выражение в выражение для внутренней энергии:

$$\Delta U_\mu = \int_{T_1}^{T_2} 3R \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\Theta_E}{T}\right) dT.$$

Введем новую переменную $x = \Theta_E/T$. Тогда $dx = -(\Theta_E/T^2)dT$, температура T_1 соответствует $x_1 \rightarrow \infty$, T_2 соответствует $x_2 = \Theta_E/0,1\Theta_E = 10$.

Окончательно:

$$\Delta U_\mu = 3R\Theta_E \int_{10}^{\infty} e^{-x} dx = 3R\Theta_E e^{-10} = 3 \cdot 8,31 \cdot 10^3 \cdot 300 \cdot e^{-10} \text{ Дж} = 340 \text{ Дж}.$$

Ответ: 340 Дж.

Пример 3: Оценить величину термического коэффициента расширения твердого тела, считая, что коэффициент ангармоничности $\gamma \cong \beta/2r_0$. При оценке принять модуль Юнга равным $E = 100 \text{ ГН/м}^2$, межатомное расстояние $r_0 = 0,3 \text{ нм}$.

Решение: Теоретически значение термического коэффициента расширения α можно оценить по формуле:

$$\alpha = \frac{\gamma k}{\beta^2 r_0}.$$

С учетом приближенного равенства $\gamma \cong \beta/2r_0$ формула приобретает вид:

$$\alpha = \frac{k}{2r_0^2 \beta}.$$

Используя соотношение $\beta = r_0 E$, окончательно получаем:

$$\alpha = \frac{k}{2r_0^3 E} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23}}{2 \cdot (0,3 \cdot 10^{-9})^3 \cdot 100 \cdot 10^9} = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}.$$

Ответ: $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

11.3. Задачи для самостоятельного решения

1. Удельная теплоемкость алюминия при 20 °С равна 896 Дж/(кг·К). Выполняется ли при этой температуре для него закон Дюлонга и Пти?

Ответ: не выполняется.

2. Удельные теплоемкости свинца и алюминия при постоянном объеме и температуре 20 °С составляют соответственно 126 и 896 Дж/(кг·К). Молярная масса свинца равна 207,21 г/моль, алюминия – 26,99 г/моль. Вычислить теплоемкости одного моля для каждого из них и сравнить со значениями, полученными по закону Дюлонга и Пти.

Ответ: $(C_v)_{Al} = 24,17 \text{ Дж/моль·град}$; $(C_v)_{Pb} = 26,1 \text{ Дж/моль·град}$.

3. Рассчитать значение теплоемкости твердого тела по теории Эйнштейна.

Ответ:
$$C_v = 3R \frac{\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{\theta/T}}{\left(e^{\theta/T} - 1\right)^2}.$$

4. Имеется система N молекул, которые могут находиться в двух различных энергетических состояниях, отличающихся друг от друга значением энергии ΔE . Определить теплоемкость такой системы.

Ответ:
$$C = \frac{Nk \left(\frac{\Delta E}{kT}\right)^2 e^{\frac{\Delta E}{kT}}}{\left(1 + e^{\frac{\Delta E}{kT}}\right)^2}.$$

5. Почему электронная теплоемкость неметаллов практически равна нулю?

6. Показать, что теплоемкость по теории Дебая достигает значения $3R$ при высоких температурах, когда $\Theta_D/T \rightarrow 0$.
7. Показать, что при низких температурах теплоемкость твердого тела по теории Дебая пропорциональна кубу абсолютной температуры.
8. Характеристическая температура золота 170 К. Определить постоянную квазиупругой силы. Молярная масса золота равна 197,2 г/моль.
Ответ: 88,7 кг/с².
9. Теплоемкость серебра при 10 К равна 199 Дж/(кмоль К). Определить характеристическую температуру.
Ответ: $\Theta = 213$ К.
10. Найти в общем случае разность теплоемкостей тела при постоянном давлении и постоянном объеме.
Ответ: $C_p - C_v = \frac{\alpha^2}{\chi} VT$.
11. С помощью общих термодинамических соотношений установить связь между коэффициентом объемного расширения, объемной сжимаемостью и термической упругостью твердого тела.
Ответ: $\alpha/\chi = \gamma P$.
12. Показать, что при низких температурах коэффициенты термического расширения кристаллов стремятся к нулю.
13. Определить изменение внутренней энергии кристалла никеля при нагревании от температуры 0 °С до 200 °С. Масса кристалла составляет 10 г, молярная масса равна 58,69 г/моль.
Ответ: 1,70 кДж.
14. Определить теплоту, необходимую для нагревания кристалла NaCl массой $m = 10$ г на $\Delta T = 1$ К. Рассмотреть два случая:
1) нагревание происходит от температуры $T_1 = \Theta_D$;
2) нагревание происходит от температуры $T_2 = 1$ К.
Характеристическую температуру Дебая для NaCl принять равной $\Theta_D = 320$ К. Молярная масса натрия равна 22,99 г/моль, хлора – 35,45 г/моль.
Ответ: $\Delta\Theta_1 = 4,08$ Дж; $\Delta\Theta_2 = 38$ мкДж.
15. Показать, что если смещение частиц в кристаллической решетке твердого тела подчиняется закону Гука $F(x) = -\beta x$, то тепловое расширение отсутствует.
16. Определить энергию и теплоемкость системы, состоящей из $N = 10^{25}$ классических трехмерных независимых гармонических осцилляторов. Температура $T = \Theta_D = 300$ К.
Ответ: 124 кДж; 414 Дж/К.

17. Определить энергию системы, состоящей из $N = 10^{25}$ квантовых трехмерных независимых осцилляторов при температуре $\Theta_E = 300$ К.
Ответ: 72,2 кДж.
18. Используя квантовую теорию теплоемкости Эйнштейна, вычислить изменение внутренней энергии одного моля кристалла при нагревании его на $\Delta T = 2$ К от температуры $T = 1/2\Theta_E$.
Ответ: 36 Дж.
19. Определить максимальную частоту собственных колебаний в кристалле золота по теории Дебая. Характеристическая температура золота $\Theta_D = 180$ К.
Ответ: $2,37 \cdot 10^{13}$ Гц.
20. Используя квантовую теорию теплоемкости Дебая, вычислить изменение внутренней энергии одного моля кристалла при нагревании его на $\Delta T = 2$ К от температуры $T = 1/2\Theta_D$.
Ответ: 484,7 Дж.
21. Пользуясь теорией теплоемкости Дебая, определить изменение внутренней энергии одного моля кристалла при нагревании его от нуля до $T = 0,1\Theta_D$. Характеристическую температуру Дебая принять равной 300 К. Считать, что $T \ll \Theta_D$.
Ответ: 14,54 Дж.
22. Вычислить по теории Дебая нулевую энергию одного моля кристалла меди. Характеристическая температура Θ_D для меди равна 320 К.
Ответ: $2,2 \cdot 10^{-21}$ Дж.
23. Какова удельная теплоемкость цинка при 100 °С? Молярная масса цинка равна 65,38 г/моль.
Ответ: $0,382 \cdot 10^{-3}$ Дж/кг·К.
24. Найти коэффициент объемного расширения V для анизотропного кристалла, коэффициенты линейного расширения которого по трем взаимно перпендикулярным направлениям составляют $\alpha_1 = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$; $\alpha_2 = 1,10 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$; $\alpha_3 = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$.
Ответ: $3,40 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$.
25. Вычислить по теории Эйнштейна нулевую энергию, которой обладает один моль кристалла цинка. Характеристическая температура Θ_E для цинка равна 230 К.
Ответ: $2,2 \cdot 10^{-21}$ Дж.
26. Вычислить среднюю длину свободного пробега фононов в кварце при некоторой температуре, если при той же температуре коэффициент теплопроводности $\lambda = 13$ Вт/(м·К), молярная теплоемкость

$C_\mu = 44$ кДж/(кмоль·К) и усредненной значение скорости звука $v = 5000$ м/с. Плотность кварца $\rho = 2,65 \cdot 10^3$ кг/м³.

Ответ: 4,0 нм.

27. Каково максимальное изменение потенциальной энергии атомов в кристаллической решетке твердого тела при гармонических колебаниях, если амплитуда тепловых колебаний тела составляет 5 % среднего межатомного расстояния. Среднее межатомное расстояние принять равным 0,3 нм, модуль Юнга $E = 100$ ГПа.

Ответ: $3,4 \cdot 10^{-21}$ Дж.

ТЕМА 12

ЭЛЕКТРОНЫ В МЕТАЛЛАХ.

СВОБОДНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗ

[2–3, 9–11, 18–20]

12.1. Основные формулы и определения

Основываясь на модели свободных электронов, можно объяснить целый ряд важных физических свойств металлов. Внимания заслуживают следующие свойства металлов:

1. В изотермических условиях в металле выполняется закон Ома, связывающий плотность тока j с напряженностью электрического поля через скалярную электропроводность σ . $\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E}$.
2. Металл очень хороший проводник электричества. Электропроводность металла составляет $\sim (10^6 \div 10^8) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.
3. Металл обладает высокой электронной теплопроводностью χ_e . Видеман и Франц заметили, что хороший проводник тепла одновременно является и хорошим проводником электричества. Совпадение отношения (χ_e/σ) для разных металлов при данной температуре носит название *закона Видемана–Франца*. Отношение $(\chi_e/\sigma T)$ не зависит от температуры и имеет одинаковую величину для многих металлов, поэтому величину $L \equiv (\chi_e/\sigma T)$ называют *числом Лоренца*.
4. Если металл охлажден ниже некоторой характеристической температуры, связанной с температурой Дебая Θ_D для теплоемкости, то наблюдается рост χ_e и еще большее возрастание σ .
5. При достаточно низкой температуре электропроводность σ достигает насыщения, и ее значение при этом определяется примесями и дефектами решетки.
6. Магнитные эффекты в ферромагнитных металлах и сплавах также дают вклад в электрическое удельное сопротивление.
7. Примерно половина металлических элементов при достаточно низких температурах становятся сверхпроводниками.
8. Газ свободных электронов обладает очень малой удельной теплоемкостью, которая пропорциональна абсолютной температуре, а также очень малой магнитной восприимчивостью, которая не зависит от температуры.

