

A decorative graphic on the left side of the slide consists of several overlapping squares in various shades of blue and purple, arranged in a stepped pattern. A horizontal bar with a gradient from light to dark blue is positioned at the top of the slide.

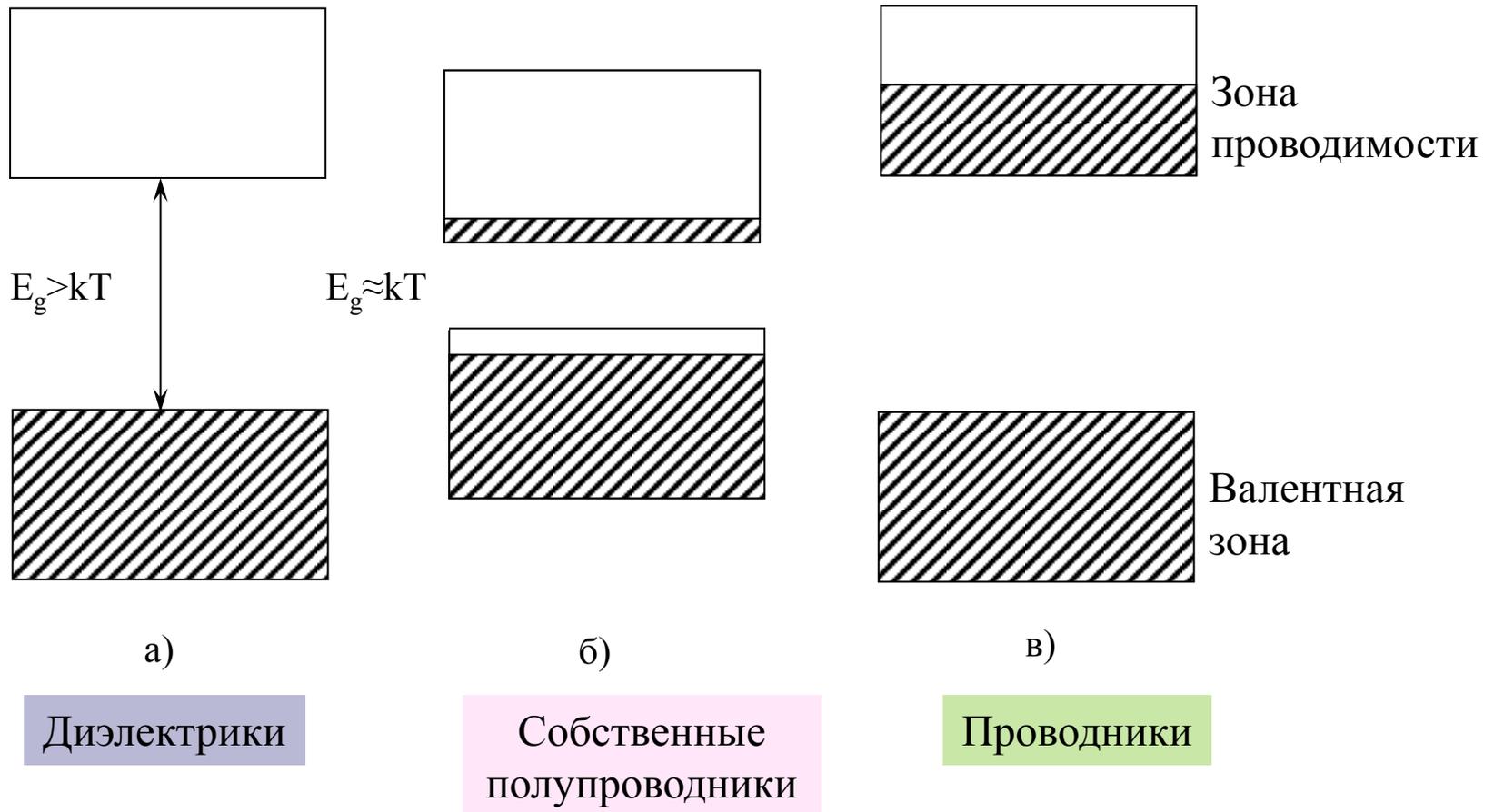
ПОВЕДЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ В СИЛЬНЫХ ПОЛЯХ

ЛЕКЦИЯ № 8

ВИДЫ МАТЕРИАЛОВ И ИХ СВОЙСТВА

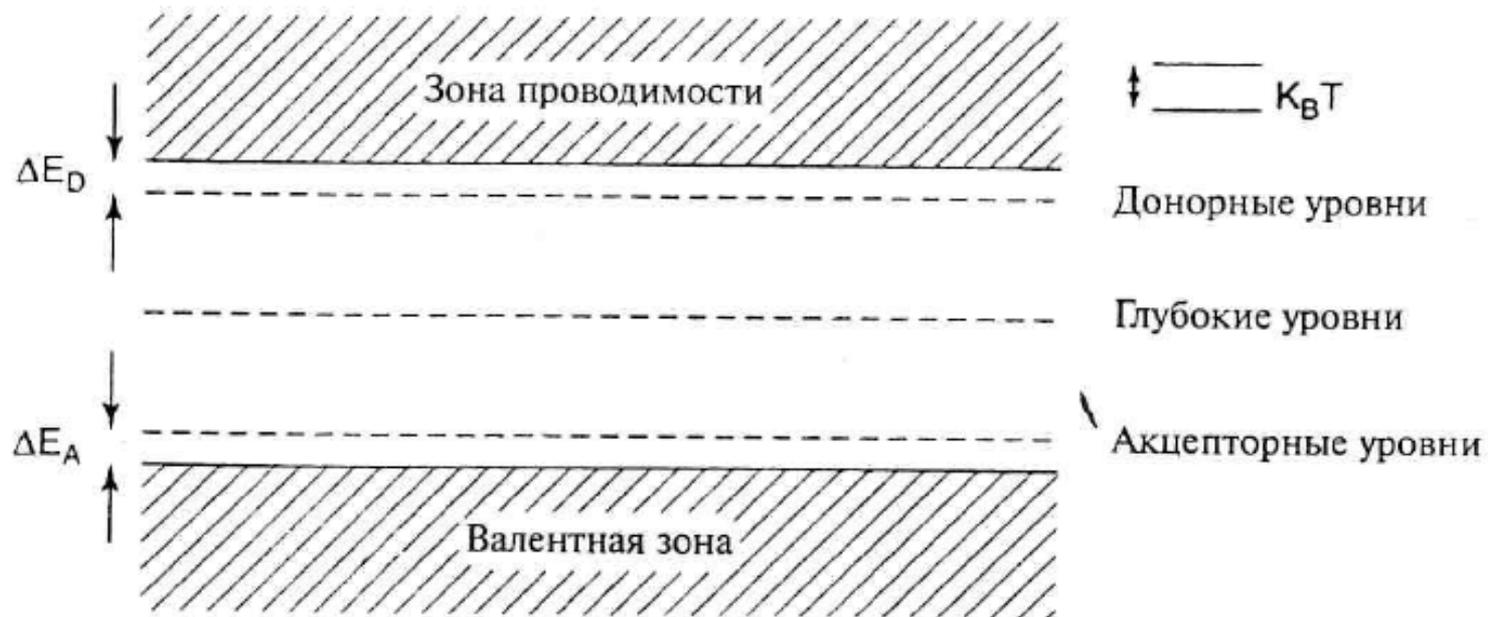
- Структуры энергетических зон. Диэлектрики, полупроводники и проводники.
- Полимеры. Особенности, классификация, свойства.
- Сферолиты.
- Рост кристаллов и образование кристаллических зон в слитке.
- Стекла. Классификация, состав, свойства.
- Керамика. Типы, обжиг, методы получения.

СТРУКТУРЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН



E_g – ширина энергетической щели

Энергетическая схема локальных уровней в запрещенной зоне полупроводника

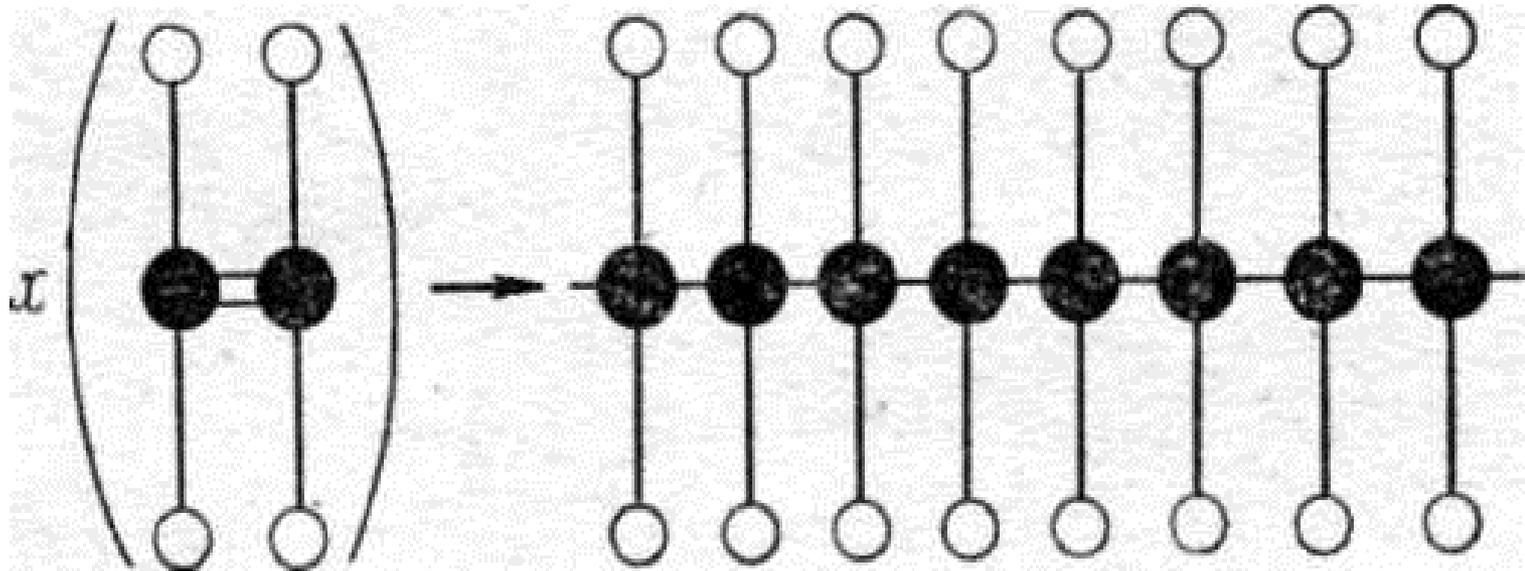
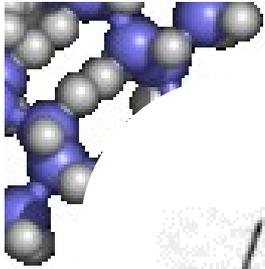


Акцепторные уровни расположены выше потолка валентной зоны на ΔE_A

Донорные уровни лежат ниже дна зоны проводимости на ΔE_D

Справа показана для масштаба величина тепловой энергии kT

ПОЛИМЕРЫ



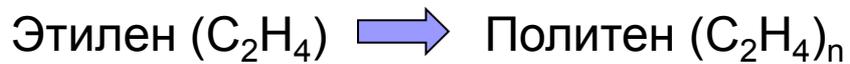
Этилен

Полиэтилен

Пол
поли

Мо:

Реа



(высокое давление и температура)

n — число ассоциировавшихся молекул мономеров, достигающее больших значений (до 5000).