9. При наличии комбинации электрического, магнитного и температурного градиентов возникают многочисленные термогальваномагнитные эффекты.
10. В чистых монокристаллах в сильных магнитных полях проявляются эффекты, зависящие от ориентации. Их величина обнаруживает осциллирующую зависимость от напряженности магнитного поля.

Модель свободных электронов предполагает, что внешние электроны в металле могут свободно перемещаться в объеме кристаллической решетки. Эти валентные электроны называют *электронами проводимости*, так как они становятся носителями электрического тока в металле. Основу модели свободных электронов составляют основные положения: во-первых, не учитывается влияние положительно заряженных ионов на движение электронов в промежутках между столкновениями; во-вторых, в модели не принимается в расчет взаимодействие электронов между собой. Это свойство электронов является следствием принципа Паули. Согласно принципу Паули электрон, находящийся в заполненной оболочке данного атома, должен быть связан исключительно с этим атомом.

Газ свободных, невзаимодействующих электронов, подчиняющихся принципу Паули, называют *свободным электронным газом Ферми*. Полную энергию электронов можно считать равной их кинетической энергии, а потенциальной можно пренебречь. Энергия Ферми E_F – энергия электронов на высшем заполненном уровне, отделяющем заполненные уровни энергии от незаполненных. Наивысший уровень, занятый электронами, называется *уровнем Ферми*. Ему соответствует энергия Ферми E_F , которую имеет электрон на этом уровне. В одномерном случае энергию Ферми можно найти по формуле

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_F \pi}{L} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N \pi}{2L} \right)^2, \quad (12.1)$$

где n_F – квантовое число наивысшего занятого энергетического уровня, $N = 2n_F$ – число электронов, m – масса электрона, L – длина отрезка прямой линии, ограничивающей движение электрона (на краях этого отрезка имеются потенциальные барьеры бесконечной высоты). При повышении температуры кинетическая энергия электронного газа увеличивается. При этом некоторые энергетические уровни, которые при абсолютном нуле были вакантными, оказываются занятыми, и одновременно часть уровней, которые при абсолютном нуле были заняты, становятся вакантными. Вероятность того, что в состоянии теплового равновесия идеального электронного газа при температуре T состояние с энергией E занято электронами, называется *функцией распределения Ферми–Дирака*:

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1}, \quad (12.2)$$

где μ – химический потенциал – это максимальная энергия, которую могут иметь электроны проводимости в металле при абсолютном нуле температуры: $\mu = E_F, f(E) = 1/2$.

Закон распределения электронов проводимости по энергиям при $T = 0$ К имеет вид:

$$dN(E) = \frac{4\pi(2m)^{3/2} E^{1/2} dE}{h^3}. \quad (12.3)$$

Общее число электронов проводимости в единице объема металла:

$$n = \int_0^{E_F} dN(E) = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^{E_F} \sqrt{E} dE = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \frac{2}{3} E_F^{3/2}. \quad (12.4)$$

Отсюда

$$E_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}.$$

Средняя энергия электрона при $T = 0$ К

$$\langle E \rangle = \frac{3}{5} E_F = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (12.5)$$

Скорость электронов на поверхности Ферми равна:

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar k_F}{m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}, \quad (12.6)$$

где k_F – радиус сферической области, заполненной электронными состояниями в k -пространстве. Число состояний на единичный энергетический интервал $g(E)$, называемое *плотностью состояний*, есть

$$g(E) = \frac{dN}{dE_F} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{1/2}.$$

Число состояний на единичный энергетический интервал вблизи энергии Ферми равно отношению числа электронов проводимости к энергии Ферми: $g(E_F) = 3N/2E_F$.

Металлы в отличие от других твердых тел являются хорошими проводниками теплоты и электричества. Согласно закону Видемана –

Франца отношение теплопроводности χ_e к удельной электропроводности σ для большинства металлов пропорционально температуре T , при этом коэффициент пропорциональности L (число Лоренца) одинаков для всех металлов:

$$\frac{\chi_e}{\sigma} = LT. \quad (12.7)$$

Друде для объяснения этой закономерности положил, что основная часть теплового потока при наличии градиента температуры переносится электронами проводимости. Согласно модели Друде, металл представляется в виде ящика, заполненного свободными электронами, для которых справедливы законы кинетической теории газов. Для достижения электронейтральности металла считалось, что ящик заполнен соответствующим количеством положительно заряженных частиц, которые неподвижны. Электроны распределены по скорости в соответствии с функцией распределения Максвелла–Больцмана:

$$f = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m v^2}{2kT} \right), \quad (12.8)$$

где n – концентрация электронов. В соответствии с этим распределением электроны при температуре T обладают всеми возможными значениями скоростей от 0 до $+\infty$, причем при отсутствии внешних сил все направления скоростей равновероятны и постоянно изменяются вследствие столкновений с положительно заряженными частицами. В промежутках между столкновениями взаимодействие электрона с другими электронами и ионами не учитывалось.

При вычислении удельной электропроводности предполагалось, что за единичное время электрон испытывает столкновения (изменяет направление скорости) с вероятностью, равной $1/\tau$, где τ – время релаксации, или время свободного пробега электрона. За время τ электрон проходит расстояние между столкновениями, равное его средней длине свободного пробега $\lambda_{\text{сл}} = v\tau$. Если к двум противоположным концам металла приложить разность потенциалов, создающую в каждой точке металла электрическое поле напряженности E , то между двумя столкновениями электрон под действием силы: $\vec{F} = e\vec{E}$ (e – заряд электрона) будет двигаться равномерно ускоренно. Концу промежутка времени τ слагающая скорости в направлении вектора E изменится на $\left(\frac{e\vec{E}}{m} \right) \tau$. Так как после столкновения скорость электрона может иметь любые на-

правления, то вклад от v в среднюю скорость электронов равен нулю, а средняя скорость электронов в направлении поля E равна среднему значению величины $\left(\frac{e\vec{E}}{m}\right)\tau$, т. е.

$$\langle \vec{v} \rangle = \left(\frac{e\vec{E}}{m}\right)\tau. \quad (12.9)$$

Это среднее значение скорости в ускоренном движении называется **дрейфовой скоростью**. Отношение $\frac{\langle \vec{v} \rangle}{E} = \mu$ называют **подвижностью электронов**, размерность $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Существование у всех электронов этой слагающей скорости с постоянным направлением выражается в том, что в направлении, обратном вектору, в металле происходит перемещение отрицательного заряда. При этом плотность тока можно вычислить, пользуясь выражением

$$\vec{j} = ne\langle \vec{v} \rangle = \frac{ne^2\tau}{m}\vec{E}. \quad (12.10)$$

С другой стороны, согласно закону Ома, плотность тока:

$$\vec{j} = \sigma\vec{E} \quad (12.11)$$

Отсюда

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} = \frac{ne^2\lambda_{эл}}{mv}.$$

При расчете теплопроводности предполагается, что при наличии градиента температуры электроны от столкновения до столкновения проходят одинаковые расстояния, равные средней длине свободного пробега $\lambda_{эл}$, прежде чем передают свою избыточную тепловую энергию атомам. Применяя к электронному газу представления кинетической теории газов для теплопроводности, получаем выражение

$$\chi_e = \frac{1}{3}C_v^{эл}\langle v \rangle^2\tau, \quad (12.12)$$

где $C_v^{эл}$ – теплоемкость электронного газа; $\langle v \rangle$ – средняя скорость электронов. Тогда отношение: $\frac{\chi_e}{\sigma} = \frac{1}{3}\frac{C_v^{эл}mv^2}{ne^2}$. Положив $C_v^{эл} = 3Nk/2$ и $mv^2/2 = 3kT/2$, получаем:

$$\frac{\chi_e}{\sigma} = \frac{3}{2}\left(\frac{k}{e}\right)^2 T = LT, \quad (12.13)$$

Это *закон Видемана–Франца*. Постоянная $L = 2,45 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом/К² независимо от сорта металла и носит название *числа Лоренца*.

Число Лоренца, полученное по теории Друде, сильно отличается от экспериментального значения. Это связано с тем, что теория Друде требует большого числа электронов для объяснения электропроводности и малого – для объяснения теплоемкости. А. Зоммерфельд, сохранив основные исходные положения теории, применил приемы квантовой статистики Ферми–Дирака, указав, что для электронов, подчиняющихся принципу запрета Паули, распределение Максвелла – Больцмана должно быть заменено распределением Ферми – Дирака:

$$f = \frac{\left(\frac{m}{\hbar}\right)^3}{4\pi^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{\frac{mv^2}{2} - E_F}{kT}\right) + 1}. \quad (12.14)$$

Тогда

$$\frac{\chi_e}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{k}{e}\right)^2 T = LT, \quad (12.15)$$

где $L = 2,45 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом/К², что находится в согласии с экспериментальными данными.

В общем случае теплопроводность металлов складывается из теплопроводности, обусловленной фононами, и теплопроводности, обусловленной свободными электронами:

$$\chi = \chi_{\text{фон}} + \chi_e, \quad (12.16)$$

В металлах теплопроводность, обусловленная фононами, в 100 раз ниже теплопроводности, обусловленной электронами.

12.2. Примеры решения задач

Пример 1. Найти численное значение уровня Ферми меди при абсолютном нуле, учитывая, что на каждый атом меди в кристалле имеется один электрон проводимости (свободный электрон) и что эффективная масса электронов m^* приблизительно равна массе свободных электронов (плотность меди $\rho = 8900$ кг/м³, молярная масса $\mu = 63,5$ г/моль).

Решение: Найдем связь количества электронов проводимости с уровнем Ферми. Число электронов проводимости в металле может быть найдено с учетом формулы

$$dN(E) = g(E)f(E)dE,$$

где $f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1}$ – функция распределения Ферми–Дирака.

При $T=0$ $f(E) = 1$, если $E < E_F$ и $f(E) = 0$, если $E > E_F$.

Плотность разрешенных квантовых состояний электронов внутри энергетической зоны

$$g(E) = 4\pi V \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2},$$

где V – объем кристалла, m – масса электрона; E – энергия электрона и h – постоянная Планка.

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{E_F(0)} dN = \int_0^{E_F(0)} g(E) f(E) dE = \int_0^{E_F(0)} 4\pi V \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2} \cdot 1 \cdot dE = \\ &= 8\pi V \frac{(2m)^{3/2}}{3h^3} [E_F(0)]^{3/2}. \end{aligned}$$

Отсюда находим концентрацию электронов проводимости в металле:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{8\pi (2m)^{3/2}}{3h^3} [E_F(0)]^{3/2}.$$

Откуда энергия Ферми

$$E_F(0) = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3}.$$

По условию задачи концентрация свободных электронов в меди равна концентрации атомов меди: $n = \frac{N_A}{V_\mu} = \frac{N_A \rho}{\mu}$, где V_μ – объем моля меди, N_A – число Авогадро.

Подставляя в формулу значения N_A , ρ и μ , получаем:

$$n = \frac{6,02 \cdot 10^{26} \cdot 8900}{63,5} = 8,5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}.$$

Окончательно:

$$E_F(0) = \frac{(6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с})^2}{8 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}} \cdot \frac{(3 \cdot 8,5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3})^{2/3}}{3,14^{2/3}} = 11,2 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 7 \text{ эВ}.$$

Ответ: 7 эВ.

Пример 2. Вычислить среднее значение кинетической энергии электронов в меди при абсолютном нуле, если уровень Ферми для меди равен 7 эВ.

Решение: Найдем суммарную кинетическую энергию всех электронов в металле воспользовавшись формулой для распределения Ферми по энергиям для свободных электронов:

$$dN(E) = g(E)f(E)dE,$$

$$N = \int_0^{E_F(0)} dN = \int_0^{E_F(0)} g(E)f(E)dE,$$

$$E = \int_0^{E_F(0)} EdN = \int_0^{E_F(0)} Eg(E)f(E)dE.$$

Среднее значение кинетической энергии электронов:

$$\langle E \rangle = \frac{E}{N} = \frac{\int_0^{E_F(0)} Eg(E)f(E)dE}{\int_0^{E_F(0)} g(E)f(E)dE} = \frac{\int_0^{E_F(0)} E4\pi V(2m)^{3/2} \frac{1}{h^3} E^{1/2} \cdot 1 \cdot dE}{\int_0^{E_F(0)} 4\pi V(2m)^{3/2} \frac{1}{h^3} E^{1/2} \cdot 1 \cdot dE} =$$

$$= \frac{\int_0^{E_F(0)} E^{3/2} dE}{\int_0^{E_F(0)} E^{1/2} dE} = \frac{3}{5} E_F(0).$$

Подставим численное значение:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{5} \cdot 11,2 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 6,7 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

Ответ: $6,7 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Пример 3: Какова вероятность того, что электрон в металле будет иметь энергию равную энергии Ферми?

Решение: При $E = \mu$ функция Ферми–Дирака

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_0 T}} + 1} = \frac{1}{1+1} = 0,5.$$

Вероятность нахождения электрона на уровне Ферми равна 0,5.

Ответ: 0,5.

12.3. Задачи для самостоятельного решения

1. Концентрация свободных электронов натрия $2,5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$. Определить температуру Ферми и скорость электронов на уровне Ферми.
Ответ: $T_F = 3,6 \cdot 10^4 \text{ К}$; $v_F = 10^6 \text{ м/с}$.
2. Определить число электронных состояний в единице объема металла с энергией 0,3–0,4 эВ.
Ответ: $2,88 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$.
3. Каковы вероятности того, что при комнатной температуре электрон займет состояния, лежащие на 0,1 эВ выше и на 0,1 эВ ниже уровня Ферми?
Ответ: $1,79 \cdot 10^{-2}$; 0,98.
4. При абсолютном нуле уровень Ферми для меди 7 эВ. Определить значение уровня Ферми при 20 К.
Ответ: 7 эВ.
5. Какова вероятность заполнения электронами в металле энергетического уровня, расположенного на 0,01 эВ ниже уровня Ферми, при температуре 18 °С?
Ответ: 0,6.
6. Определить вероятность того, что электрон в металле займет энергетическое состояние, находящееся на $\Delta E = 0,05$ эВ ниже уровня Ферми и выше уровня Ферми в случае: $T_1 = 290 \text{ К}$; $T_2 = 58 \text{ К}$.
Ответ: 0,119; 0,881; $4,5 \cdot 10^{-5}$; 0,999.
7. Как и во сколько раз изменится вероятность заполнения электронами энергетического уровня в металле, если уровень расположен на 0,01 эВ ниже уровня Ферми и температура изменяется от 200 до 300 К?
Ответ: Уменьшится в 1,1 раза.
8. Определить число свободных электронов, которое приходится на один атом натрия при абсолютном нуле. Уровень Ферми для натрия 3,12 эВ. Плотность натрия 970 кг/м^3 , молярная масса натрия равна 22,99 г/моль.
Ответ: 0,98 1/атом.
9. Во сколько раз число свободных электронов, приходящихся на один атом металла при 0 К, больше в алюминии, чем в меди, если уровни Ферми соответственно равны 11,7 эВ и 7 эВ? Плотность меди 8900 кг/м^3 , плотность алюминия – 2690 кг/м^3 .
Ответ: В 3 раза.
10. Вычислить энергию Ферми при $T = 0 \text{ К}$ для алюминия. Считать, что на каждый атом алюминия приходится 3 свободных электрона. Плотность алюминия – 2690 кг/м^3 , молярная масса – 26,98 г/моль.
Ответ: 12 эВ.

11. Определить концентрацию свободных электронов в металле при абсолютном нуле. Энергию Ферми принять равной 1 эВ.
Ответ: $4,58 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$.
12. Определить отношение концентраций свободных электронов при $T=0 \text{ К}$ в литии и цезии, если известно, что уровень Ферми в этих металлах соответственно равен: 4,72 эВ и 1,53 эВ.
Ответ: 5,47.
13. Вычислить суммарную кинетическую энергию электронов проводимости в 1 см^3 цезия при 0 К.
Ответ: 2,26 эВ.
14. Вычислить среднее значение кинетической энергии электронов в металле при абсолютном нуле, если уровень Ферми равен 11,7 эВ.
Ответ: 7,02 эВ.
15. Определить максимальную и среднюю квадратичную скорости свободных электронов кальция при $T=0 \text{ К}$. Считать, что на каждый атом кальция приходится два свободных электрона.
Ответ: $v_{\text{max}} = 1,28 \cdot 10^6 \text{ м/с}$; $v_{\text{кв.}} = 0,99 \cdot 10^6 \text{ м/с}$.
16. Металл находится при абсолютном нуле температуры. Определить во сколько раз число электронов с кинетической энергией от $E_F/2$ до E_F больше числа электронов с энергией от нуля до $E_F/2$.
Ответ: В 1,83 раза.
17. Вычислить теплоемкость электронов проводимости единицы объема меди при температуре 100 К, считая, что концентрация электронов равна числу атомов в единице объема. Значение уровня Ферми для меди принять равным 7 эВ. Плотность меди – 8900 кг/м^3 , молярная масса – $63,57 \text{ г/моль}$.
Ответ: $7 \cdot 10^3 \text{ Дж/(град} \cdot \text{м}^3)$.
18. Исходя из классической теории электропроводности металлов, определить среднюю кинетическую энергию электронов в металле, если отношение коэффициента теплопроводности к удельной проводимости $\chi/\sigma = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ В}^2/\text{К}$.
Ответ: $3,77 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$.
19. Концентрация свободных электронов алюминия $18,06 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Определить температуру Ферми и скорость электронов на уровне Ферми.
Ответ: $13,5 \cdot 10^4 \text{ К}$; $2,02 \cdot 10^6 \text{ м/с}$.
20. Электропроводность металла $\sigma = 10 \text{ МОм}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Вычислить среднюю длину свободного пробега электронов в металле, если концентрация свободных электронов равна 10^{28} м^{-3} , а средняя скорость хаотического движения электронов равна 10^4 м/с .
Ответ: 3,55 нм.

ТЕМА 13

ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ.