ПОЛИМЕРЫ

Связь между макромолекулами осуществляется с помощью слабых сил Ван-Дер-Ваальса – **термопласты**.

Связь между макромолекулами осуществляется с помощью химических связей — **реактопласты**.

Мономерное звено – повторяющийся структурный фрагмент, включающий несколько атомов.

Пример: Поливинилхлорид $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$,

Высокомолекулярные соединения, молекулы которых содержат несколько типов повторяющихся группировок, называют сополимерами или гетерополимерами.

ОСОБЕННОСТИ

Особые механические свойства:

- **эластичность** — способность к высоким обратимым деформациям при относительно небольшой нагрузке (каучуки);
- **малая хрупкость** стеклообразных и кристаллических полимеров (пластмассы, органическое стекло);
- **способность макромолекул к ориентации** под действием направленного механического поля (используется при изготовлении волокон и плёнок).

Особенности растворов полимеров:

- высокая **вязкость** раствора при малой концентрации полимера;
- **растворение** полимера происходит через стадию **набухания**.

Особые химические свойства:

- способность резко изменять свои физико-механические свойства под действием малых количеств реагента (вулканизация каучука, дубление кож и т. п.).

КЛАССИФИКАЦИЯ

ПОЛИМЕРЫ

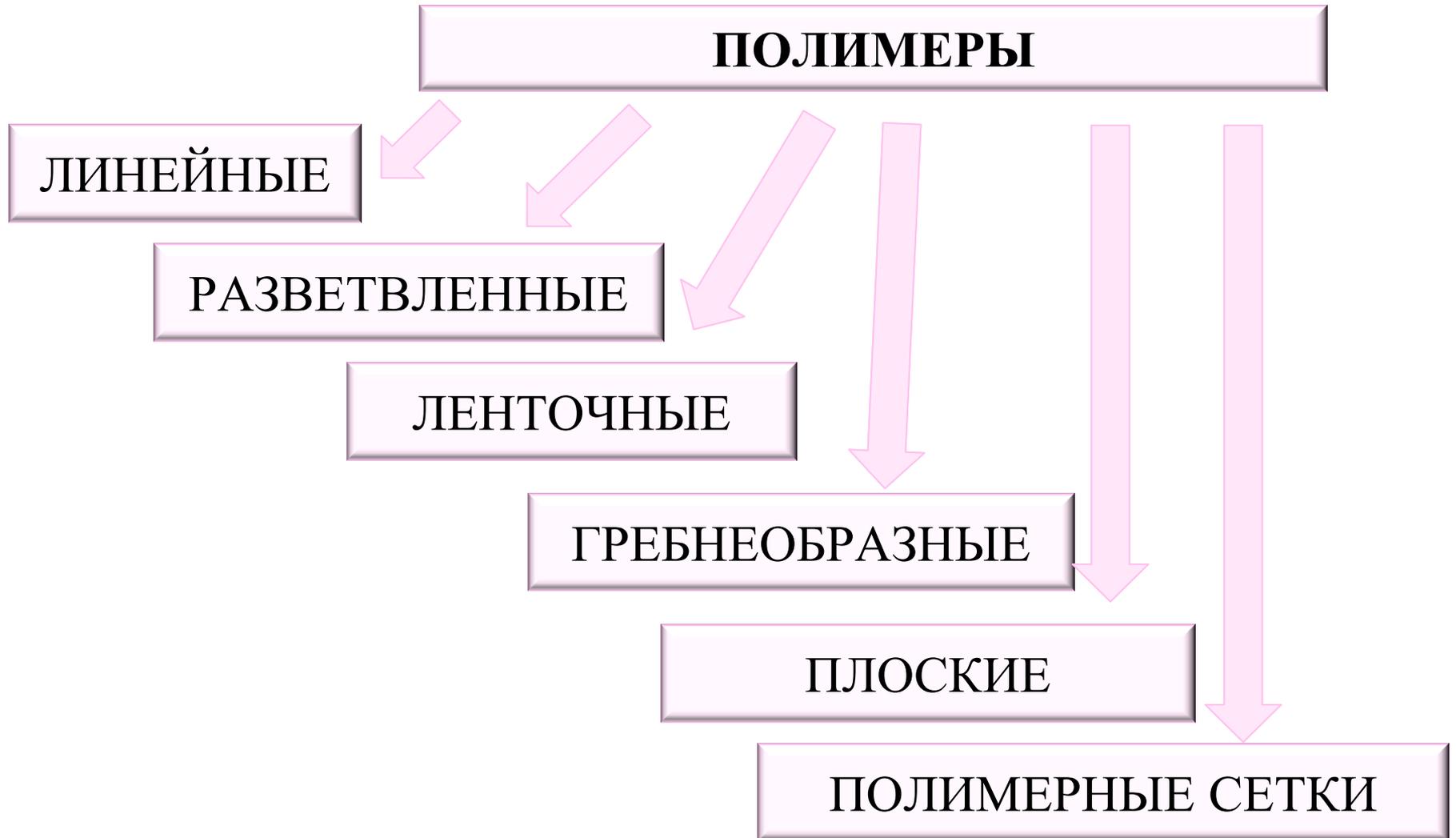
```
graph TD; A[ПОЛИМЕРЫ] --> B[ОРГАНИЧЕСКИЕ]; A --> C[ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ]; A --> D[НЕОРГАНИЧЕСКИЕ]
```

ОРГАНИЧЕСКИЕ

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ

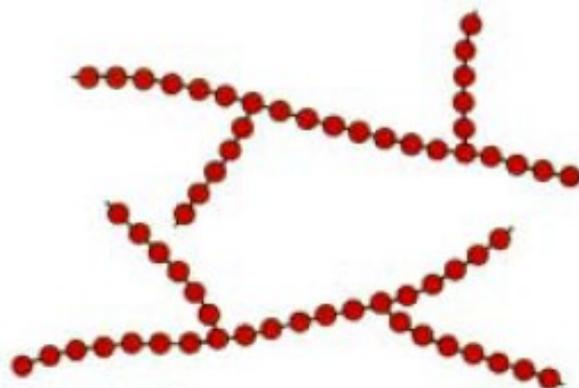
КЛАССИФИКАЦИЯ



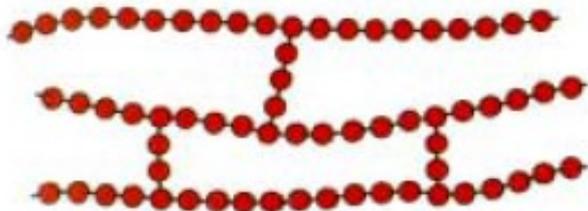
СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ



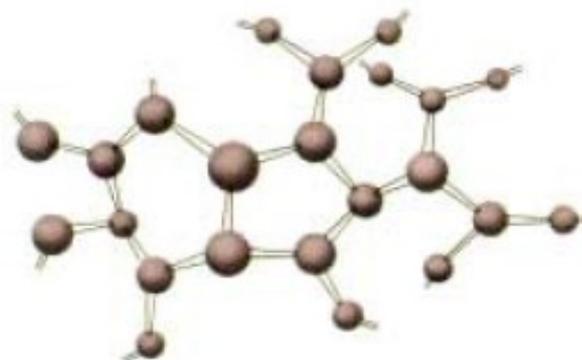
linear chain



branched chain



crosslinked chain



network (3-dimensional)

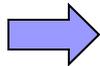
ПОЛИМЕРЫ

Полимеры, звенья которых обладают значительной полярностью, называют *гидрофильными* или *полярными*.

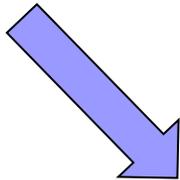
Полимеры с неполярными звеньями – *неполярными, гидрофобными*.

Полимеры, содержащие как полярные, так и неполярные звенья, называются *амфифильными*.

НАГРЕВ



Термопластичные полимеры (полиэтилен, полипропилен, полистирол) при нагреве размягчаются, плавятся, а при охлаждении затвердевают



Терморезистивные полимеры при нагреве подвергаются необратимому химическому разрушению без плавления.

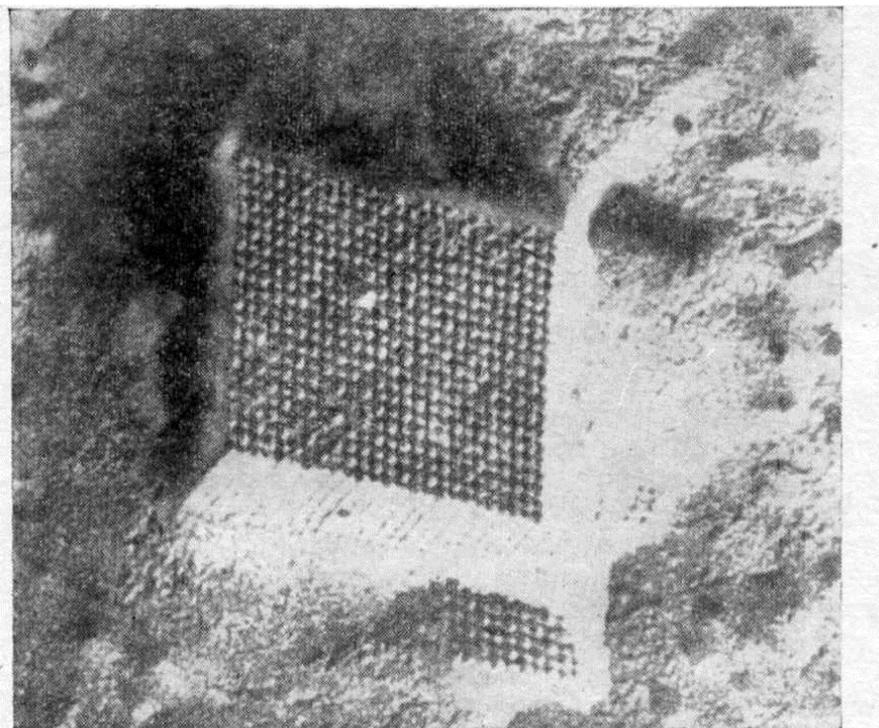
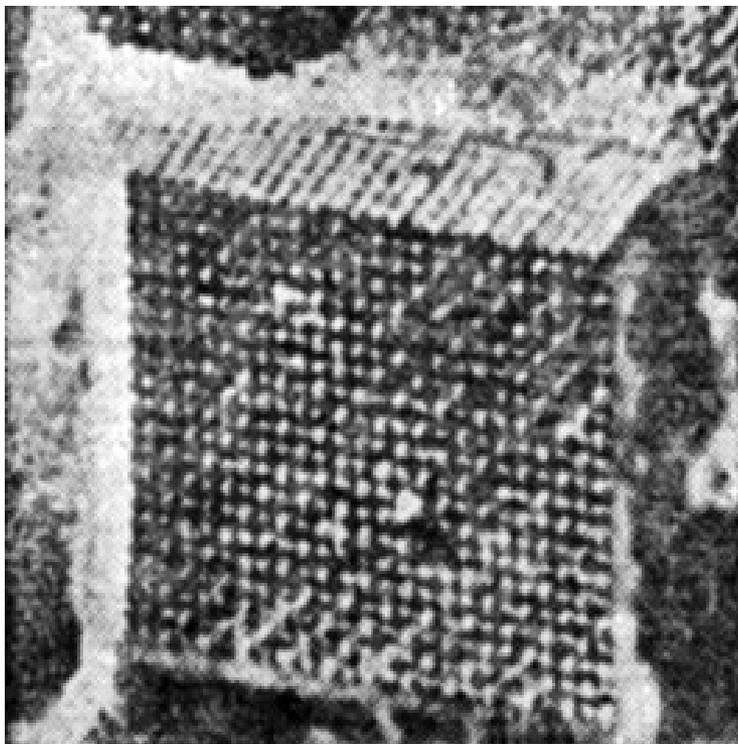
ГЛОБУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Глобула — свернувшаяся в клубок молекула полимера — имеет настолько большие линейные размеры (100–300 Å), что ее можно увидеть в электронный микроскоп.