ЭФФЕКТ ХОЛЛА. P-N-ПЕРЕХОД [2–3, 9–13, 18–20]

13.1. Основные формулы и определения

Модель свободных электронов не дает ответа, почему одни химические элементы в кристаллическом состоянии оказываются хорошими проводниками, другие – изоляторами или полупроводниками, электрические свойства которых резко зависят от температуры. В зависимости от удельной электропроводности все твердые тела делятся на три группы: металлы, диэлектрики и полупроводники. Металлы являются прекрасными проводниками электрического тока. Их удельная электропроводность при комнатной температуре колеблется от 10^4 до $10^6 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Диэлектрики, наоборот, практически не проводят ток – их используют в качестве изоляторов. Удельная электропроводность их $< 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Твердые тела, имеющие промежуточные значения σ , относятся к классу полупроводников.

Различие между металлами, с одной стороны, и диэлектриками и полупроводниками, с другой, проявляется достаточно четко в ходе температурных зависимостей удельной электропроводности. Для металлов удельная электропроводность уменьшается с ростом температуры и перестает изменяться, принимая некоторое конечное значение при температурах, близких к 0К. Для полупроводников и диэлектриков σ возрастает с температурой по экспоненциальному закону и при $T \rightarrow 0 \text{ К}$ обращается в нуль. Квантовая теория свободных электронов довольно успешно объясняет многие свойства металлов. Однако не дает ответа на ряд вопросов, например, почему проводимость различных твердых тел изменяется в столь широких пределах. Почему одни вещества являются хорошими проводниками электрического тока, а другие диэлектриками? Почему в некоторых твердых телах при низких температурах возникает явление сверхпроводимости? Отсутствие ответа на эти вопросы связано с чрезмерными упрощениями, которые положены в основу модели свободных электронов. Учет взаимодействия электронов с кристаллической решеткой и между собой сделан в *зонной теории твердых тел*.

Дальний порядок в кристаллах приводит к тому, что в твердых телах существует электрическое поле, которое является периодической функцией координат. В металле, например, где положительные ионы расположены в узлах решетки в строгом порядке, потенциальная энергия электрона изменяется вдоль некоторого направления Ox так, как показано на рис. 13.1.

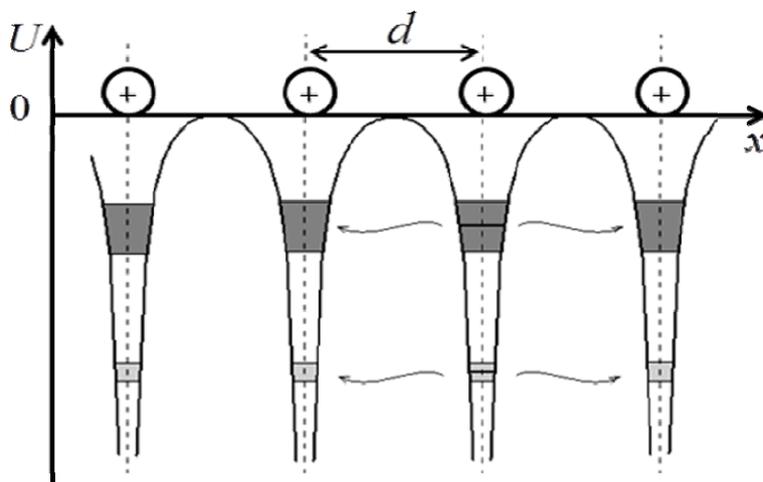


Рис. 13.1. Периодический потенциал

Минимумы энергии соответствуют местам, где расположены положительные ионы. Периодическое электрическое поле в кристалле любого типа существенно изменяет энергетические состояния электронов в твердом теле по сравнению с их состоянием в изолированных атомах. В изолированных атомах электроны находятся в дискретных энергетических состояниях. В твердом теле энергетические состояния электронов определяются как взаимодействием их с ядром своего атома, так и с электрическим полем кристаллической решетки, т. е. взаимодействием с другими атомами. В результате этого взаимодействия энергетические уровни электронов расщепляются. Вместо дискретного энергетического уровня, характерного для изолированного атома, в твердом теле, содержащем N взаимодействующих атомов, возникает N близко расположенных друг от друга энергетических уровней, которые образуют энергетическую полосу — **энергетическую зону**. В кристаллах образуется **зонный энергетический спектр электронов**.

В изолированном атоме ввиду конечности времени τ жизни электрона в возбужденном состоянии ($\tau \sim 10^{-8}$ с) ширина ΔW энергетического уровня составляет:

$$\Delta W \sim \frac{\hbar}{\tau} \approx 10^{-7} \text{ эВ}$$

(естественная ширина энергетического уровня).

В кристалле валентные электроны атомов слабее, чем внутренние электроны, связанные с ядрами, могут с помощью туннельного эффекта переходить от одного атома к другому. Происходит просачивание электронов сквозь потенциальный барьер, разделяющий атомы в кристалле. Вместо естественной ширины $\Delta W \approx 10^{-7}$ эВ электронного энергетического уровня в изолированном атоме в кристалле возникает зона дозволённых значений энергии $\Delta W \approx 1$ эВ. Для внутренних электронов частота просачивания электрона сквозь потенциальный барьер и перехода его к другому атому ничтожно мала. Это связано с ростом высоты барьера $U_0 - W \approx 10^3$ эВ и возрастанием ширины барьера $L \sim 3 \cdot 10^{-10}$ м. Расчёты дают $\tau \sim 10^{20}$ лет. Уширение энергетических уровней внутренних электронов несущественно, и внутренние электроны атомов в кристаллах ведут себя практически так же, как в изолированных атомах.

Если N – общее число атомов твёрдого тела, то энергетическая зона, образовавшаяся из электронного энергетического уровня валентного электрона атома, состоит из N близко расположенных друг к другу уровней. Соседние энергетические уровни в зоне отстоят друг от друга приблизительно на 10^{-22} эВ. Разрешённые энергетические зоны разделены областями – зонами запрещённых значений энергии электронов. Ширина запрещённых зон соизмерима с шириной разрешённых зон. С увеличением энергии ширина разрешённых энергетических зон возрастает, а ширина запрещённых зон убывает. Разрешённые энергетические зоны в твёрдом теле могут быть различным образом заполнены электронами. В предельных случаях они могут быть целиком заполнены или совершенно свободны. Электроны в твёрдых телах могут переходить из одной разрешённой зоны в другую. Для перехода электрона из нижней зоны в соседнюю верхнюю зону необходимо затратить энергию, равную ширине запрещённой зоны, расположенной между ними (энергию порядка нескольких эВ). Для внутризонных переходов электронов необходима весьма малая энергия (10^{-4} – 10^{-8} эВ). Под действием теплового возбуждения электронам может быть сообщена различная энергия, достаточная как для внутризонных, так и для межзонных переходов.

Различия в электрических свойствах твёрдых тел объясняются в зонной теории различным заполнением электронами разрешённых энергетических зон и шириной запрещённых зон. Эти два фактора определяют отнесение данного твёрдого тела к проводникам электрического тока или к диэлектрикам. Чтобы тело было проводником, необходимо наличие свободных энергетических уровней, на которые электрическое поле сторонних сил могло бы перенести электроны. Это поле может вызвать лишь внутризонные переходы электронов. Если зона не полно-

стью занята валентными электронами, то твердое тело всегда является проводником электрического тока (рис. 13.2).

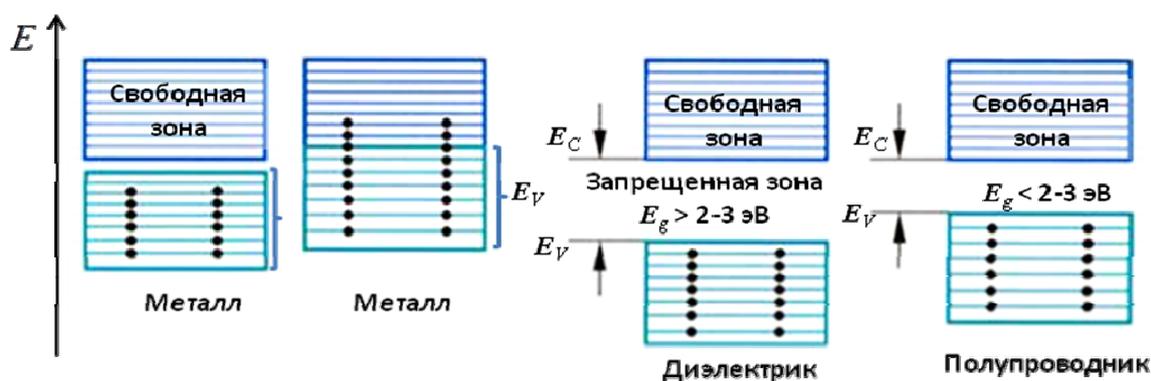


Рис. 13.2. Заполнение зон электронами:
 E_V – граница валентной зоны, E_C – граница зоны проводимости,
 E_g – ширина запрещенной зоны

В кристаллах возможна **гибридизация** разрешенных энергетических зон. Зона, возникшая при расщеплении верхнего возбужденного уровня, может перекрываться с зоной, возникшей за счет расщепления нижнего состояния валентных электронов. При этом образуется более широкая гибридная зона, в которой размещаются валентные электроны, заполняя ее лишь частично. Поэтому гибридная зона является зоной проводимости. Кристаллы с частично и полностью заполненной валентной зоной хорошо проводят электрический ток, т. е. являются металлами. Когда валентная зона заполнена электронами полностью и отделена от следующей за ней свободной зоны широкой (больше 2–3 эВ) запрещенной зоной (энергетической щелью), то внешнее поле не может создать электрический ток и вещество представляет собой диэлектрик. Если ширина запрещенной зоны меньше 2–3 эВ, то кристалл называют полупроводником. В полупроводниках за счет тепловой энергии kT заметное число электронов оказывается переброшенным в свободную зону, называемую *зоной проводимости*. При очень низких температурах любой полупроводник становится хорошим диэлектриком.