Глобулярные кристаллы — дальний порядок имеется в расположении молекул, имеющих вид плотного клубка — глобулы, в котором звенья расположены беспорядочно (частный случай молекулярных кристаллов).

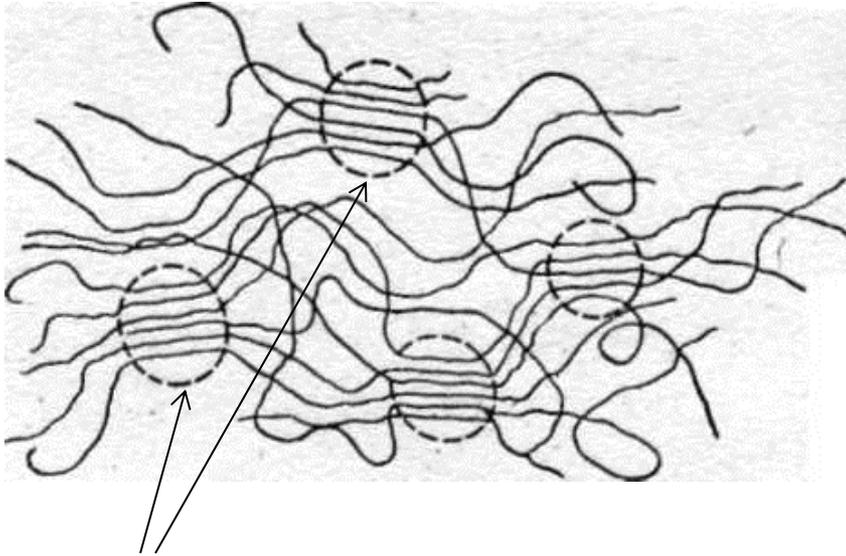
В *глобулярных кристаллах* узлы решетки образуются отдельными макромолекулами в свернутых (или клубкообразных, глобулярных) конформациях, а взаимное расположение глобул в пространстве вполне регулярно, как в любом монокристалле.

Глобулярный кристалл характеризуется дальним порядком, но внутри каждой глобулы этот порядок нарушается.



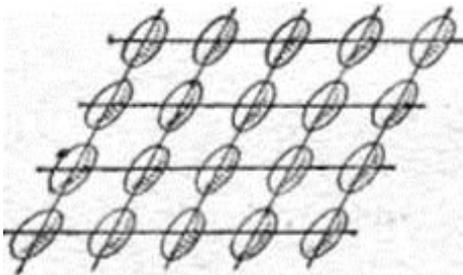
Электронная микрофотография глобулярного кристалла вируса мозаичной болезни табака

ЛИНЕЙНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

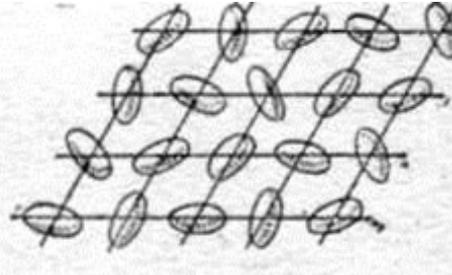


Пачечная теория строения линейных полимеров: линейные полимеры состоят из «пачек» молекул (параллельных пучков) как в кристаллической, так и в аморфной фазе. Различие кристаллического и аморфного состояния определяется внутренней структурой самих пачек.

Кристаллические области



Кристаллический порядок

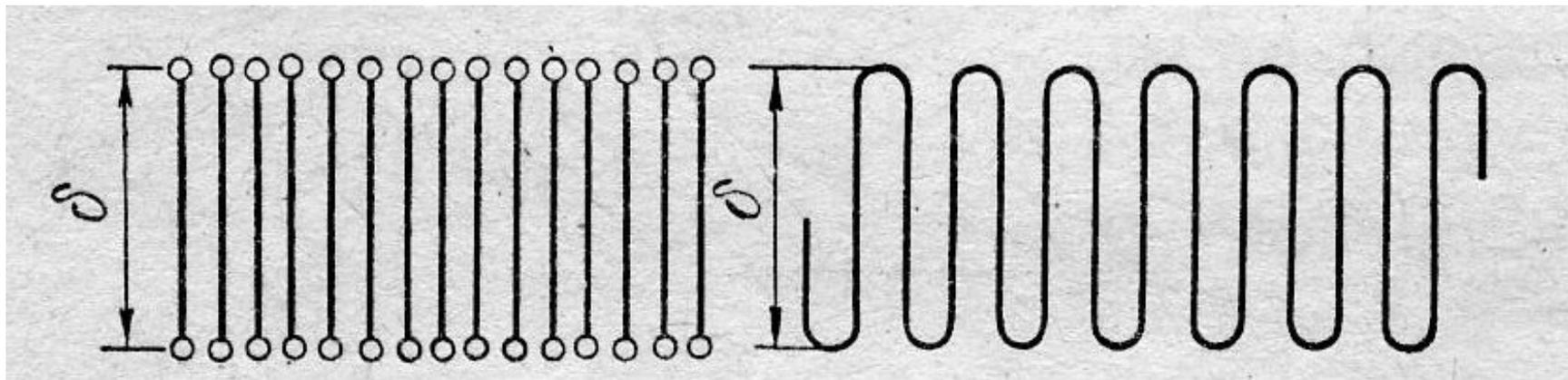


Мезоморфная (промежуточная) область



Аморфная область

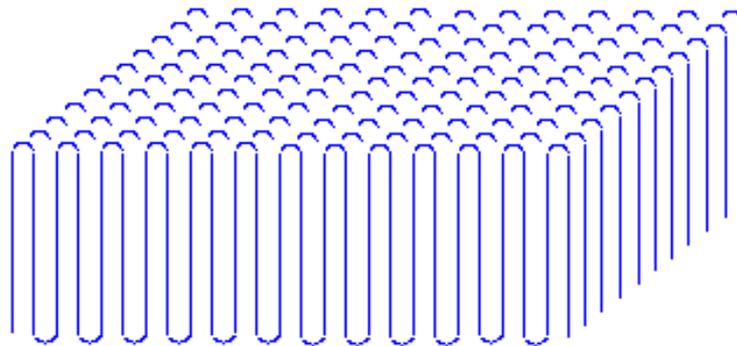
«СКЛАДЧАТАЯ» СТРУКТУРА ПОЛИЭТИЛЕНА



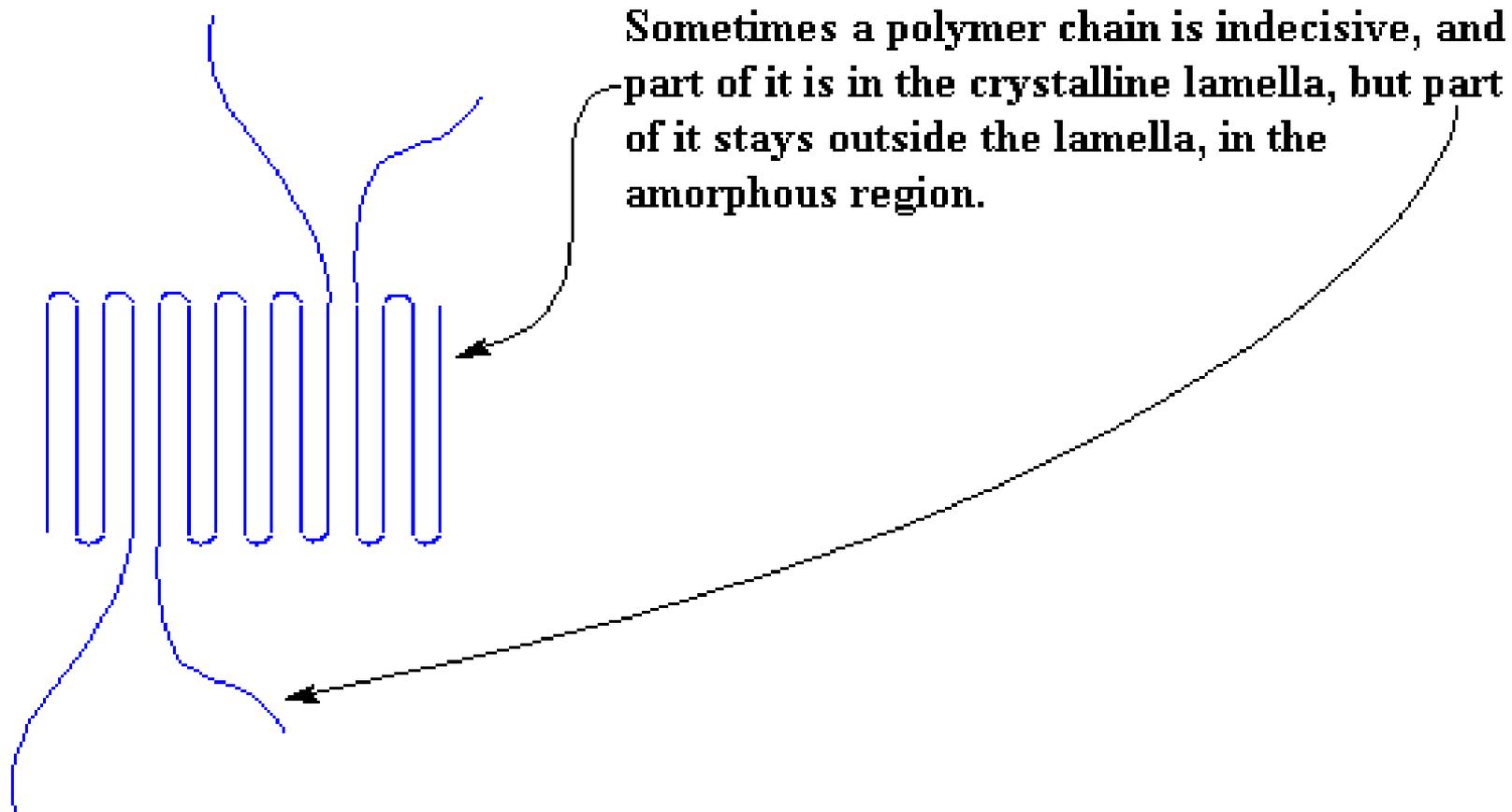
Кристаллический слой

Расположение длинной молекулы
полиэтилена в тонком кристаллическом слое

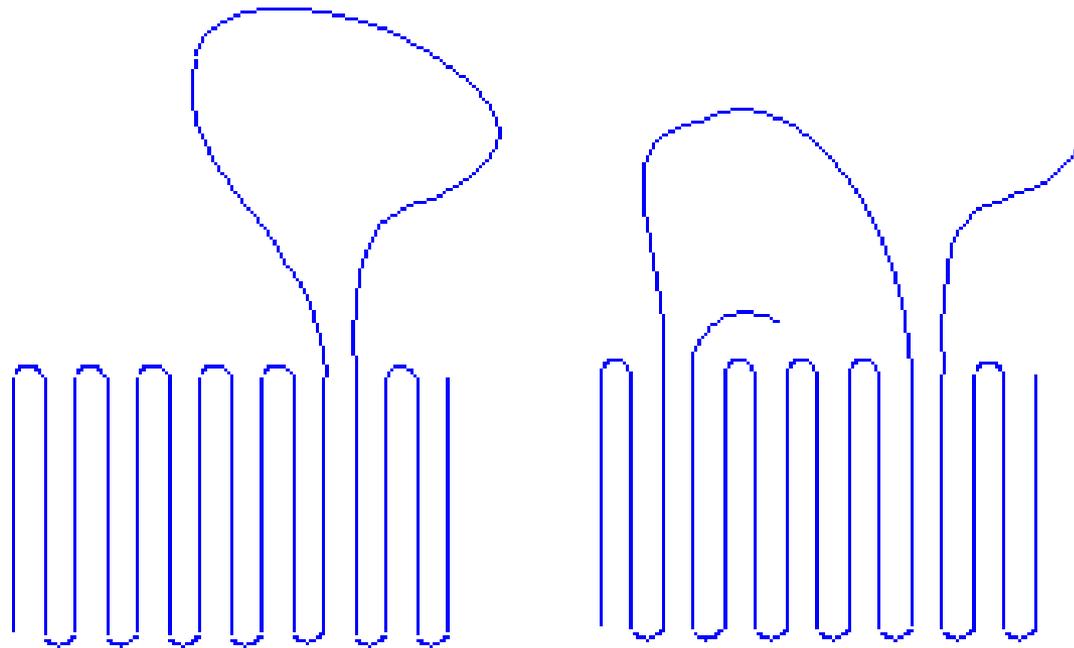
Полимеры образуют пачки таких сложенных цепочек – **ламеллы**.



Иногда часть макромолекулы включена в этот кристалл, а часть - нет.



Цепочки полимеров могут вернуться в ламеллу



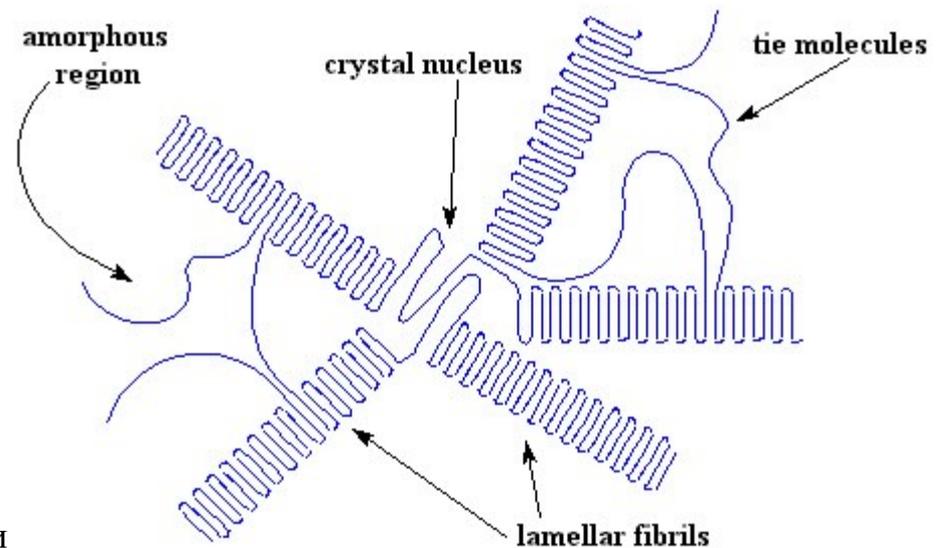
These lamellae have chains that go out for awhile, then come back in. On the left, the chain re-enters the lamellae right next to where it left. On the right our outgoing chain comes back in some distance away from where it left. Both are possible. These two pictures both show what is called the *switchboard model* of a polymer crystalline lamella.

Большинство кристаллических полимеров не являются полностью кристаллическими. Макромолекулы или части макромолекул, не входящие в состав кристаллов, не укладываются ни по какой схеме – такие макромолекулы находятся в *аморфном состоянии*.

Кристаллический полимер на самом деле содержит две составляющие: **кристаллическую** и **аморфную**. Кристаллическая часть находится внутри ламелл, а аморфная часть - снаружи.

Ламеллы растут из центрального ядра (*ламеллярные фибриллы*.) На самом деле они растут в трех измерениях, поэтому в действительности они выглядят скорее как сферы. Эта полная сфера называется *сферолитом*. В кристаллическом образце много миллиардов сферолитов.

Между кристаллическими ламеллами существуют области, в которых упорядоченность макромолекул отсутствует. Эти разупорядоченные области и есть аморфные области



a polymer crystalline spherulite

Ни один полимер не является полностью кристаллическим. Кристалличность делает материал прочным, но хрупким. Аморфные области придают полимерному материалу вязкость, то есть способность гнуться, не ломаясь при этом.

Многие полимеры представляют собой чередование кристаллических и аморфных областей, но некоторые являются в высокой степени кристаллическими, а другие в высокой степени аморфными:

Полипропилен

Поли(метилметакрилат)

Синдиотактический полистирол

Атактический полистирол

Найлон

Поликарбонат

Кевлар и Номекс

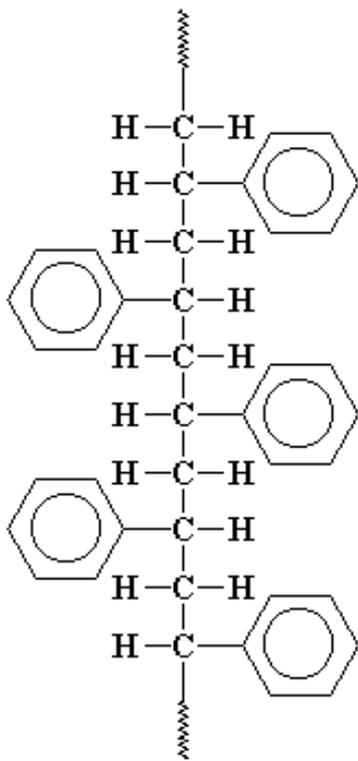
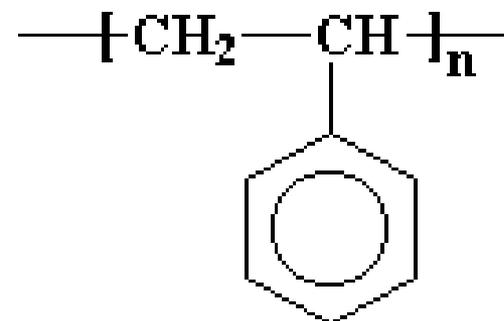
Полиизопрен

Поликетоны

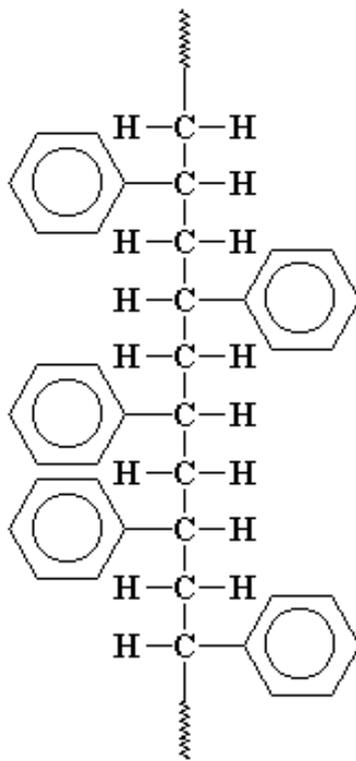
Полибутадиен

Структура макромолекулы весьма сильно влияет на свойство кристалличности. Если макромолекула упорядочена и регулярна, то она будет легко упаковываться в кристаллы. Если наоборот - то не будет.

ПОЛИСТИРОЛ



**syndiotactic
polystyrene**



**atactic
polystyrene**

Syndiotactic polystyrene has a regular structure, so it can pack into crystal structures. The irregular atactic polystyrene can't.

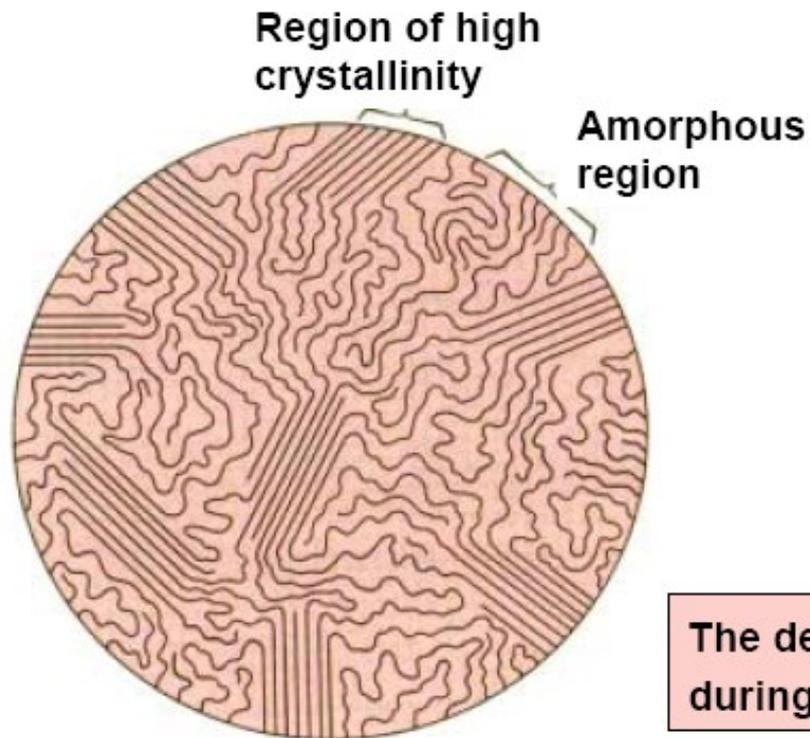
Существуют два вида полистирола: атактический и синдиотактический. Один из них высококристаллический, другой в высокой степени аморфен.

Синдиотактический полистирол очень упорядочен, его фенильные группы прикреплены, чередуясь, по разные стороны основной цепи. Это означает, что он будет весьма легко упаковываться в кристаллы.

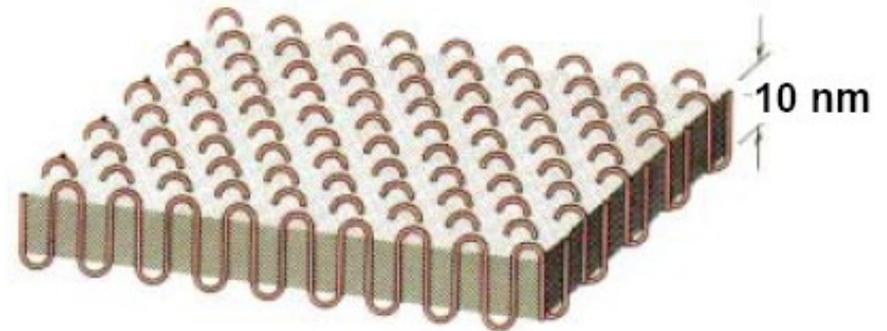
В **атактическом полистироле** порядка нет. Фенильные группы – с любой стороны основной цепи. В отсутствие порядка макромолекулы не могут хорошо упаковываться. Поэтому атактический полистирол очень аморфен.