Таким образом, между металлами и диэлектриками существует качественное различие, а между диэлектриками и полупроводниками – только количественное.

Электропроводность химически чистых полупроводников называется **собственной проводимостью**. Электронная проводимость (проводимость *n*-типа) возникает при перебросе электронов из валентной зоны в зону проводимости. Для этого нужно затратить энергию, не меньшую, чем ширина запрещенной зоны ΔW_0 . Величина ΔW_0 называется *энергией*

активации собственной проводимости. С повышением температуры полупроводника растет число электронов, которые вследствие теплового возбуждения переходят из валентной зоны в зону проводимости и участвуют в электропроводности. Перевод электрона из валентной зоны в зону проводимости свидетельствует о том, что какой-либо из валентных электронов одного из атомов в решетке покидает свое место и на оставленном месте возникает избыток положительного заряда – положительная дырка. Она ведет себя как положительный заряд, равный по величине заряду электрона. Электропроводность полупроводника, обусловленная перемещением дырок, называется *дырочной проводимостью* или *p-типа*.

Используя функцию распределения Ферми–Дирака (12.2), можно получить выражение для концентрации электронов проводимости в чистом полупроводнике:

$$n_e \approx e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}, \quad (13.1)$$

где ΔE – ширина запрещенной зоны.

Поскольку электропроводность σ пропорциональна концентрации n_e носителей тока, можно сделать вывод, что для чистых полупроводников σ изменяется по закону

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}, \quad (13.2)$$

где $\sigma_0 = \text{const}$.

Удельная электропроводность σ собственных полупроводников определяется выражением

$$\sigma = en(b_n + b_p), \quad (13.3)$$

где e – заряд электрона, n – концентрация носителей заряда (электронов и дырок), b_n и b_p – подвижность электронов и дырок.

Сила тока в *p-n*-переходе определяется формулой

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1 \right], \quad (13.4)$$

где U – напряжение на *p-n*-переходе, $I_0 \approx \text{const}$.

13.2. Эффект Холла

Кинетические явления, возникающие в твердых телах при совместном действии на них электрического и магнитного полей, называют гальваномагнитными явлениями. Одно из наиболее изученных гальваномагнитных явлений – это эффект Холла.

Допустим, что образец прямоугольной формы, по которому течет ток с плотностью \vec{j} , помещен в магнитное поле \vec{B} , направленное перпендикулярно вектору \vec{j} (рис. 13.3).

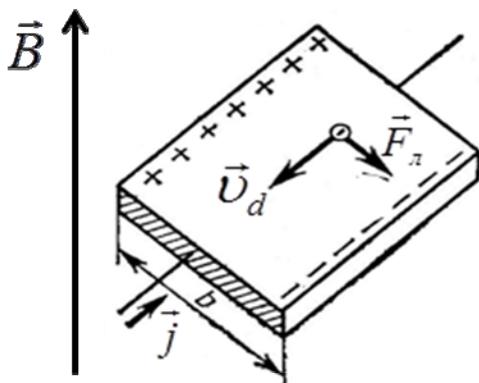


Рис. 13.3. Возникновение холловской разности потенциалов

Пусть носителями заряда являются электроны. Электрическое поле ускоряет электрон, и он приобретает дрейфовую скорость $\vec{v}_d = \mu \vec{E}$. На частицу, движущуюся с этой скоростью действует сила Лоренца $\vec{F}_L = -e[\vec{v}_d, \vec{B}]$, направленная перпендикулярно векторам \vec{v}_d и \vec{B} . Под действием кулоновской силы $-e\vec{E}$ и силы Лоренца \vec{F}_L электрон движется по спирали, образующейся в результате сложения двух видов движения: перемещения вдоль образца и вращения, обусловленного действием силы Лоренца.

Магнитное поле, при котором радиус кривизны траектории много больше длины свободного пробега электрона, называют слабым. Будем считать магнитное поле слабым. Под действием силы Лоренца электроны отклоняются к боковой поверхности образца, в результате чего на ней создается избыток отрицательного заряда. На противоположной стороне возникает недостаток отрицательного заряда, т. е. избыток положительного. Распределение зарядов происходит до тех пор, пока сила, действующая на электроны со стороны возникшего электрического поля \vec{E}_H , направленного от одной боковой поверхности к другой, не компенсирует силу Лоренца. Поле \vec{E}_H получило название *поля Холла*, а само явление возникновения в образце с текущим по нему током поперечного электрического поля под действием магнитного поля называется *эффектом Холла*.

Разделение зарядов прекратится при условии:

$$e[\vec{v}_d, \vec{B}] - e\vec{E}_H = 0.$$

Отсюда можно найти разность потенциалов между гранями, называемую ЭДС Холла. Если ширина образца равна b , то

$$\vec{U}_H = \vec{E}_H b = \vec{v}_d \vec{B} b.$$

Определим v_d из выражения для плотности тока $\vec{j} = -en\vec{v}_d$ и подставим ее в выражение для ЭДС:

$$\vec{U}_H = -\frac{1}{ne} \vec{j} \vec{B} b = R \vec{j} \vec{B} b. \quad (13.5)$$

Коэффициент пропорциональности R называется *постоянной Холла*:

$$R = -\frac{1}{ne}.$$

Если носителями заряда являются дырки, то сила Лоренца, действующая на них, отклоняет их в ту же сторону, куда отклоняются электроны. При этом постоянная Холла $R = \frac{1}{pe}$. Произведение постоянной Холла на проводимость определяет подвижность носителей заряда (холловскую подвижность): $R\sigma = b_H$. Измерение эффекта Холла совместно с измерениями проводимости образца позволяет получать информацию о знаке носителей заряда, концентрации носителей и их подвижности.

13.3. Примеры решения задач

Пример 1. В медном проводнике с площадью поперечного сечения $0,2 \text{ см}^2$ идет ток 1А. Какова средняя скорость дрейфа электронов?

Решение: Плотность тока

$$j = \frac{I}{S}.$$

С другой стороны

$$j = nev_d.$$

Отсюда

$$v_d = \frac{j}{ne} = \frac{I}{Sne}.$$

Концентрацию определяем по формуле:

$$n = \frac{\rho}{\mu} N_A = \frac{8890 \cdot 10^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{63,5} \approx 8,4 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}.$$

Подставим численные значения:

$$v_d = \frac{1}{2 \cdot 10^{-5} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 0,84 \cdot 10^{29}} \approx 0,37 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$$

Ответ: $0,37 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$.

Пример 2. Чему равна подвижность электронов натрия при 0°C , если электропроводность его $0,23 \cdot 10^8 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, а концентрация носителей заряда $2,5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$?

Решение: Подвижность электронов определяется как средняя дрейфовая скорость, отнесенная к единице напряженности электрического поля:

$$b = \frac{\Delta v_d}{E} = \frac{e\tau}{m},$$

где τ – время релаксации. Так как:

$$b = \frac{e}{m} \cdot \frac{\sigma m}{ne^2} = \frac{\sigma}{ne}.$$

Подставим численные значения:

$$b = \frac{0,23 \cdot 10^8}{2,5 \cdot 10^{28} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} = 0,56 \cdot 10^{-2} \frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}.$$

Ответ: $0,56 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Пример 3: Электропроводность меди при 0°C равна $6 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Определить теплопроводность меди при указанной температуре, если число Лоренца равно $2,23 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$.

Решение: Теплопроводность меди определим из закона Видемана–Франца:

$$L = \chi_e / \sigma T,$$

где L – число Лоренца, χ_e – теплопроводность. Отсюда $\chi_e = L \sigma T$. Подставим численные значения:

$$\chi_e = 2,23 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2} \cdot 6 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1} \cdot 273 \text{ К} = 365 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{м} \cdot \text{сек}).$$

Ответ: $365 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{м} \cdot \text{сек})$.

Пример 4. Образец из чистого полупроводника нагревают на $\Delta T = 125 \text{ К}$ от температуры $T_1 = 250 \text{ К}$. При этом его удельная электрическая проводимость увеличивается в 800 раз. Как она изменится при последующем нагревании еще на $\Delta T = 125 \text{ К}$?

Решение: Используя формулу температурной зависимости удельной электрической проводимости чистого полупроводника, запишем отношение ее значения σ_2 при температуре $T_2 = T_1 + \Delta T$ к значению σ_1 при температуре T_1 :

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \exp \left[\frac{\Delta E}{2k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right],$$

или

$$\ln \frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{\Delta E}{2k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta E}{2k} \frac{\Delta T}{T_1 T_2}.$$

Аналогичное соотношение для значений σ_3 при температуре $T_3 = T_1 + 2\Delta T$ и σ_2 имеет вид:

$$\frac{\sigma_3}{\sigma_2} = \exp \left[\frac{\Delta E}{2k} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3} \right) \right],$$

или

$$\ln \frac{\sigma_3}{\sigma_2} = \frac{\Delta E}{2k} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3} \right) = \frac{\Delta E}{2k} \frac{\Delta T}{T_2 T_3}.$$

Решая полученную систему уравнений (исключая ширину запрещенной зоны ΔE), находим

$$\ln \frac{\sigma_3}{\sigma_2} = \frac{\Delta E}{2k} \frac{\Delta T}{T_2 T_3} = \frac{\Delta T}{T_2 T_3} \frac{T_1 T_2}{\Delta T} \ln \frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{T_1}{T_3} \ln \frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{T_1}{T_1 + 2\Delta T} \ln \frac{\sigma_2}{\sigma_1}.$$

Учитывая, что $T_1 + 2\Delta T = 2T_1$, упростим это выражение:

$$\ln \frac{\sigma_3}{\sigma_2} = \frac{T_1}{T_1 + 2\Delta T} \ln \frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{1}{2} \ln \frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \ln \sqrt{\frac{\sigma_2}{\sigma_1}}$$

$$\frac{\sigma_3}{\sigma_2} = \sqrt{\frac{\sigma_2}{\sigma_1}} \approx 28,3.$$

Ответ: $\frac{\sigma_3}{\sigma_2} = \sqrt{\frac{\sigma_2}{\sigma_1}} \approx 28,3.$

13.4. Задачи для самостоятельного решения

1. Отношение электропроводностей серебра и меди при одинаковой температуре равно $\frac{6,12}{5,76}$. Вычислить отношение подвижностей электронов в этих металлах, считая, что на каждый атом приходится по одному свободному электрону. ($\rho_{\text{Cu}} = 8890 \text{ кг/м}^3$; $\mu_{\text{Cu}} = 63,54 \text{ г/моль}$; $\rho_{\text{Ag}} = 10500 \text{ кг/м}^3$; $\mu_{\text{Ag}} = 107,88 \text{ г/моль}$).

Ответ: 1,5.

2. Исходя из классической теории электропроводности металлов, определить среднюю кинетическую энергию электронов в металле, если отношение удельной теплопроводности λ к удельной проводимости σ равно $\lambda/\sigma = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ Вт}^2/\text{К}$.
Ответ: $\langle E \rangle = 39 \text{ мэВ}$.
3. Удельная проводимость меди $6 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Определить время релаксации электрона, считая, что каждый атом меди в твердом состоянии отдает в зону проводимости один валентный электрон.
Ответ: $0,25 \cdot 10^{-13} \text{ сек}$.
4. Во сколько раз число свободных электронов, приходящихся на один атом металла при $T=0$, больше в алюминии, чем в меди, если уровни Ферми соответственно равны $E_{F1} = 11,7 \text{ эВ}$, $E_{F2} = -7,0 \text{ эВ}$?
Ответ: в 3 раза.
5. Вычислить среднюю длину свободного пробега электронов проводимости натрия при комнатной температуре. Электропроводность натрия равна $0,23 \cdot 10^8 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$.
Ответ: $4,1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$.
6. Собственный полупроводник (германий) имеет при некоторой температуре удельное сопротивление $\rho = 0,48 \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Определить концентрацию n носителей заряда, если подвижности b_n и b_p электронов и дырок соответственно равны $0,36$ и $0,16 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.
Ответ: $n = 2,5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$.
7. Удельное сопротивление серебряного провода при комнатной температуре $\rho = 1,54 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Вычислить среднюю скорость дрейфа электронов при напряженности электрического поля вдоль провода 1 в/см , полагая, что в 1 м^3 серебра находится $5,8 \cdot 10^{28}$ электронов проводимости. Определить подвижность и время релаксации электронов.
Ответ: $6,9 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$; $0,39 \cdot 10^{-13} \text{ с}$, $0,69 \text{ м/с}$.
8. Удельная проводимость полупроводника кремния равна $\sigma = 112 \text{ См/м}$. Определить подвижность b_p дырок и их концентрацию n_p , если постоянная Холла $R_H = 3,66 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{Кл}$. Принять, что полупроводник обладает только дырочной проводимостью.
Ответ: $b_p = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.
9. Вычислить скорость дрейфа электрона меди при приложении электрического поля напряженностью 100 В/м . Подсчитать отношение скорости дрейфа к скорости Ферми, если уровень Ферми для меди равен 7 эВ , а подвижность электронов – $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.
Ответ: $0,3 \text{ м/сек}$; $0,19 \cdot 10^{-6}$.
10. В германии часть атомов замещена атомами сурьмы. Рассматривая дополнительный электрон примесного атома по модели Бора, оце-

нить его энергию связи E и радиус r орбиты. Диэлектрическая проницаемость германия ϵ равна 16.

Ответ: $E = 0,053$ эВ; $r = 0,85$ нм.

11. Вычислить постоянную Холла R для меди. Молекулярный вес меди 63,5 г/моль, плотность меди 8890 кг/м³.

Ответ: $-0,74 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл.

12. Образец германия n -типа толщиной 1 мм с концентрацией электронов 10^{20} м⁻³ помещен в магнитное поле с индукцией 0,1 Вб/м². Определить величину ЭДС Холла при токе 1 мА, протекающем через образец.

Ответ: $6 \cdot 10^{-3}$ В.

13. Полупроводник в виде тонкой пластины шириной $l = 1$ см и длиной $L = 10$ см помещен в однородное магнитное поле с индукцией $B = 0,2$ Тл. Вектор магнитной индукции перпендикулярен плоскости пластины. К концам пластины (по направлению L) приложено постоянное напряжение $U = 300$ В. Определить холловскую разность потенциалов U_H на гранях пластины, если постоянная Холла $R_H = 0,1$ м³/Кл, удельное сопротивление $\rho = 0,5$ Ом·м.

Ответ: $U_H = 1,2$ В.

14. Тонкая пластина из кремния шириной $l = 2$ см помещена перпендикулярно линиям индукции однородного магнитного поля ($B = 0,5$ Тл). При плотности тока $j = 2$ мкА/мм², направленного вдоль пластины, холловская разность потенциалов U_H оказалась равной 2,8 В. Определить концентрацию n носителей заряда.

Ответ: $n = 5,25 \cdot 10^{16}$ м⁻³.

15. Вывести общее выражение для постоянной Холла полупроводника. Как упростится это выражение для собственного полупроводника? Электропроводность и коэффициент Холла арсенида индия соответственно равны: $4 \cdot 10^2$ Ом⁻¹м⁻¹ и 10^{-2} м³/Кл. Считая, что проводимость осуществляется зарядами одного знака определить их концентрацию и подвижность.

Ответ: $6 \cdot 10^{20}$ м⁻³; 4 м²/(В·с).

16. Коэффициент Холла и удельное сопротивление полупроводника соответственно равны: $R = -3,66 \cdot 10^{-4}$ м³/Кл; $\rho = 8,93 \cdot 10^{-3}$ Ом·м. Для определения эффекта Холла к образцу приложено магнитное поле с индукцией 0,5 Вб/м². Найти угол Холла.

Ответ: $1^\circ 12'$.

17. Вычислить коэффициент Холла для кристаллов германия с концентрацией индия и сурьмы соответственно: 10^{23} и 10^{24} м⁻³. Подвижности электронов и дырок в германии при комнатной температуре равны: $b_e = 0,38$ м²/(В·с); $b_p = 0,18$ м²/(В·с).

Ответ: $-0,55 \cdot 10^{-5}$ м³/Кл.

18. Прямое напряжение U , приложенное к p - n -переходу, равно 2 В. Во сколько раз возрастет сила тока через p - n -переход, если изменить температуру от $T_1 = 300$ К до $T_2 = 273$ К?
Ответ: $I_2/I_1 = 2,09 \cdot 10^3$.
20. В образце германия подвижность электронов $b_e = 0,38$ м²/(В·с), а дырок $b_p = 0,18$ м²/(В·с). В этом образце эффект Холла не наблюдается. Какая часть тока переносится дырками?
Ответ: 70 %.
21. Каково значение энергии Ферми E_F у электронов проводимости двух-валентной меди? Выразить энергию Ферми в джоулях и электрон-вольтах.
Ответ: $E_F = 2,39 \cdot 10^{-20}$ Дж.
23. В кристалле кремния массой 120 г равномерно по объему распределены 25,7 мкг фосфора и 38,2 мкг галлия. Считая, что атомы примеси полностью ионизированы вычислить удельное сопротивление кристалла. Подвижность электронов и дырок в кремнии принять равной 0,12 и 0,05 м²/(В·с). Плотность кремния 1300 кг/м³, молярная масса фосфора – 30,98 г/моль, галлия – 69,7 г/моль.
Ответ: $7,7 \cdot 10^{-3}$ Ом·м.
24. Сопротивление кристалла PbS при температуре 20 °С равно 10^4 Ом. Определить его сопротивление при температуре 80 °С. Ширина запрещенной зоны PbS равна 0,6 эВ.
Ответ: 1350 Ом.
25. Металлический проводник движется с ускорением $a = 100$ м/с². Используя модель свободных электронов, определить напряженность электрического поля в проводнике при $\mathbf{V} = 0$.
Ответ: $568,7 \cdot 10^{-12}$ В/м.
26. Удельная проводимость металла 10 МОм⁻¹м⁻¹. Вычислить среднюю длину свободного пробега электронов в металле, если концентрация свободных электронов 10^{28} м⁻³, а средняя скорость хаотического движения электронов 1 Мм/с.
Ответ: 2,66 нм.
27. Образец полупроводника прямоугольной формы размерами 0,2·0,2·0,05 см имеет 10^{21} свободных зарядов в 1 м³ при 20 °С. К двум противоположным узким граням приложено напряжение 20 В. Вычислить величину тока, полагая подвижность носителей зарядов равной 0,03 м²/(В·с).
Ответ: $4,8 \cdot 10^{-2}$ А.