Polymers with high degrees of crystallinity

- semicrystalline polymer with crystalline and amorphous regions

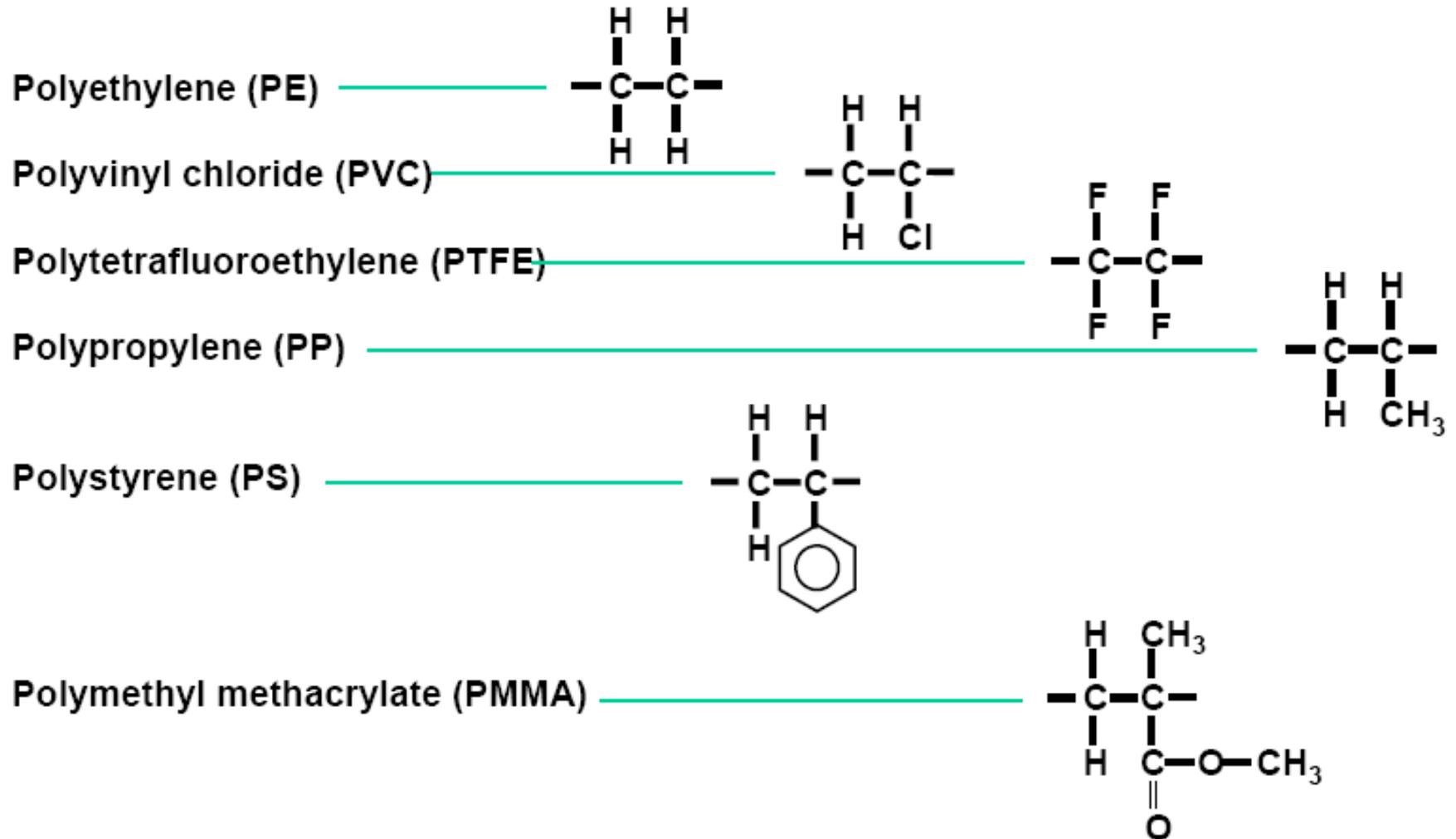


- chain-folded structure for a plate-shaped polymer crystallite



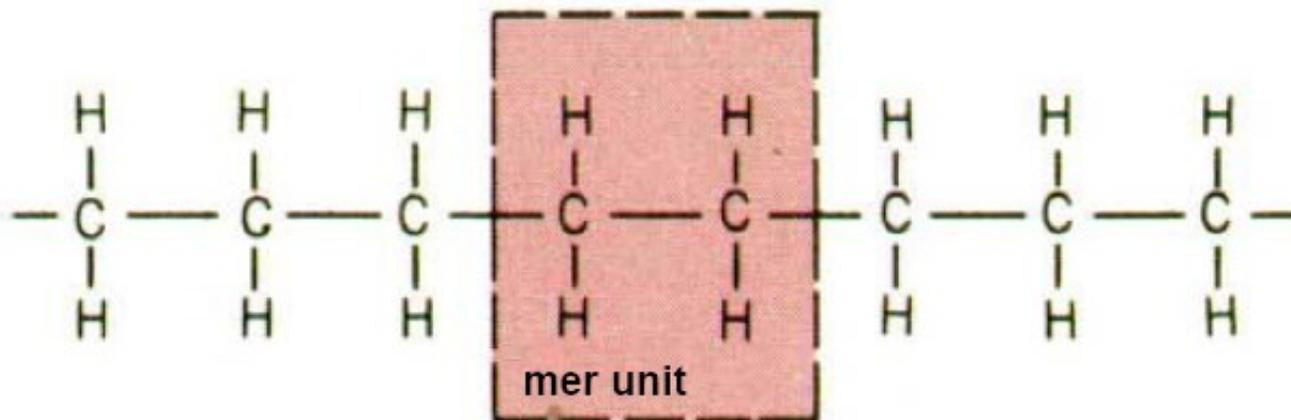
The degree of crystallinity depends on cooling rate during solidification and chain configuration.

Different Monomers

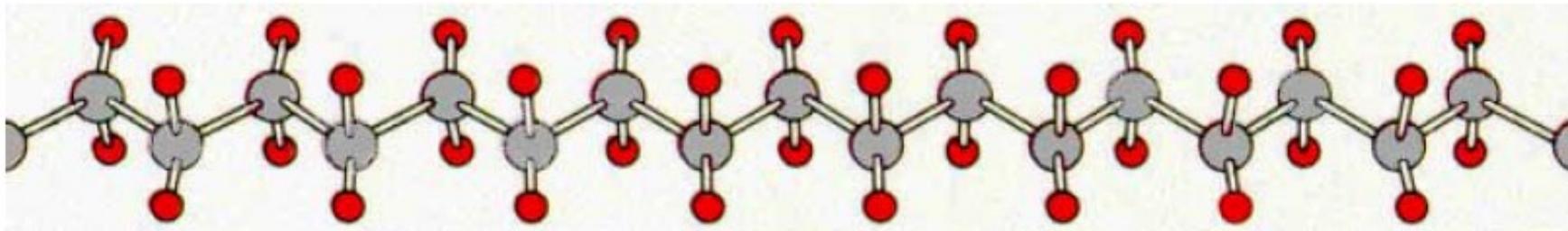


Polyethylene (PE)

schematic sketch of mer and chain structures

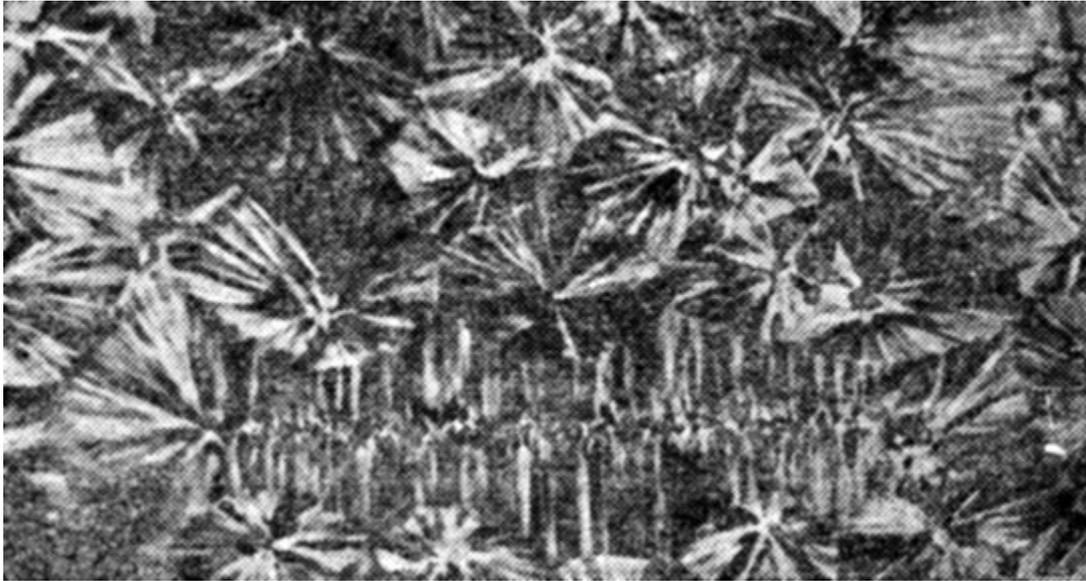


perspective of the molecule



Может кристаллическим и аморфным. Линейный полиэтилен почти на 100% кристаллический. Но разветвленная разновидность полиэтилена просто не может упаковываться так же хорошо, как и линейная, поэтому она в высокой степени аморфна.

Микроструктура полимера



Фотоснимок с увеличением в 400 раз,
сделанный с пленки полипропилена

Звездообразные фигурки - **кристаллиты**. Из центра звездочки при охлаждении полимера начался рост сферолита. Затем сферолиты встретились и поэтому не приобрели идеальной сферической формы. Внутри сферолита длинные молекулы уложены аккуратно, своей длинной осью молекулы расположены перпендикулярно к радиусу сферолита. На фотографии видны пластичные участки. Возможно, это пачки молекул, а может быть, и кристаллы из складывающихся молекул.

СФЕРОЛИТЫ

Сферолит (от греч. σφαῖρα — сфера и греч. λίθος — камень) — сложный минеральный агрегат округлой формы, состоящий из тонких игольчатых кристаллов и встречающийся в природе в виде шариков радиально-лучистого строения.

Сферолитовая форма роста характерна для минералов: гематит, гётит, тодорокит, настуран, кальцит, арагонит, сидерит, халцедон, малахит, барит, пренит, пирит, тодорокит, хлориты, лепидолит, родохрозит, и ряда других минералов.



Сферолитовая почковидная корка Гематита

ЗАГАДКА ОСТРОВА ЧАМП

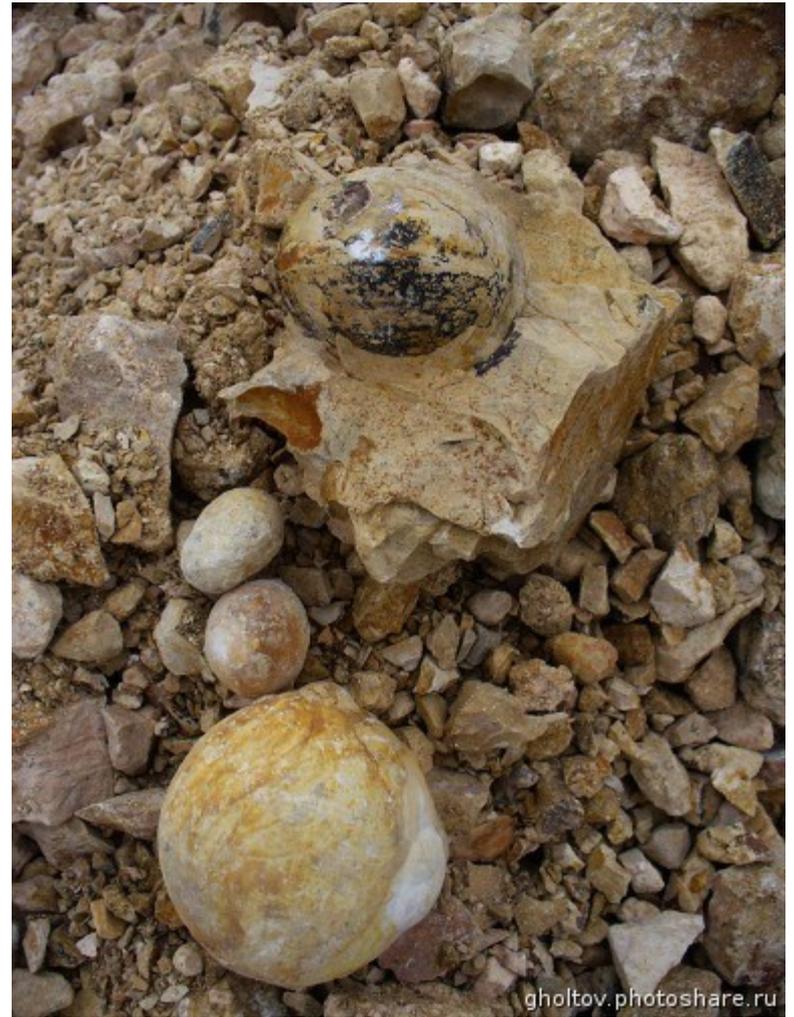
Арктический остров Чамп – одно из уникальнейших на Земле мест – весь усеян странными, идеально круглыми камнями.

Сферолит есть минеральный агрегат округлой формы состоящий из тонких игольчатых кристаллов и встречающийся в природе в виде шариков радиально-лучистого строения.



Один из самых крупных чамповых сферолитов.

Сферолиты



Сферолиты

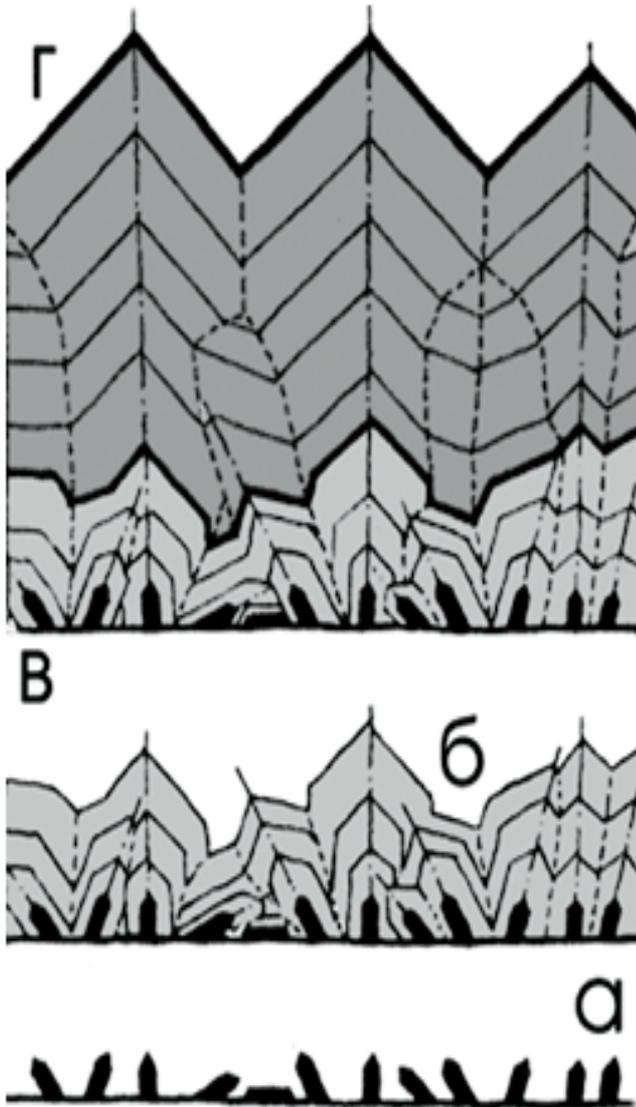


Фульгуриты

Окаменевшая молния – полые цилиндры из оплавленного песка.



РОСТ КРИСТАЛЛОВ



Кристаллы образуются, когда какое-либо вещество или их комплекс переходит из жидкого или газообразного состояния в твердое.

В процессе роста кристаллы развиваются независимо друг от друга и сохраняют форму одиночных кристаллов, если расстояния между ними достаточно большие.

Когда по мере роста и расширения оснований друг с другом встречаются два кристалла, растущие на плоскость вдоль «правильных» градиентов, то они начинают расти параллельно и образуют параллельно-шестоватый (слитой) агрегат.

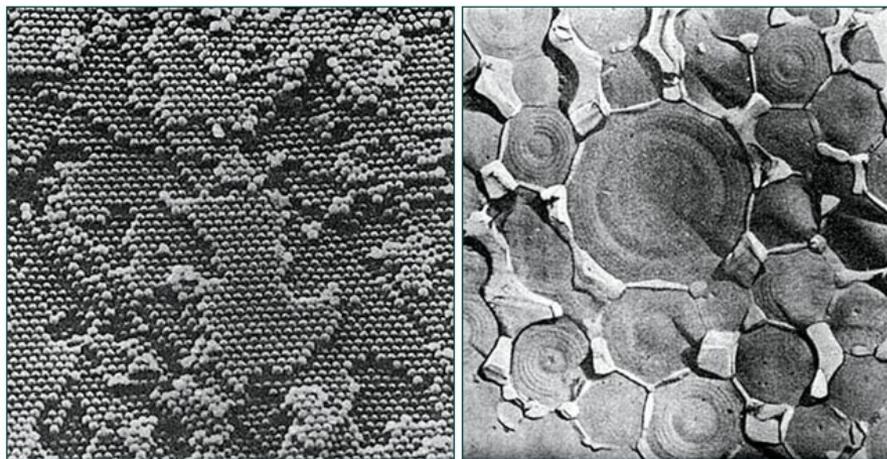
Верхушка агрегата – щетка.

Точечные центры начальной кристаллизации

Если сферокристаллы начинают формироваться на микроскопических взвешенных в жидкости затравочных «пылинках», то в жидкости постепенно формируется шарообразные сферолиты.

Их формирование происходит до тех пор, пока не истощится питающий раствор, либо пока сферолиты не начнут соприкасаться и стискиваться друг с другом. Как только сферолиты разрастаются и слипаются, они теряют возможность увеличиваться дальше.

Именно так происходит формирование опалов в полостях горных пород.



Структура благородных опалов с помощью электронного микроскопа

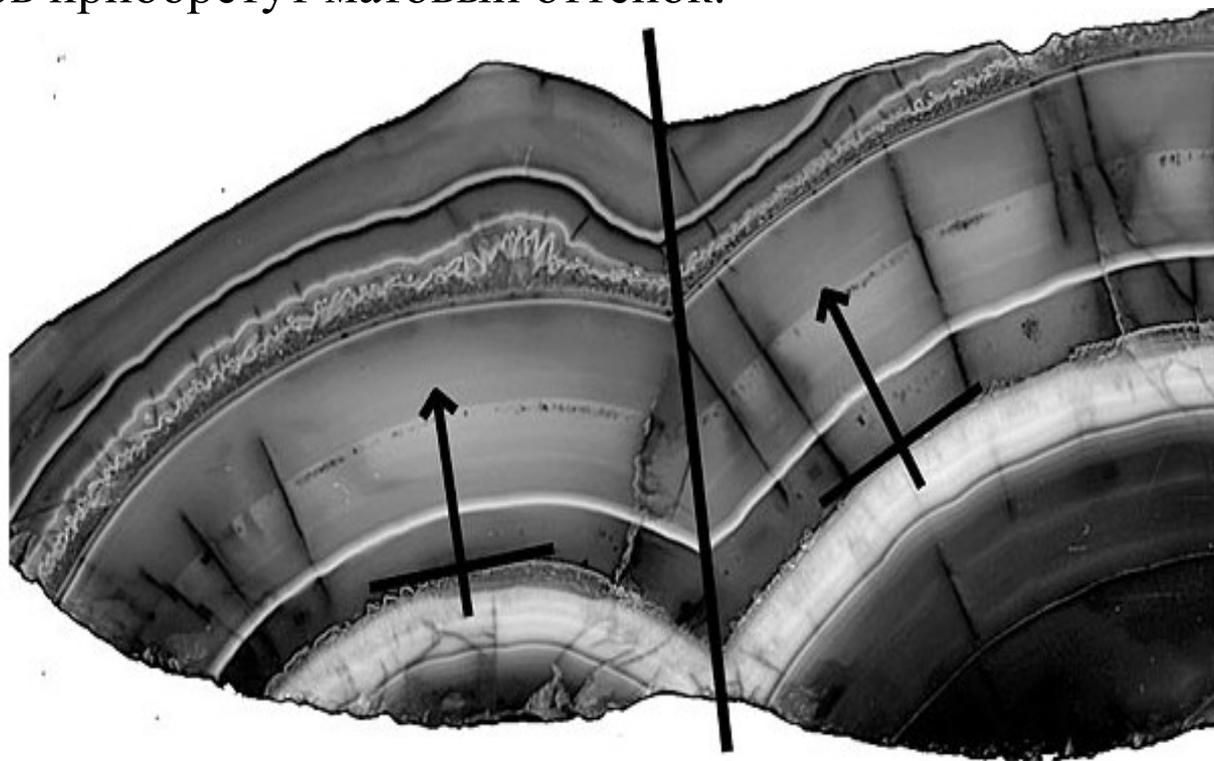
При изменении температурного режима образуются разные слои, имеющие разную направленность микроскопических кристаллов и зачастую разную толщину. Слои могут иметь различную окраску.

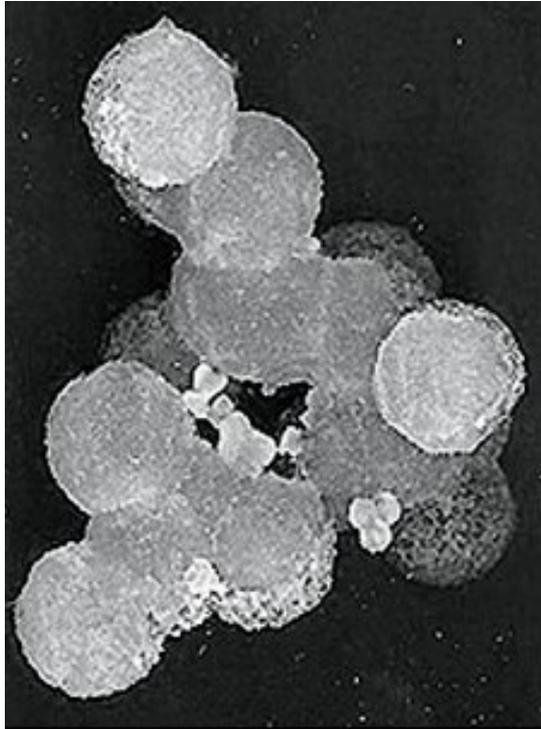
Агаты с перемежающимися слоями фактически состоят из плотно упакованных сферокристаллов и хальцедона – параллельно сросшихся тончайших волокон-кристаллов.



Если агрегат нарастает на выпуклой поверхности, имеющей некоторую кривизну, то в определенные моменты времени происходит расщепление микроскопических кристаллов для того, чтобы заполнить освободившееся пространство.

В моменты расщепления может происходить захват отдельных кристаллов из раствора, в связи с чем полупрозрачные слои параллельно-шестоватых агрегатов приобретут матовый оттенок.





Дендритные и скелетные формы кристаллов

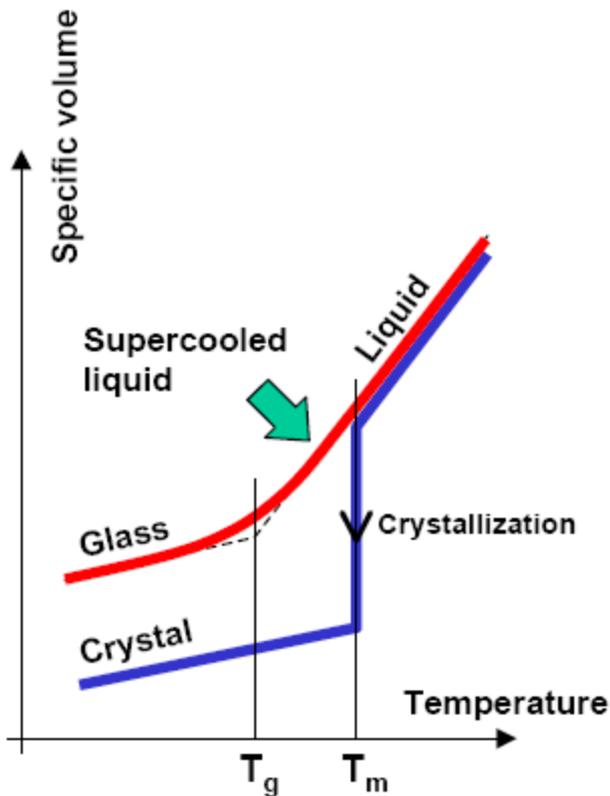




Формирование любых кристаллов начинается строго на границе раствора или расплава

СТЕКЛА

Specific Volume vs. Temperature



amorphous solid (glass)

melt \rightarrow super cooled liquid \rightarrow glass

T_g : glass transition temperature, viscosity: 10^{12} Pas

$T > T_g$: super cooled liquid

$T < T_g$: glass, i.e. amorphous solid

continuous volume change, $V_{\text{glass}} > V_{\text{crystal}}$

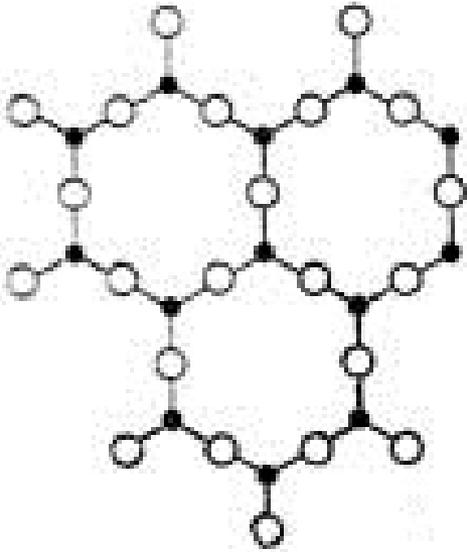
crystalline solid

liquid \rightarrow crystalline

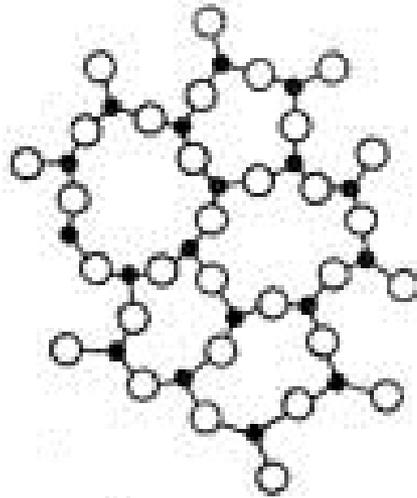
T_m : melting point

discontinuous volume change

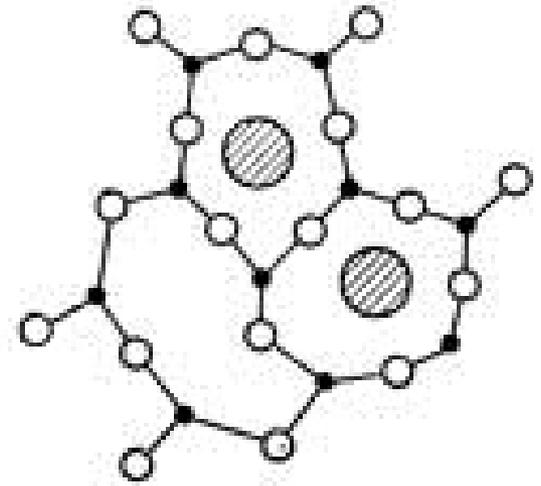
СТРУКТУРНЫЕ СЕТКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КВАРЦА



Кристаллический
кварц



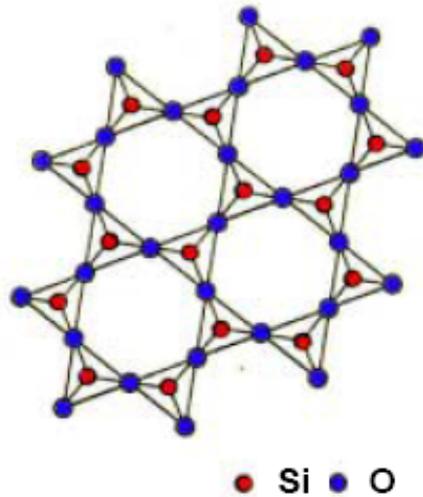
Кварцевое
стекло



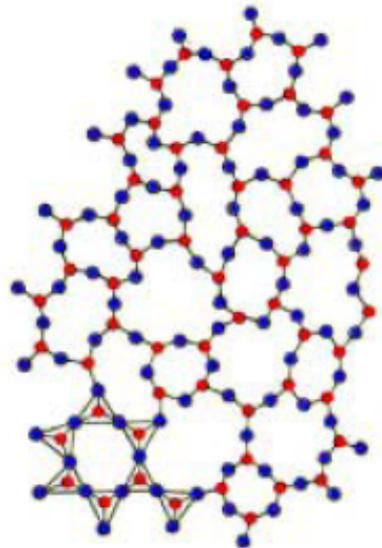
Натриево-
силикатное стекло

crystalline SiO₂ (Quartz)

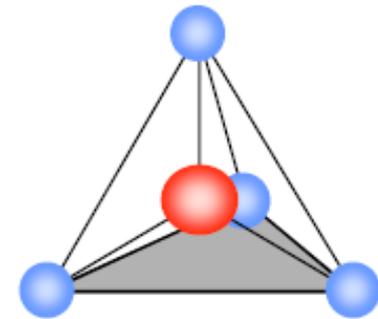
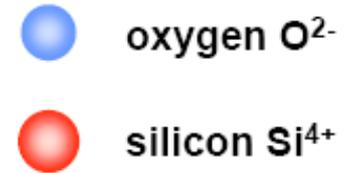
amorphous SiO₂ (Glass)



- ordered network of SiO₄-tetrahedrons
- long range order



- disordered network of SiO₄-tetrahedrons
- short range order



SiO₄ - tetrahedron (sp³ - hybrid)

bonding angle	crystal	glass
O-Si-O	109,5°	109,5°
Si-O-Si	150°	150°±15°

Физические свойства стекла

- Плотность стекла зависит от его химического состава. Минимальную плотность имеет кварцевое стекло - 2200 кг/м^3 . Менее плотными являются боросиликатные стекла; и, напротив, плотность стекол, содержащих оксиды свинца, висмута, тантала достигает 7500 кг/м^3 . Плотность обычных натрий-кальций-силикатных стекол, в том числе оконных, колеблется в пределах $2500 - 2600 \text{ кг/м}^3$.
- Модуль Юнга (модуль упругости) —стекло зависит от их химического состава и может изменяться от $48 \cdot 10^3$ до $12 \cdot 10^4$ МПа.
- Прочность: У обычных стекол предел прочности на сжатие составляет от 500 до 2000 МПа (у оконного стекла около 1000 МПа). Предел прочности на растяжение колеблется в пределах от 35 до 100 МПа.
- Твердость стекол зависит от примесей. По шкале Мооса она составляет 6-7 Ед, что находится между твердостью апатита и кварца. Наиболее твердыми являются кварцевое и малощелочное боросиликатное стекло. С увеличением содержания щелочных оксидов твердость стекла снижается. Наиболее мягким —свинцовые стекла.
- Хрупкость В области относительно низких температур (ниже температуры плавления) стекло разрушается от механического воздействия без заметной пластической деформации и, таким образом, относится к идеально хрупким материалам (наряду с алмазом и кварцем).
- Теплопроводность стекла весьма незначительна и равна $0,0017—0,032 \text{ кал/(см}^* \text{с}^* \text{град)}$ или от $0,711$ до $13,39 \text{ Вт/(м}^* \text{К)}$. У оконных стекол эта цифра равна $0,0023$ (0,96).

Шкала Мооса

Шкала Мооса (минералогическая шкала твёрдости) — набор талонный минералов для определения относительной твердости методом царапания. В качестве эталонов приняты 10 минералов, расположенных в порядке возрастающей твердости.

Твёрдость по Моосу	Эталонный минерал	Абсолютная твёрдость	Изображение	Обрабатываемость	Другие минералы с аналогичной твердостью
1	Тальк ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$)	1		Царапается ногтем	Графит
2	Гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	3		Царапается ногтем	Галит , хлорит , слюда
3	Кальцит ($CaCO_3$)	9		Царапается медной монетой	Биотит , золото , серебро
4	Флюорит (CaF_2)	21		Легко царапается ножом, оконным стеклом	Доломит , сфалерит
5	Апатит ($Ca_5(PO_4)_3(OH, Cl, F)$)	48		С усилием царапается ножом, оконным стеклом	Гематит , лазурит

Твёрдость по Моосу	Эталонный минерал	Абсолютная твёрдость	Изображение	Обрабатываемость	Другие минералы с аналогичной твердостью
6	Ортоклаз (KAlSi_3O_8)	72		Царапается напильником	Опал , рутил
7	Кварц (SiO_2)	100		Поддаётся обработке алмазом, царапает стекло	Гранат , турмалин
8	Топаз ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH}, \text{F})_2$)	200		Поддаётся обработке алмазом, царапает стекло	Берилл , шпинель , аквамарин
9	Корунд (Al_2O_3)	400		Поддаётся обработке алмазом, царапает стекло	Сапфир , рубин , карбид вольфрама
10	Алмаз (C)	1600		Режет стекло	Эльбор

Основной недостаток обычных стёкол — **хрупкость**. Для того, чтобы расширить сферу применения стекла, его подвергают закалке (*закаленное стекло*), создают многослойные **композиты** (триплекс).

Триплекс (от лат. *triplex* — тройной) — многослойное стекло (два или более органических или силикатных стекла, склеенные между собой специальной полимерной плёнкой или фотоотверждаемой композицией, способной при ударе удерживать осколки). Как правило, изготавливается путём прессования при нагреве.



При попадании камня в триплексное лобовое стекло автомобиля образуется характерная сеть трещин, напоминающая паутину

Стеклообразующие вещества

К стеклообразующим веществам относятся **оксиды**:

- SiO_2
- B_2O_3
- P_2O_5
- TeO_2
- GeO_2

Виды стекол

- оксидные (силикатные, кварцевое, германатные, фосфатные, боратные),
- фторидные
- сульфидные

Базовый метод получения силикатного стекла заключается в плавлении смеси кварцевого песка (SiO_2), соды (Na_2CO_3) и извести (CaO). В результате получается химический комплекс с составом $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$.

ВИДЫ СТЕКОЛ

- **Кварцевое стекло** получают плавлением кремнезёмистого сырья высокой чистоты (обычно кварцит, горный хрусталь), его химическая формула — SiO_2 .
- **Оптическое стекло** — применяют для изготовления линз, призм, кювет и др.
- **Химико-лабораторное** — стекло, обладающее высокой химической и термической устойчивостью.



Кодовый символ, указывающий, что стекло может быть вторично переработано

Различаются три главных вида стекла:

- **Содово-известковое стекло** ($1\text{Na}_2\text{O} : 1\text{CaO} : 6\text{SiO}_2$)
- **Калийно-известковое стекло** ($1\text{K}_2\text{O} : 1\text{CaO} : 6\text{SiO}_2$)
- **Калийно-свинцовое стекло** ($1\text{K}_2\text{O} : 1\text{PbO} : 6\text{SiO}_2$)

- **Свинцовое стекло** (или «хрусталь»), получается заменой окиси кальция окисью свинца. Оно довольно мягкое и плавкое, но весьма тяжёлое, отличается сильным блеском и высоким коэффициентом светопреломления, разлагая световые лучи на все цвета радуги и вызывая игру света.
- **Боросиликатное стекло**. Включение оксида бора вместо щелочных составляющих шихты придаёт этому стеклу свойства тугоплавкости, стойкости к резким температурным скачкам и агрессивным средам.
- **Пористое стекло**. Воздействие воды и растворов кислот на силикатные стёкла выражается образованием на их поверхности тонкой плёнки пористого строения — об этом было известно давно. В определённой области тройной диаграммы лежат составы малоустойчивых щелочно-боросиликатных стёкол, такое воздействие на которые (в особенности — растворов кислот) результатом может иметь образование насквозь пористых продуктов — так называемых пористых стёкол. В этом случае в раствор переходит пребывавший в составе исходного материала практически весь щелочной оксид, весомая часть борного ангидрида, а пористый продукт реакции будет на 93—96 % состоять из кремнезёма и при определённых условиях сохранит внешние качества исходного стеклянного материала: блестящую полированную поверхность и форму.

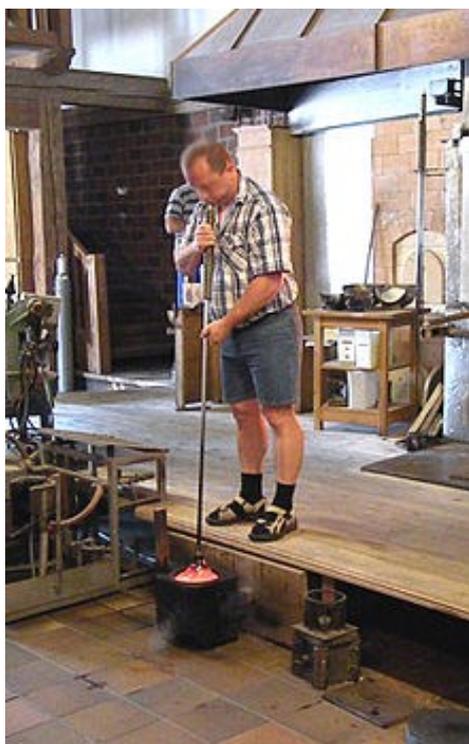
Цветное стекло

Обычная стеклянная масса после остывания имеет желтовато-зелёный или голубовато-зелёный оттенок. Стеклу можно придать окраску, если в состав шихты произвести включение, например, тех или иных оксидов металлов, которые в процессе варки изменяют его структуру, что после остывания, в свою очередь, заставляет стёкла выделять определённые цвета из спектра проходящего сквозь них света.



Художественное стекло

- Этот материал изначально, и в силу разнообразия своих декоративных возможностей, и благодаря уникальным свойствам, в том числе — подобию красивейшим самоцветам.
- Выдувание стекла — операция, позволяющая из вязкого расплава получить различные формы — шары, вазы, бокалы.



Стеклодув за работой



Художественное цветное стекло (Венеция)

Халькогенидные стекла



Группа веществ, сочетающих в себе свойства стекол и кристаллических тел полупроводников.

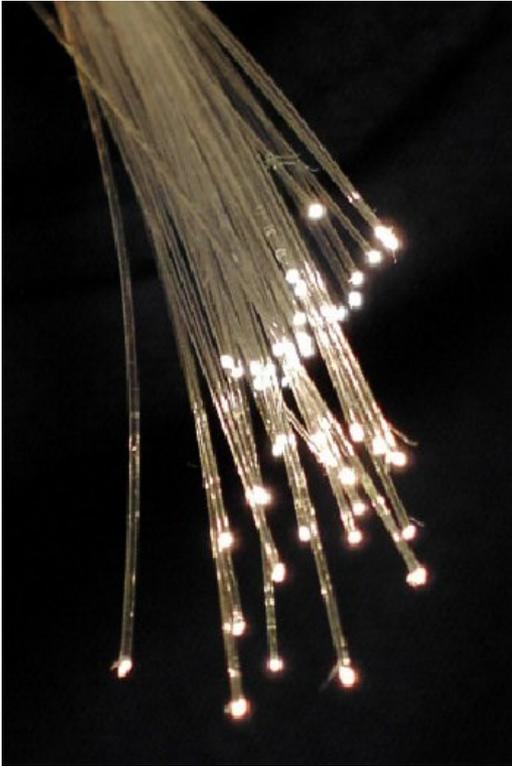
Халькогенидные стекла легкоплавки и имеют цепочечное строение.

Они прозрачны в ИК-области спектра, обладают полупроводниковой проводимостью электронного типа, обнаруживают внутренний фотоэффект.

Стекла применяются в телевизионных высокочувствительных камерах, в ЭВМ в качестве переключателей или элементов запоминающих устройств.

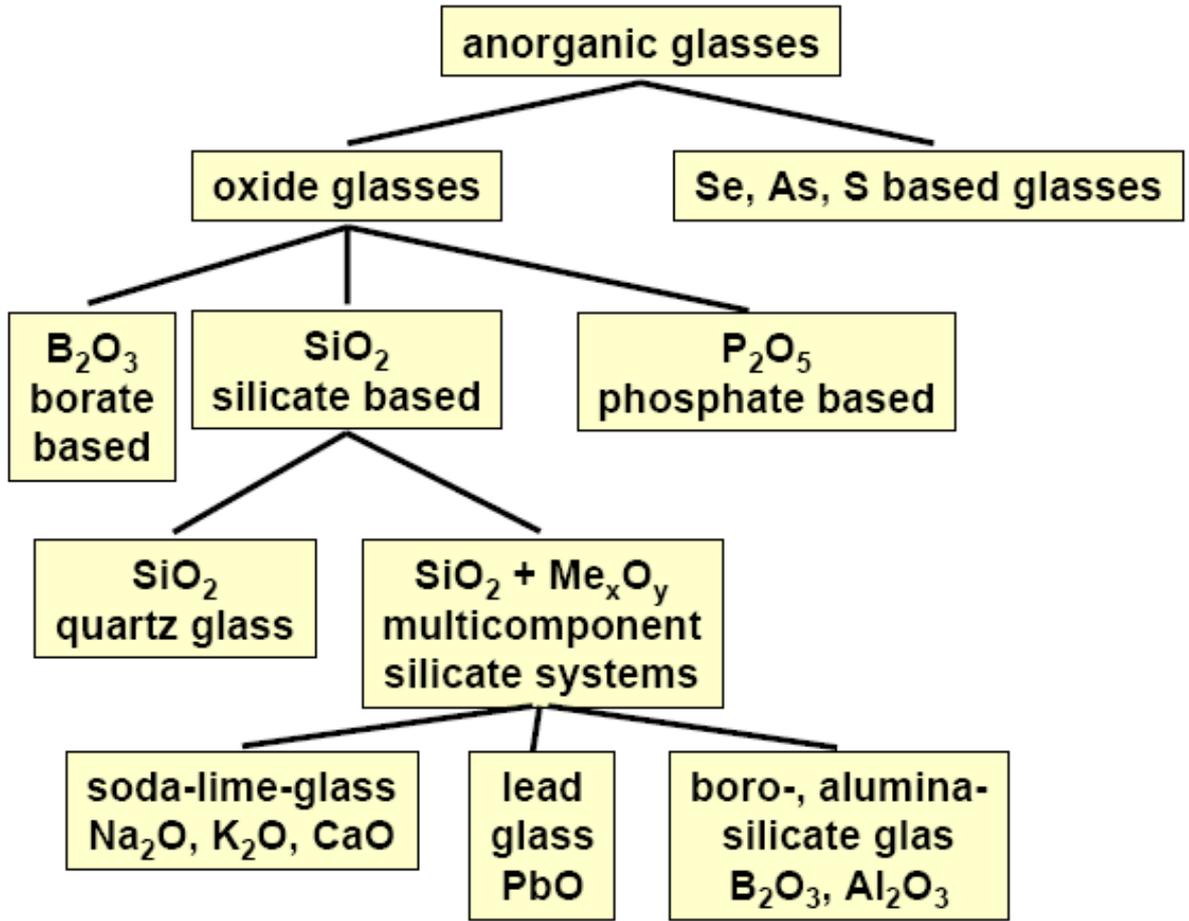
ОПТОВОЛОКНО

Оптическое волокно́ — нить из оптически прозрачного материала (стекло, пластик), используемая для переноса света внутри себя посредством полного внутреннего отражения.



Пучок оптических волокон

Types of Glasses



- properties**
- glass transition temperature
 - thermal expansion coefficient α
 - refraction index n
 - color
 - dielectric constant ϵ
 - dielectric losses $\tan \delta$
 - electrical conductivity

КЕРАМИКА

Керамика (др.-греч. κέραμος — глина) — изделия из неорганических материалов (например, глины) и их смесей с минеральными добавками, изготавливаемые под воздействием высокой температуры с последующим охлаждением.

В узком смысле слово керамика обозначает глину прошедшую обжиг.

Виды керамики

В зависимости от строения различают **тонкую керамику** (черепок стекловидный или мелкозернистый) и **грубую** (черепок крупнозернистый). Основные виды тонкой керамики — фарфор, полуфарфор, фаянс, майолика. Основной вид грубой керамики — гончарная керамика. Кроме того различают керамику карбидную, боридную, силицидную и пр.