ТЕМА 14

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

[2–3, 9–13, 18–20]

14.1. Основные формулы и определения

Магнитные свойства твердых тел связаны с магнитными свойствами атомов или составляющих их ионов. Магнитный момент свободного атома (или иона) определяется собственным спином электронов и орбитальным моментом, связанным с движением электрона вокруг ядра, а также изменением этого орбитального момента при приложении магнитного поля. Первые два эффекта определяют *парамагнетизм*, с третьим эффектом связано явление *диамагнетизма*.

Намагниченность вещества \vec{J} – это величина, равная отношению магнитного момента молекул к объему, в котором заключены эти молекулы:

$$\vec{J} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\sum_i^N \vec{\mu}_i}{\Delta V}, \quad (14.1)$$

где $\vec{\mu}_i$ – магнитный момент i -й молекулы, N – число молекул, содержащихся в объеме ΔV .

Намагниченность в изотропном магнетике пропорциональна напряженности магнитного поля H :

$$\vec{J} = \chi \vec{H}, \quad (14.2)$$

где χ – магнитная восприимчивость (безразмерна) – отношение намагниченности к индукции магнитного поля B :

$$\chi = \frac{\mu_0 J}{B}, \quad (14.3)$$

где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнитная восприимчивость вакуума.

Вещества с $\chi < 0$ – диамагнетики, с $\chi > 0$ – парамагнетики.

Удельная магнитная восприимчивость $\chi_{уд}$ определяется соотношением

$$\chi_{уд} = \frac{\chi}{\rho}, \quad (14.4)$$

где ρ – плотность вещества.

Молярная магнитная восприимчивость определяется соотношением

$$\chi_{\mu} = \frac{\mu}{\rho} \chi, \quad (14.4)$$

где μ – молярная масса.

Магнетон Бора μ_B – элементарный магнитный момент равен:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}, \quad (14.5)$$

где e и m – заряд и масса электрона.

Магнитная индукция B , напряженность H и намагниченность в изотропном магнетике связаны соотношением

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{J}). \quad (14.6)$$

Магнитная восприимчивость парамагнитных веществ при $\mu_M B \ll kT$ равна:

$$\chi = \frac{\mu_0 n \mu_M^2}{3kT}, \quad (14.7)$$

где n – концентрация молекул, μ_M – магнитный момент молекулы

14.2. Примеры решения задач

Пример 1. Определить магнитный момент μ_M молекулы Cr_2O_3 (в магнетонах Бора) при температуре $t = 27^\circ\text{C}$. Молярная восприимчивость χ_m окиси хрома равна $5,8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Решение: Магнитная восприимчивость χ парамагнитных веществ определяется формулой (14.7). Концентрация молекул

$$n = \frac{\rho N_A}{\mu}.$$

Подставив это значение в формулу (14.7), получим

$$\chi = \frac{\mu_0 \rho N_A \mu_M^2}{3kT \mu}.$$

Пользуясь соотношением (14.4), магнитную восприимчивость χ можно выразить через молярную χ_{μ} :

$$\chi_{\mu} = \frac{\mu}{\rho} \chi = \frac{\mu_0 N_A \mu_M^2}{3kT}.$$

Отсюда получим

$$\mu_M = \sqrt{\frac{3kT \chi_{\mu}}{\mu_0 N_A}}.$$

Подставляя в последнюю формулу числовые значения условия задачи, получим

$$\mu_{\mu} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \cdot 5,8 \cdot 10^{-8}}{4 \cdot 3,14 \cdot 10^{-7} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}} = 3,09 \cdot 10^{23} \text{ А} \cdot \text{м}^2,$$

или в магнетонах Бора ($\mu_B = 0,927 \cdot 10^{-23} \text{ А} \cdot \text{м}^2$).

$$\mu_{\mu} = 3,34 \mu_B.$$

Ответ: $\mu_{\mu} = 3,34 \mu_B$.

14.3. Задачи для самостоятельного решения

1. Электрон в невозбужденном атоме водорода движется вокруг ядра по окружности радиусом $r = 53$ пм. Вычислить магнитный момент p_m эквивалентного кругового тока, если атом помещен в магнитное поле, линии индукции которого параллельны плоскости орбиты электрона. Магнитная индукция B поля равна $0,1$ Тл.

Ответ: $0,77 \cdot 10^{-31} \text{ А} \cdot \text{м}^2$.

2. Электрон в атоме водорода движется вокруг ядра по круговой орбите некоторого радиуса. Найти отношение магнитного момента p_m эквивалентного кругового тока к моменту импульса L орбитального движения электрона. Заряд электрона и его массу считать известными. Указать направления векторов p_m и L .

Ответ: $p_m/L = -0,88 \cdot 10^{11} \text{ Кл/кг}$, направления векторов p_m и L противоположны.

3. Определить намагниченность J тела при насыщении, если магнитный момент каждого атома равен магнетону Бора μ_B и концентрация атомов $n = 6 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$.

Ответ: 556 кА/м .

4. Магнитная восприимчивость χ марганца равна $1,21 \cdot 10^{-1}$. Вычислить намагниченность J и молярную намагниченность J_{μ} марганца в магнитном поле напряженностью $H = 100 \text{ кА/м}$. Плотность марганца считать известной.

Ответ: $12,1 \text{ А/м}$; $1,66 \text{ мА} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$.

5. Найти магнитную восприимчивость χ AgBr, если его молярная магнитная восприимчивость $\chi_{\mu} \approx 7,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Ответ: $7,3 \cdot 10^{-5}$.

6. Определить магнитную восприимчивость χ и молярную магнитную восприимчивость χ_{μ} платины, если удельная магнитная восприимчивость $\chi_{\text{уд}} = 1,30 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг}$.

Ответ: $27,8 \cdot 10^{-6}$; $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{моль}$.

7. Магнитная восприимчивость χ алюминия равна $2,1 \cdot 10^{-5}$. Определить его удельную магнитную $\chi_{уд}$ и молярную χ_{μ} восприимчивость.
Ответ: $0,77 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$; $2,08 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{моль}$.
8. Удельная парамагнитная восприимчивость $\chi_{уд}$ трехоксида ванадия (V_2O_3) при $t = 17^\circ\text{C}$ равна $1,89 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{кг}$. Определить магнитный момент μ_m (в магнетонах Бора), приходящийся на одну молекулу V_2O_3 , если плотность ρ трехоксида ванадия равна $4,87 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
Ответ: $2,24 \mu_B$.
9. Прямоугольный ферромагнитный брусок объемом $V = 10 \text{ см}^3$ приобрел в магнитном поле напряженностью $H = 800 \text{ А/м}$ магнитный момент $p_m = 0,8 \text{ А} \cdot \text{м}^2$. Определить магнитную проницаемость μ ферромагнетика.
Ответ: 101.
10. Определить частоту прецессии электронной орбиты в атоме, если индукция B магнитного поля равна 1 Тл.
Ответ: $8,8 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Келли А. Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах / пер. с англ. – М.: Мир, 1974. – 496 с.
2. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела: учебник – 3-е изд., стер. – М.: Высш. шк.; 2000. – 494 с.
3. Физическое материаловедение: учебник для вузов / под общей ред. Б.А. Калина. – М.: МИФИ, 2007.
4. Аникина В.И. Основы кристаллографии и дефекты кристаллического строения / СФУ: ИЦМиЗ. – Красноярск, 2007. – 236 с.
5. Арисова, В.Н. Слаутин. О.В. Элементы структурной кристаллографии: учеб. пособие. – Волгоград: ВолгГТУ, 2007. – 94 с.
6. Аникина В.И. Основы кристаллографии и дефекты кристаллического строения: практикум к практическим занятиям / СФУ: ИЦМиЗ. – Красноярск, 2007. – 89 с.
7. Переломова Н.В., Тагиева М.М. Задачник по кристаллофизике: учебн. пособие / под ред. М.П. Шаскольской. – М.: Наука, 1982. – 288 с.
8. Бутюгин М.А., Новиков С.М., Спасибкина С.Н. Физические основы современных технологий: пособие по изучению дисциплины и контрольные задания. – М.: МГТУ ГА, 2014. – 46 с.
9. Задачи по физике конденсированного состояния вещества: учебное электронное издание: учеб. пособие / В.И. Зиненко [и др.]. – Красноярск, 2007. – 53 с.
10. Ашкрофт Н., Мермин Н.. Физика твердого тела. В 2-х томах / пер. с англ. А.С. Михайлова; под ред. М.И. Каганова. – М.: Мир, 1979.
11. Задачи по физике твердого тела / под ред. Г.Дж. Голдсмита; пер. с англ. А.А. Гусева и М.П. Шаскольской. – М.: Наука, 1976. – 432 с.
12. Чертов А.Г., Воробьев А.А., Федоров М.Ф. Задачник по физике / под ред. А.Г. Чертова. – М.: Высшая школа, 1973. – 509 с.
13. Иродов И.Е. Задачи по общей физике: учеб. пособие. – СПб.: Изд-во «Лань», 2001. – 416 с.
14. Лукашова Т.В. Варианты заданий и пример решения по двухкомпонентным диаграммам состояния: методическое указание. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2008. – 41 с.
15. Ротштейн, В. П. Диаграммы состояния двойных металлических сплавов: методические указания. – ГОУ ВПО Томский государственный педагогический университет. – Томск: Изд-во ТГПУ, 2009. – 72 с.

16. Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science [Электронный ресурс] / DoITPoMS Micrograph Library, University of Cambridge, 2004 – 2013. – URL:<http://www.doitpoms.ac.uk> (дата обращения 06.01.20014).
17. Teach yourself phase diagrams [Электронный ресурс]: virtual lecture course / University of Cambridge, 2005 – 2013. – URL: <http://www-g.eng.cam.ac.uk/mmg/teaching/phasediagrams> (дата обращения 06.01.20014).
18. С.М. Козел, Э.И. Рашба, С.А. Славутинский. Сборник задач по физике: учеб. пособие. – М.: Наука. – 1987. – 304 с.
19. Дж. Кронин, Д. Гринберг, В. Телегди. Сборник задач по физике с решениями / пер. с англ. под ред. П.А. Крупчицкого. – М.: Атомиздат, 1975. – 336 с.
20. Панова Т.В., Геринг Г.И. Физика конденсированного состояния вещества: учеб. пособие. – Омск: Омск. гос.ун-т, 2008. – 101 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Основные физические постоянные

Молярная газовая постоянная	$R = 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
Число Авогадро	$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Постоянная Больцмана	$k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$
Масса покоя электрона	$m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Масса покоя протона	$m_p = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Масса покоя нейтрона	$m_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Заряд электрона	$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Электрическая постоянная	$\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$
Магнитная постоянная	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Гн/м}$
Скорость света в вакууме	$c = 2,228 \cdot 10^8 \text{ м/с}$
Стандартное ускорение свободного падения	$g = 9,807 \text{ м/с}^2$
	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Постоянная Планка	$\hbar = \frac{h}{2\pi} = \begin{cases} 1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \\ 0,659 \cdot 10^{-15} \text{ эВ} \cdot \text{с} \end{cases}$
Первый боровский радиус	$a_1 = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ м}$
Классический радиус электрона	$r_e = 2,82 \cdot 10^{-15} \text{ м}$
Магнетон Бора	$\mu_B = \begin{cases} 0,92 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/Тл} \\ 0,92 \cdot 10^{-20} \text{ эрг/Гс} \end{cases}$
Атомная единица массы	$1 \text{ а.е.м} = \begin{cases} 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \\ 931,5 \text{ МэВ} \end{cases}$

Некоторые внесистемные единицы

$1 \text{ атм} = \begin{cases} 101,3 \text{ кПа} \\ 760 \text{ мм рт.ст.} \end{cases}$	$1 \text{ эВ} = \begin{cases} 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \\ 71,6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} \end{cases}$
$1 \text{ бар} = 100 \text{ кПа}$	$1 \text{ Тл} = 10^4 \text{ Гс (магнитная индукция)}$
$1 \text{ мм рт. ст.} = 133,3 \text{ Па}$	$1 \text{ Кл} = 3 \cdot 10^9 \text{ ед. СГСЭ (заряд)}$
$1 \text{ Дж} = 10^7 \text{ эрг}$	$1 \text{ А/м} = 4\pi \cdot 10^{-3} \text{ Э (напряженность магнитного поля)}$
$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$	$1 \text{ А/м} = 10^{-3} \text{ ед. СГСЭ (намагниченность)}$
$1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$	

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ	4
ТЕМА 1	
АНАЛИЗ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ РЕШЕТОК	5
1.1. Основные понятия и определения	5
1.2. Пример выполнения практического задания: анализ структуры хлористого цезия	12
1.3. Задания для самостоятельной работы	13
Контрольные вопросы	13
ТЕМА 2	
КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ИНДЕКСЫ	14
2.1. Кристаллографические индексы плоскости	14
2.1.1. Порядок нахождения кристаллографических индексов плоскости	15
2.2. Особенности индицирования в гексагональной сингонии	17
2.3. Кристаллографические индексы узла	18
2.4. Кристаллографические индексы направления	19
2.4.1. Порядок нахождения индексов направления	19
2.4.2. Порядок построения направления по известным индексам	19
2.5. Условия типовых задач для решения на семинаре	20
2.6. Задание для самостоятельной работы	20
Контрольные вопросы	21
ТЕМА 3	
ЛИНЕЙНЫЕ И УГЛОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В ПРОСТРАНСТВЕННОЙ РЕШЕТКЕ	22
3.1. Краткие теоретические сведения и основные расчетные формулы	22
3.2. Определение угла между направлениями, плоскостями, плоскостью и прямой	25
3.3. Понятие о кристаллографической зоне и условии зональности	27
3.4. Условия типовых задач для решения на семинаре	29
3.5. Задания для самостоятельной работы	29
Контрольные вопросы и задачи	31

ТЕМА 4	
КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЕКЦИИ	33
4.1. Основные понятия и определения	33
4.2. Примеры решения задач с помощью сетки Вульфа	39
4.3. Условия типовых задач для решения на семинарском занятии	42
4.4. Задание для самостоятельной работы	43
Контрольные вопросы	44
ТЕМА 5	
ДИФРАКЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ	46
5.1. Основные понятия и определения	46
5.2. Интегральный закон погасаний	51
5.3. Примеры решения задач	51
5.4. Задачи для самостоятельного решения	53
ТЕМА 6	
ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ	
ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ	56
6.1. Основные понятия и определения	56
6.2. Основные фазы в сплавах	58
6.3. Виды металлических сплавов	61
6.4. Диаграммы состояния двойных сплавов	61
6.5. Правило фаз Гиббса	62
6.6. Основные типы диаграмм состояния	63
6.6.1. Диаграмма состояния сплавов, образующих механические смеси чистых компонентов (1-го рода)	63
6.6.2. Диаграмма состояния сплавов, образующих неограниченные твердые растворы (2-го рода)	65
6.6.3. Диаграмма состояния сплавов, образующих ограниченные твердые растворы и эвтектику (3-го рода)	65
6.6.4. Диаграмма состояния сплавов, образующих ограниченные твердые растворы и перитектику (4-го рода)	67
6.6.5. Диаграмма состояния сплавов, образующих устойчивые химические соединения (5-го рода)	67
6.7. Правило отрезков и правило рычага	68
6.8. Пример работы с диаграммами состояния	70
6.9. Варианты заданий для самостоятельной работы	72
6.10. Тестовые задания	84
Контрольные вопросы	88

ТЕМА 7	
УПРУГИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ	89
7.1. Закон Гука	90
7.2. Плотность упругой энергии	93
7.3. Примеры решения задач	93
7.4. Задачи самостоятельного решения	95
ТЕМА 8	
ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ. ДИФФУЗИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ	98
8.1. Плотность дефектов в состоянии теплового равновесия	98
8.2. Примеры решения задач	105
8.3. Задачи для самостоятельного решения	107
8.4. Контрольные вопросы для собеседования по теме «Точечные дефекты»	108
8.5. Контрольные вопросы для собеседования по теме «Основные виды дислокаций и их движение»	110
8.6. Контрольные вопросы для собеседования по теме «Упругие свойства дислокаций и поверхностные дефекты»	111
8.7. Контрольные вопросы для собеседования по теме «Дислокации в типичных металлических структурах. Частичные и растянутые дислокации»	112
8.8. Контрольные вопросы для собеседования по теме «Взаимодействие дислокаций между собой и с точечными дефектами»	114
ТЕМА 9	
ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СВЯЗЕЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ	116
9.1. Основные понятия и определения	116
9.2. Примеры решения задач	119
9.3. Задачи для самостоятельного решения	121
ТЕМА 10	
ДИНАМИКА РЕШЕТКИ	123
10.1. Основные определения и понятия	123
10.2. Примеры решения задач	126
10.3. Задачи для самостоятельного решения	127
ТЕМА 11	
ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ	129
11.1. Основные формулы и определения	129
11.2. Примеры решения задач	133
11.3. Задачи для самостоятельного решения	135

ТЕМА 12	
ЭЛЕКТРОНЫ В МЕТАЛЛАХ.	
СВОБОДНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗ	139
12.1. Основные формулы и определения	139
12.2. Примеры решения задач	144
12.3. Задачи для самостоятельного решения	147
ТЕМА 13	
ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ.	
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ.	
ЭФФЕКТ ХОЛЛА. P-N-ПЕРЕХОД	149
13.1. Основные формулы и определения	149
13.2. Эффект Холла	153
13.3. Примеры решения задач	155
13.4. Задачи для самостоятельного решения	157
ТЕМА 14	
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ	161
14.1. Основные формулы и определения	161
14.2. Примеры решения задач	162
14.3. Задачи для самостоятельного решения	163
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	165
ПРИЛОЖЕНИЕ	167

Учебное издание

КУПРЕКОВА Елена Ивановна

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

СБОРНИК ЗАДАНИЙ

Учебное пособие

Научный редактор *доктор физико-математических наук,
профессор Ю.И. Тюрин*

Корректурa *С.В. Ульянова*

Компьютерная верстка *К.С. Чечельницкая*

Дизайн обложки *О.Ю. Аршинова*

Подписано к печати 06.05.2014. Формат 60×84/16. Бумага «Снегурочка».

Печать XEROX. Усл. печ. л. 10,0. Уч.-изд. л. 9,05.

Заказ 380-14. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Система менеджмента качества

Издательства Томского политехнического университета

сертифицирована в соответствии с требованиями ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru