

**В. Г. КУЛЬКОВ**

**ФИЗИКА  
КОНДЕНСИРОВАННОГО  
СОСТОЯНИЯ  
В ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОМ  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ**

*Учебное пособие*



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •  
• МОСКВА • КРАСНОДАР •  
• 2017 •

ББК 22.3я73  
К 90

**Кульков В. Г.**

**К 90** Физика конденсированного состояния в электротехническом материаловедении: Учебное пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2017. — 272 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

**ISBN 978-5-8114-2379-8**

В пособии описаны механизмы основных физических процессов, происходящих в материалах электротехнического назначения. Показана связь между особенностями этих процессов и внутренним атомным строением веществ.

Пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Электроэнергетика и электротехника».

ББК 22.3я73

**Рецензенты:**

*В. М. ИВАНОВ* — профессор кафедры «Электроэнергетика» Тамбовского государственного технического университета;

*Л. Н. КОРОТКОВ* — доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела Воронежского государственного технического университета.

**Обложка**

*Е. А. ВЛАСОВА*

*Охраняется законом РФ об авторском праве.  
Воспроизведение всей книги или любой ее части  
запрещается без письменного разрешения издателя.*

*Любые попытки нарушения закона  
будут преследоваться в судебном порядке.*

© Издательство «Лань», 2017

© В. Г. Кульков, 2017

© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2017

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Глава 1. Основы строения и свойств электротехнических материалов	
1.1. Электротехнические материалы.....	8
1.2. Виды связей в конденсированных средах.....	9
1.3. Механические характеристики материалов.....	16
1.4. Электрические характеристики материалов.....	16
1.5. Магнитные характеристики материалов.....	18
1.6. Тепловые характеристики материалов.....	18
1.7. Физико-химические характеристики материалов....	21
1.8. Кристаллическая решетка.....	22
1.9. Группы симметрии. Решетки Браве.....	26
1.10. Плотнупакованные структуры.....	31
1.11. Структурные типы кристаллических фаз.....	33
1.12. Классификация дефектов в кристаллах.....	37
1.13. Точечные дефекты в кристаллах.....	38
1.14. Дислокации.....	41
1.15. Границы зерен в кристаллах.....	44
1.16. Основные представления о тепловых колебаниях атомов в решетке.....	47
Глава 2. Проводниковые материалы	
2.1. Проводники электрического тока.....	50
2.2. Классическая электронная теория проводимости Друде.....	51
2.3. Классическая электронная теория Лоренца.....	57
2.4. Невырожденные и вырожденные системы.....	60
2.5. Квантовая теория свободных электронов.....	62
2.6. Квантовая теория проводимости.....	67
2.7. Температурная зависимость удельного сопротивления металлов.....	71

2.8. Температурная зависимость удельного сопротивления сплавов.....	74
2.9. Контактная разность потенциалов.....	76
2.10. Термоэлектрические явления.....	79
2.11. Материалы высокой проводимости.....	84
2.12. Сплавы высокого сопротивления и сплавы для термопар.....	87
2.13. Припои и флюсы.....	89
Глава 3. Полупроводники. Зонная теория твердых тел	
3.1. Понятие о полупроводниках.....	95
3.2. Модельные представления о проводимости полупроводников.....	97
3.3. Уравнение Шрёдингера для кристалла.....	99
3.4. Приближенные методы решения уравнения Шрёдингера для кристалла.....	101
3.5. Энергетические зоны.....	105
3.6. Металлы, полупроводники и диэлектрики. Энергетические зоны в собственных и примесных полупроводниках.....	110
3.7. Концентрация носителей заряда в полупроводниках.....	112
3.8. Температурная зависимость подвижности носителей заряда и проводимости полупроводников.....	117
3.9. Свойства некоторых полупроводниковых материалов.....	119
Глава 4. Диэлектрические материалы	
4.1. Заряды в диэлектрике.....	124
4.2. Электрическое поле в диэлектриках.....	127
4.3. Расчет локального поля.....	130
4.4. Электронная упругая поляризация.....	133
4.5. Ионная упругая поляризация.....	135
4.6. Дипольная упругая поляризация.....	137
4.7. Дипольная релаксационная поляризация.....	138
4.8. Ионная релаксационная поляризация.....	141
4.9. Электронная релаксационная поляризация.....	145

4.10. Миграционная и резонансная поляризации.....	145
4.11. Доменная поляризация.....	146
4.12. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости.....	148
4.13. Электропроводность диэлектриков.....	150
4.14. Электрический ток в газах.....	152
4.15. Электропроводность жидких диэлектриков.....	156
4.16. Электропроводность твердых диэлектриков.....	160
4.17. Пробой газообразных диэлектриков.....	163
4.18. Пробой жидких диэлектриков.....	168
4.19. Пробой твердых диэлектриков.....	169
4.20. Электротепловой пробой твердых диэлектриков...	171
4.21. Электрохимический пробой твердых диэлектриков.....	172
4.22. Поверхностный пробой твердых диэлектриков....	173
Глава 5. Магнитные материалы	
5.1. Основные характеристики магнитного поля.....	175
5.2. Магнитные свойства атомов.....	177
5.3. Диамагнетизм.....	180
5.4. Парамагнетизм.....	182
5.5. Парамагнетизм твердых тел.....	185
5.6. Магнитное упорядочение.....	189
5.7. Природа ферромагнетизма.....	193
5.8. Магнитомягкие ферромагнетики.....	201
5.9. Магнитотвердые ферромагнетики.....	206
Глава 6. Рассеяние энергии в диэлектрических и магнитных материалах	
6.1. Релаксационные процессы в диэлектриках.....	211
6.2. Плотность полного тока в переменном поле. Диэлектрические потери.....	217
6.3. Эквивалентные схемы диэлектрика с потерями.....	219
6.4. Другие виды потерь.....	222
6.5. Рассеяние энергии в ферромагнетике.....	225
6.6. Ферромагнетик в слабом переменном поле.....	227
Глава 7. Сверхпроводимость	
7.1. Явление сверхпроводимости.....	231

7.2. Свойства сверхпроводников.....	233
7.3. Теория сверхпроводимости Лондонов.....	240
7.4. Теория Гинзбурга – Ландау.....	242
7.5. Теория Бардина – Купера – Шриффера.....	243
7.6. Высокотемпературная сверхпроводимость.....	245
7.7. Применение сверхпроводимости.....	247
Глава 8. Перспективные материалы для энергетики	
8.1. Аморфные металлические сплавы.....	251
8.2. Методы получения наноструктурных материалов...	259
8.3. Электрические и магнитные свойства аморфных металлических сплавов и нанокристаллических материалов.....	264
Библиографический список.....	270

## Предисловие

Современный уровень развития электроэнергетики требует применения большого количества разнообразных материалов. Их использование связано с наличием особых свойств веществ, таких, например, как удельное сопротивление, магнитная проницаемость, диэлектрические потери и др. Кроме того, к материалам зачастую предъявляются повышенные требования в области их механических и тепловых свойств, от которых зависит возможность их длительной работы в обычных или экстремальных условиях. Грамотное применение материалов предполагает знание всех тех процессов, которые протекают в них во время эксплуатации. В электротехническом материаловедении по сравнению с другими курсами материаловедения значительно большее внимание следует уделять разъяснению механизмов, происходящих в материале разнообразных и сложных физических процессов. Поскольку в большинстве случаев в электроэнергетике и электротехнике имеют дело с твердыми и жидкими материалами, то существенное значение имеет владение основными понятиями и приемами физики конденсированного состояния.

В предлагаемом пособии излагается строение кристаллических и неупорядоченных электротехнических материалов, физическая сущность основных процессов в проводниковых, полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалах. Приводится описание механизмов поляризации диэлектриков, проводимости полупроводников и металлов, намагниченности различных видов магнетиков на основе классического и квантовомеханического подходов. Рассматривается ряд материалов, начавших применяться в электроэнергетике сравнительно недавно, в том числе аморфных и нанокристаллических. Везде по тексту при первом упоминании фамилии ученого приводятся его инициалы, в дальнейшем они опускаются.

## 1.1. Электротехнические материалы

Под материалом в общем случае понимается любое вещество, используемое для изготовления какого-либо изделия или детали. Содержанием науки о материалах является изучение физических и химических свойств материалов, поиск возможностей управления этими свойствами, оптимизация состава и структуры материалов с целью достижения наилучшего сочетания свойств. Современная электротехника и электроэнергетика имеет в своем арсенале очень большое разнообразие различных материалов. С развитием энергетики привлекаются и целенаправленно создаются новые материалы с уникальными физическими и химическими свойствами.

Материалы, используемые в электротехнике и энергетике, можно разделить на два больших класса.

**1. Функциональные материалы** предназначены для обеспечения определенных функций изделий. Важнейшими для нужд электротехники являются, прежде всего, электропроводящие, изоляционные, диэлектрические и магнитные свойства таких материалов.

**2. Конструкционные материалы** предназначены для изготовления корпусов приборов и несущих конструкций изделий электроэнергетики. В данном контексте эти материалы выполняют вспомогательные функции. Их главными характеристиками являются прочность, упругость, пластичность, коррозионная стойкость и др.

В составе этих классов имеются подклассы, схематически представленные на рис. 1.1 [1]. По удельному электрическому сопротивлению  $\rho$  все материалы делятся на проводники, полупроводники и диэлектрики. Деление материалов по магнитным свойствам осуществляется в соответствии с величиной относительной магнитной проницаемости  $\mu$ . У слабомагнитных веществ величина  $\mu$  порядка единицы, у сильномагнитных она на несколько порядков больше.

Существует и более детальное подразделение указанных материалов. Например, диэлектрики делят на пассивные и активные. В последнем случае подразумевают возможность управления их свой-

ствами с помощью внешних полей. Кроме того, конструкционные материалы можно делить на материалы общего назначения и специализированные.

Большое значение в изучении электротехнического материаловедения имеет знание таких дисциплин, как физика и химия. Большинство процессов, происходящих в таких материалах, изучает физика конденсированного состояния.

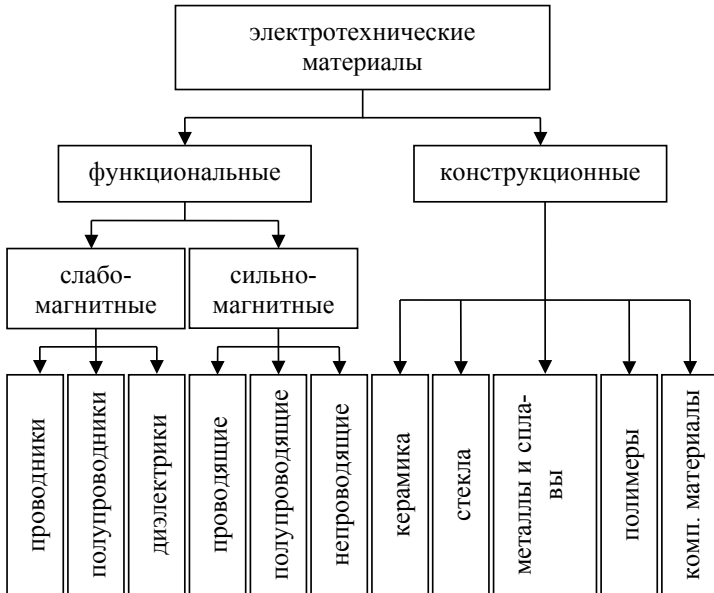


Рис. 1.1. Классификация электротехнических материалов

## 1.2 Виды связей в конденсированных средах

*Конденсированной называется среда, расстояние между частицами которой соизмеримо с радиусом действия межатомных или межмолекулярных сил.* На больших расстояниях это силы притяжения, а на малых – силы отталкивания. Энергия первых из них считается отрицательной, а вторых – положительной. Имеется расстояние между частицами  $r_0$ , на котором силы отталкивания и силы

притяжения одинаковы по величине. На таком взаимном расстоянии энергия взаимодействия частиц  $U(r)$  имеет минимальное значение  $U_0$ , как показано на рис. 1.2. К конденсированным относятся твердые (кристаллические и аморфные), а также жидкие состояния. Приведенный характер взаимодействия типичен для атомов или молекул веществ, находящихся в любом агрегатном состоянии. В газах расстояние между частицами намного больше, чем  $r_0$ , поэтому в первом приближении молекулы двигаются свободно между столкновениями и не взаимодействуют между собой (приближение идеального газа). В конденсированных состояниях расстояние между частицами близко к  $r_0$ , поэтому пренебрегать энергией их взаимодействия нельзя.

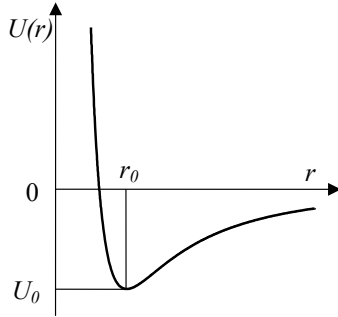


Рис. 1.2. Энергия межатомного взаимодействия

*Энергией связи называется работа, которую необходимо совершить для того, чтобы разделить тело на отдельные атомы (молекулы).* Эта энергия может приводиться в расчете на один атом или на моль вещества. Естественно, что масштабы единиц в этих двух случаях различны. В первом из них единицей измерения служит электрон-вольт, во втором – килоджоуль. Глубина энергетической ямы на рис. 1.2 характеризует энергию связи частиц. Характер связи влияет на физические свойства твердого тела. Чем прочнее связь, тем выше твердость, упругость, прочность, температура плавления тела, меньше его коэффициент температурного расширения. Наиболее прочными являются ковалентные и ионно-ковалентные кристаллы.

Различные виды взаимодействия в конденсированном состоянии можно грубо разделить на следующие виды.

**Ковалентная связь.** Такая связь осуществляется путем перекрытия волновых функций и спаривания валентных электронов соседних атомов. Количество таких связей на атом продиктовано структурой его внешней оболочки. При этом образуется устойчивая электронная конфигурация, подобная конфигурации инертных газов, для которых характерна полностью заполненная внешняя оболочка. Взаи-

Взаимодействие атомов носит обменный характер. Образующиеся связи имеют большую энергию и определенную взаимную ориентацию в пространстве.

Молекулы с ковалентными связями делятся на *полярные* и *неполярные*. Это связано с несимметричным либо симметричным расположением повышенной электронной плотности между атомами по отношению к их центрам. В случае отсутствия симметрии связь не является чисто ковалентной, имеется некоторая доля ионности. В этом случае каждая молекула характеризуется электрическим дипольным моментом  $\mathbf{p}_0 = q\mathbf{l}$ , где  $q$  эффективный заряд,  $\mathbf{l}$  – вектор, соединяющий центры отрицательного и положительного зарядов.

Ковалентная связь образуется между атомами как внутри молекул, так и в объеме материала. К симметричным неполярным молекулам можно отнести:  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ . Полярными являются, например, молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  и т.п. При взаимодействии атомов, например, атомов углерода, внешние недостроенные электронные орбитали соседних атомов возбуждаются так, что один из  $2s$ -электронов переходит в свободное  $2p$  состояние. Образуются четыре так называемые гибридные орбитали, направленные в пространстве по направлениям из центра к вершинам тетраэдра. Этот процесс называется  $sp^3$ -гибридизацией. Он имеет место в структуре алмаза. Могут быть и другие виды гибридизации. Например, графит имеет структуру, образованную из плоскостей, в которых атомы углерода образуют шестиугольники, причем межатомные расстояния в плоскостях меньше, чем между плоскостями. В этом случае имеет место  $sp^2$ -гибридизация.

Энергия ковалентной связи высока и составляет несколько электронвольт. Сами связи направленные, поэтому ковалентные кристаллы являются прочными и хрупкими.

**Ионная связь.** Связь обусловлена взаимодействием между положительными и отрицательными ионами, находящимися в узлах решетки.

В процессе образования связи такого типа участвуют атомы с сильно различающейся электроотрицательностью. Это, например, щелочные металлы и галогены. Единственный валентный электрон щелочного металла переходит к атому галогена. У первого из них мало значение потенциала ионизации (энергии, необходимой для отрыва от атома электрона), а у второго велика энергия сродства к электрону (энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к атому). В результате электронные конфигурации образовавшихся ионов

становятся такими же, как и у атомов инертных газов. Следует заметить, что переход заряда не является полным. Эффективный заряд ионов близок к элементарному, но его величина несколько меньше.

Между ионами действуют силы притяжения  $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  и отталкивания. Первые из них имеют электростатическую природу. Существование сил отталкивания объясняется тем, что на малых расстояниях происходит отталкивание положительно заряженных ядер. Энергия отталкивания зависит от степени экранировки ядер электронами. Такое отталкивание можно описать степенной функцией М. Борна – А. Ланде  $Br^{-n}$ , где  $n \approx 10 \div 12$ . Квантовомеханический расчет, выполненный с учетом перекрытия волновых функций электронов заполненных оболочек ионов, дает выражение М. Борна – Д. Майера  $B \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right)$ . В этих выражениях  $B$  и  $\rho$  – параметры.

Энергия связи двух ионов состоит из энергии притяжения и отталкивания и имеет вид

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n} \quad (1.1)$$

либо

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + B \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right). \quad (1.2)$$

Энергия кулоновского притяжения обратно пропорциональна расстоянию, поэтому такие силы являются дальнедействующими в отличие от сил отталкивания. Чтобы найти энергию кулоновского притяжения в ионной решетке необходимо просуммировать энергии взаимодействия данного иона со всеми остальными. Знаки ионов разные, поэтому приходится суммировать знакопеременный ряд. Ряд является условно сходящимся, поэтому при суммировании необходимо соблюдать осторожность. Предложены разные методы нахождения таких сумм. Это, например, метод Х. Эвьена, метод П. Эвальда.

В решетке NaCl (см. далее рис. 1.18) катион  $\text{Na}^+$  окружен шестью соседями  $\text{Cl}^-$  на расстоянии  $r_0$  от него, двенадцатью соседями  $\text{Na}^+$  на расстоянии  $\sqrt{2}r_0$ , восемью ионами  $\text{Cl}^-$  на расстоянии  $\sqrt{3}r_0$  и т. д. Таким образом, полная энергия притяжения, приходящаяся на пару ионов, равна сумме ряда:

$$U_1 = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right) = -\frac{\alpha_M e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}. \quad (1.3)$$

Множитель  $\alpha_M$  называется постоянной Э. Маделунга. Её значение зависит от строения кристаллической решетки и составляет для NaCl –  $\alpha_M = 1,748$ ; CsCl –  $\alpha_M = 1,763$  решетки сфалерита ZnS –  $\alpha_M = 1,638$ . Полная энергия одной частицы с учетом (1.2)

$$U = -\frac{\alpha_M e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + B \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right). \quad (1.4)$$

Если найдем производную от этого выражения и приравняем к нулю при равновесном расстоянии между ионами в решетке  $r = r_0$ , получим для  $B$  выражение  $B = \frac{\alpha_M \rho e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} \exp\left(\frac{r_0}{\rho}\right)$ . Тогда энергия в минимуме кривой

$$U_0 = -\frac{\alpha_M e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left( 1 - \frac{\rho}{r_0} \right). \quad (1.5)$$

Поскольку  $\rho$  составляет всего несколько процентов от равновесного расстояния между ионами  $r_0$ , то  $U_0$  приблизительно равна энергии Маделунга (1.3). Для  $\rho$  справедлива формула  $\frac{\rho}{r_0} = \left[ 2 + \frac{72\pi\epsilon_0 r_0^4}{\alpha_M e^2 \beta} \right]^{-1}$ , где  $\beta$  – объемная сжимаемость  $\beta = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp}$ , где  $V$  – объем,  $p$  – давление. Энергия связи составляет несколько эВ.

**Металлическая связь.** В металлах валентные электроны всех атомов обобществляются, их волновые функции перестают быть локализованными. Атомные остовы, лишённые валентных электронов и превратившиеся в положительно заряженные ионы, погружены в электронный газ. Этот газ состоит из взаимодействующих частиц – электронов, выполняющих роль цемента, сдерживающего отталкивание ионов. Его называют Ферми-газом (или Ферми-жидкостью). Свойствами Ферми-газа объясняются высокая электро- и теплопроводность металлов. Металлическая связь ненаправленная. Однако нельзя полностью пренебрегать взаимодействием электронов, оставшихся у соседних атомных остовов, поскольку именно это взаимодействие приводит к образованию определенной кристаллической решетки. Если электроны проводимости рассматривать как одно-

родный фон отрицательного заряда, а атомные остовы считать точечными, то энергия щелочного металла в расчете на один атом равна

$$U(r_s) = \frac{9e^2}{40\pi\epsilon_0 r_s} + \frac{3\hbar^2}{10mr_s^2} \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{2/3}, \quad (1.6)$$

где  $e$ ,  $m$  – заряд и масса электрона;  $r_s$  – радиус сферы Ю. Вигнера – Ф. Зейтца. Металлы имеют, как правило, плотноупакованные решетки.

**Связь Ван-дер-Ваальса.** Впервые такого вида связь была введена при описании поведения реального газа уравнением состояния Я. Ван-дер-Ваальса

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT, \quad (1.7)$$

где  $p$ ,  $V$ ,  $T$  – соответственно давление, объем и температура газа,  $R$  – универсальная газовая постоянная, а  $a/V^2$  и  $b$  – поправки, учитывающие притяжение и отталкивание молекул газа. Такого рода связь осуществляется между молекулами, имеющими насыщенную химическую связь, или между атомами инертных газов. Ван-дер-ваальсова связь состоит из дисперсионного, ориентационного и индукционного взаимодействия.

*1. Дисперсионное взаимодействие.* Такое взаимодействие осуществляется между нейтральными атомами, не имеющими постоянного дипольного момента. Пусть электроны распределены сферически симметрично относительно ядра каждого атома. В среднем дипольный момент атома равен нулю из-за высокой скорости вращения электронов. Однако в каждый момент времени имеется мгновенный дипольный момент. Этот момент воздействует на момент другого ближайшего атома, возникает определенная их корреляция. Так вот взаимодействие таких мгновенных дипольных моментов близко расположенных атомов создает связь между ними. Расчет дает следующее выражение для зависимости энергии притяжения от расстояния между центрами частиц в случае дисперсионных сил

$$U_1(r) = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 E_{(0)}}{r^6}, \quad (1.8)$$

где  $\alpha$  – поляризуемость атомов или молекул,  $E_{(0)}$  – энергия их возбуждения.

2. *Ориентационное взаимодействие.* Молекулы, имеющие собственный дипольный момент  $p_0$ , обусловленный строением их электронных оболочек, называются полярными. Взаимодействие таких дипольных молекул приводит к упорядочиванию их расположения в пространстве. Этому препятствует тепловое движение молекул, нарушающее упорядоченное их расположение. При достаточно высоких температурах энергия притяжения дается формулой

$$U_2(r) = -\frac{p_0^4}{24\pi^2 \epsilon_0^2 kT} \frac{1}{r^6}. \quad (1.9)$$

3. *Индукционное взаимодействие.* Одна полярная молекула может наводить (индуцировать) у другой близко расположенной полярной молекулы с высокой поляризуемостью дополнительный дипольный момент. Энергия притяжения между молекулой с жестким диполем и молекулой с дополнительным наведенным моментом равна

$$U_3(r) = -\frac{\alpha p_0^2}{8\pi \epsilon_0^2} \frac{1}{r^6}. \quad (1.10)$$

В общем случае имеются все три взаимодействия. Полная потенциальная энергия с учетом притяжения и отталкивания имеет вид

$$U(r) = -\frac{A}{r^6} + B \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right). \quad (1.11)$$

Последний член может представляться и в виде второго слагаемого в (1.1). Эти связи ненаправленные, поэтому кристаллические структуры, образованные ими, бывают с максимальным числом соседей, то есть плотноупакованные. Примеры: кристаллы Ne, Ar, Kr, Xe (ГЦК решетка). Другие примеры, когда силы связи между молекулами ван-дер-ваальсовы, а сами атомы в молекулах связаны более сильными связями:  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ . Характерная величина энергии связи в кристаллах с ван-дер-ваальсовой связью 0,02–0,15 эВ.

**Водородная связь.** Атом водорода может образовать специфическую связь с такими электроотрицательными атомами, как O, F, N, Cl. Эти атомы оттягивают электрон от атома водорода, превращаясь в отрицательно заряженный ион. От атома водорода остается только положительно заряженный протон. Связь обусловлена их электростатическим взаимодействием. Такие связи есть, например, в воде.

Именно они и являются силами, делающими лед твердым. Энергия связи составляет порядка 0,1-0,6 эВ.

Водородная связь приводит к некоторой степени упорядоченности расположения ближайших молекул воды, кислот, спиртов и т. д. В результате эти жидкости увеличивают вязкость и температуру плавления.

### 1.3. Механические характеристики материалов

Механические характеристики являются очень важными не только для конструкционных, но также и для функциональных материалов. Это объясняется тем, что механические нагрузки испытывают проводниковые и магнитные материалы при воздействии на них внешних полей. Большое значение имеет механическая прочность изоляции. Помимо общеизвестных параметров материалов, таких как модуль нормальной упругости, модуль сдвига, твердость, предел текучести, предел выносливости особое значение имеют в электротехнике следующие характеристики.

#### **1. Разрушающие напряжения при растяжении и сжатии.**

Эти показатели определяются как предельные механические напряжения растяжения или сжатия, при которых происходит разрыв или разрушение образцов специальной формы при испытаниях.

**2. Разрушающее напряжение материала при изгибе.** Этот параметр характеризует способность образцов выдерживать предельные деформации изгиба.

**3. Ударная вязкость.** Ударная вязкость находится как отношение работы, затраченной специальным стальным маятником на разрушение образца, к площади первоначального поперечного сечения образца. Чем меньше величина ударной вязкости, тем более хрупким является материал.

### 1.4. Электрические характеристики материалов

Наиболее важными характеристиками электротехнических материалов, как следует из их названия, являются электрические. Именно они в большинстве случаев обеспечивают работоспособность материалов и выполнение ими необходимых функций в электроэнергетических приборах и устройствах. К ним относятся следующие.

**1. Удельное электрическое сопротивление.** Любой материал – проводник, полупроводник или диэлектрик – в большей или меньшей

степени проводит электрический ток. У твердых изоляционных материалов различают объемную и поверхностную электропроводность. Величины сопротивлений в обоих случаях можно рассчитать по формулам:  $R = \rho \frac{S}{l}$  и  $R_s = \rho_s \frac{d}{l}$ . Здесь  $R$  и  $R_s$  – объемное и поверхностное сопротивления,  $\rho$  и  $\rho_s$  – удельные объемное и поверхностное сопротивления,  $l$  – длина проводника или расстояние между электродами,  $S$  – площадь поперечного сечения,  $d$  – ширина параллельных электродов на поверхности материала. Все материалы делятся по величине объемного удельного сопротивления на проводники ( $\rho < 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ), полупроводники ( $10^{-5} < \rho < 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ) и диэлектрики ( $\rho > 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ). У проводниковых и полупроводниковых материалов рассматривается только объемное удельное сопротивление, поскольку нельзя разделить токи объемной и поверхностной проводимости. Поверхностное сопротивление вводится для твердых диэлектриков. Его существование связано с увлажнением или загрязнением поверхности деталей изоляторов.

### **2. Температурный коэффициент удельного сопротивления.**

Сопротивление любых материалов зависит от температуры. Причем у одних материалов удельное сопротивление с увеличением температуры растет, у других – падает. Для количественной характеристики указанных свойств вводится температурный коэффициент удельного сопротивления (ТКр). Его величина равна  $\alpha_\rho = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$ . Металлы имеют положительный ТКр, полупроводники – отрицательный.

**3. Относительная диэлектрическая проницаемость.** Данный параметр показывает, во сколько раз напряженность поля внутри диэлектрика меньше, чем в вакууме при прочих равных условиях. Это эквивалентно тому, во сколько раз емкость конденсатора с данным диэлектриком больше, чем вакуумного конденсатора.

**4. Электрическая прочность.** Такой параметр представляет собой напряженность электрического поля, при которой происходит пробой – разрушение диэлектрика с возникновением в нем канала сквозной проводимости.

**5. Тангенс угла диэлектрических потерь.** Эта величина определяет потери энергии в диэлектриках, находящихся в переменном внешнем поле. Эти потери приводят в конечном итоге к нагреву диэлектрика.

## 1.5. Магнитные характеристики материалов

Магнитные характеристики вводятся для описания свойств материалов, помещенных во внешнее магнитное поле, а также материалов, обладающих собственным магнитным полем в условиях существования спонтанной намагниченности. Можно отметить следующие характерные параметры.

**1. Относительная магнитная проницаемость.** Подобно относительной диэлектрической проницаемости этот параметр показывает изменение индукции магнитного поля внутри магнетика по сравнению с вакуумом. Особенно больших значений эта величина достигает в ферромагнитных материалах.

**2. Коэрцитивная сила и остаточная намагниченность.** Подробное рассмотрение этих параметров будет сделано позже. Сейчас отметим, что оба они относятся к материалам, обладающим спонтанной намагниченностью. Подобные характеристики имеются и у веществ со спонтанной диэлектрической поляризацией.

**3. Удельные магнитные потери.** Процессы перемагничивания ферромагнетиков связаны с рассеянием энергии в их объеме, что в конечном итоге приводит к их нагреванию. Очень важно знать механизмы этих потерь, чтобы правильно использовать магнитные материалы в электротехнике и энергетике.

## 1.6. Тепловые характеристики материалов

Большинство электроизоляционных и проводниковых материалов в электрических машинах и аппаратах работают при повышенных температурах. Поэтому очень важно знать поведение материалов в таких условиях. Основными тепловыми характеристиками являются следующие.

**1. Температура плавления.** Она определяется только для материалов с кристаллической структурой. Это температура фазового перехода первого рода кристалл – расплав.

**2. Температура размягчения.** Она определяется для материалов с аморфной структурой. Известно, что атомное строение аморфных и жидких тел подобно друг другу. Основной характеристикой, различающей их, является вязкость. При нагревании вязкость экспоненциально зависит от температуры как  $\eta = \eta_0 \exp(E/kT)$ , где  $E$  – энергия активации,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $\eta_0$  – константа. У таких материалов переход от твердого к жидкому состоянию

происходит постепенно в интервале температур. При температурах, близких к условной температуре размягчения, применять аморфный материал нельзя, поскольку он будет размягчаться и течь.

**3. Теплоустойчивость.** Это характеристика, позволяющая оценивать стойкость диэлектриков к кратковременному нагреву. Она определяется по деформации образца при приложении к нему нагрузки при определенных повышенных температурах.

**4. Нагревостойкость.** Способность электроизоляционных материалов выдерживать без вреда для них длительное воздействие повышенной температуры, а также резкие смены температуры называется нагревостойкостью.

Нагревостойкость изоляции является основным требованием, определяющим надежность работы и срок службы электрических машин. Электроизоляционные материалы по нагревостойкости делят на семь классов, приведенных в табл. 1.1 [2].

Таблица 1.1

Классы нагревостойкости электроизоляционных материалов

Класс нагревостойкости	У	А	Е	В	F	Н	С
Предельно допустимая температура, °С	90	105	120	130	155	180	выше 180

Ниже перечислены материалы, относящиеся к каждому из этих классов:

- класс У – текстильные и бумажные материалы, изготовленные из хлопка, натурального шелка, целлюлозы и полиамидов (ленты, бумага, картон, фибра), древесина и пластмассы с органическими наполнителями;

- класс А – материалы класса У, пропитанные изоляционным составом или погруженные в жидкие диэлектрики (натуральные смолы, масляные, асфальтовые, эфироцеллюлозные лаки, трансформаторное масло, термопластичные компаунды); лакоткани, изоляционные ленты, лакобумаги, электрокартон, гетинакс, текстолит, пропитанное дерево, древесные слоистые пластики, некоторые синтетические пленки, изоляция проводов (ПБД, ПЭВЛО, ПЭЛШО и др.) из хлопчатобумажной ткани, шелка и лавсана, эмалевая изоляция проводов (ПЭЛ, ПЭМ, ПЭЛР и ПЭВД и др.);

- класс Е – синтетические пленки и волокна, некоторые лакоткани на основе синтетических лаков, термореактивные синтетиче-

ские смолы и компаунды (эпоксидные, полиэфирные, полиуретановые, изоляция проводов типов ПЛД, ПЭПЮ из лавсана, эмалевая изоляция проводов типов ПЭВТЛ, ПЭТВ и др. на основе полиуретановых и полиамидных смол);

- класс В – материалы на основе слюды (миканиты, микаленты, слюдиниты, слюдопласты), стекловолокна (стеклоткани, стеклолакоткани), асбестовых волокон (пряжа, бумага, ткани) с бумажной, тканевой или органической подложкой; пленкостеклопласт «Изофлекс»; пластмассы с неорганическим наполнителем; слоистые пластики на основе стекловолокнистых и асбестовых материалов; термоактивные синтетические компаунды; эмалевая изоляция проводов типов ПЭТВ, ПЭТВП и др. на основе полиэфирных лаков и термопластических смол. Пропитывающими составами служат битумно-масляно-смоляные лаки на основе природных и синтетических смол;

- класс F – материалы, указанные в классе В, из слюды, стекловолокна, асбеста, но без подложки или с неорганической подложкой; пленкостеклопласт «Имидофлекс», стекловолокнистая и асбестовая изоляция проводов типов ПСД, ПСДТ, а также эмалевая изоляция проводов типов ПЭТ-155, ПЭТП-155 на основе капрона. Пропитывающими составами служат термостойкие синтетические лаки и смолы;

- класс Н – указанные в классе В материалы из слюды, стекловолокна и асбеста без подложки или с неорганической подложкой, кремнийорганические эластомеры, стекловолокнистая и асбестовая изоляция проводов типов ПСДК, ПСДКТ, эмалевая изоляция проводов типов ПЭТ-200, ПЭТП-200 и др. на основе кремнийорганических лаков; пропитывающими составами служат кремнийорганические лаки и смолы;

- класс С – слюда, стекло, стекловолокнистые материалы, электротехническая керамика, кварц, шифер, асбестоцемент, материалы из слюды без подложки или со стекловолокнистой подложкой, полиимидные и полифторэтиленовые пленки. Связующим составом служат кремнийорганические и элементоорганические лаки и смолы.

Электрические машины с изоляцией класса А практически не изготавливаются, а класса Е – находят ограниченное применение в машинах малой мощности. Применяют в основном изоляцию классов В и F, а в специальных машинах, работающих в тяжелых условиях (металлургия, горное оборудование, транспорт), – класса Н. В результате использования более нагревостойких материалов,

улучшения свойств электротехнических сталей и улучшения конструкций за последние 60–70 лет удалось уменьшить массу электрических машин в 2,5–3 раза.

**5. Холодостойкость.** Эта характеристика оценивает способность материала противостоять действию низких температур. При низких температурах электроизоляционные материалы теряют гибкость или растрескиваются, жидкие диэлектрики затвердевают.

**6. Температура вспышки паров.** Это температура, при которой пары и газы, образующиеся при нагревании определенного объема жидкого диэлектрика, вспыхивают при соприкосновении их с открытым пламенем.

## 1.7. Физико-химические характеристики материалов

**1. Кислотное число.** Этот параметр численно равен количеству едкого калия КОН в миллиграммах, которое необходимо для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в одном грамме жидкого диэлектрика. Чем выше кислотное число, тем больше кислот содержится в диэлектрике, тем выше его электропроводность. Кроме того, кислоты разрушают электроизоляционные волокнистые материалы (бумага, картон, ткань), с которыми соприкасается жидкий диэлектрик.

**2. Вязкость.** Относится к жидким диэлектрикам и характеризует величину внутреннего трения между слоями жидкости и между жидкостью и твердым телом при протекании ее через отверстия и капилляры. Величина этого параметра влияет на способность жидкостей пропитывать пористые или волокнистые материалы. С увеличением температуры вязкость, как правило, уменьшается. Обратной величиной по отношению к вязкости является текучесть.

**3. Водопоглощение.** Данное свойство описывает способность диэлектрика противостоять воздействию влаги. Проникая внутрь диэлектрика, вода снижает его электрические характеристики. Водопоглощение материала определяется процентным содержанием воды по отношению к сухому веществу после погружения материала в воду и выдержки в ней в течение, как правило, 24 часов.

**4. Тропическая стойкость.** Этот параметр определяется у электроизоляционных материалов, предназначенных для оборудования, работающего в условиях тропического климата. К вредным воздействующим факторам следует в этом случае отнести: высокую температуру окружающего воздуха (45–55°C), резкое изменение температуры

в течение суток (на 40°C и более), высокую влажность воздуха (90–95%), повышенную солнечную радиацию, наличие плесневых грибов, повышенное содержание в воздухе соли и пыли.

### 1.8. Кристаллическая решетка

Кристалл представляет собой упорядоченное в пространстве периодическое расположение атомов, ионов или молекул. Главной отличительной особенностью кристаллического состояния по сравнению с жидким или аморфным состоянием является строгая периодичность расположения этих частиц в рядах на одинаковом расстоянии друг от друга. Будем в качестве частиц рассматривать атомы одного сорта. Структуру атомного ряда можно считать одномерным кристаллом. Периодически расположенные ряды образуют атомную плоскость, представляющую собой двумерную кристаллическую структуру. Плоскости, периодически заполняя пространство, образуют трехмерную кристаллическую структуру. Каждое кристаллическое вещество имеет свои закономерности расположения атомов в пространстве, характерное для него межатомное расстояние. Эти данные сводятся в специальные справочные таблицы для различных кристаллических веществ. Закономерность и симметрия расположения частиц кристалла являются причиной симметрии его физических свойств и многогранных внешних форм. Согласно закону О. Браве, естественная огранка макроскопических кристаллов образуется как раз такими гранями, которые имеют наибольшую двумерную плотность упаковки атомов. Ребра естественной огранки соответствуют плотноупакованным атомным рядам, образованным пересечением плотноупакованных атомных плоскостей. Углы между соответствующими гранями таких кристаллов имеют одинаковую величину, что было подмечено в XVII веке Н. Стеноном. Неодинаковость свойств кристаллической структуры вдоль различных направлений называется *анизотропией*. Она объясняется тем, что межатомные расстояния и сила взаимодействия между атомами различны вдоль различно ориентированных атомных рядов. Их атомное строение, хоть и является периодическим, но период повторяемости имеет разную величину. Неодинаковость строения атомных рядов влечет за собой различие физических свойств вдоль различных направлений.

Описание правильного геометрического расположения атомов можно осуществлять на основе введения пространственной решетки. Она представляет собой периодическое расположение точек вдоль

трех независимых направлений. В окрестностях этих точек одинаковым образом располагаются атомы. В наиболее простом случае точки совпадают с центрами атомов. Таким образом, решетка показывает, как именно в пространстве повторяется структурный мотив. Примером плоского периодического узора является рисунок обоев, наклеиваемых на стены.

Любой узел решетки можно указать, задав его радиус-вектор, построенный из произвольного узла, выбранного за начало координат:  $\mathbf{R} = n\mathbf{a} + m\mathbf{b} + p\mathbf{c}$ . Здесь  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  – базисные векторы, ориентированные вдоль некопланарных плотнейших атомных рядов;  $n$ ,  $m$ ,  $p$  – целые числа. Координаты атомов около любого узла в кристаллической структуре можно указать векторами  $\mathbf{R}' = (n+x)\mathbf{a} + (m+y)\mathbf{b} + (p+z)\mathbf{c}$ , где в скобках добавлены числа  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , значения которых находятся в интервале от нуля до единицы. Величины  $|a|$ ,  $|b|$  и  $|c|$  называются периодами или параметрами кристаллической структуры. Параллелепипед, построенный на базисных векторах, называется элементарным параллелепипедом или элементарной ячейкой кристаллической структуры. Элементарная ячейка в общем случае является косоугольной, а периоды вдоль базисных направлений различны. Если узлы расположены только в вершинах элементарной ячейки, то она называется примитивной. Если кроме них имеются узлы внутри элементарной ячейки, то она называется сложной. Вся кристаллическая решетка состоит из примыкающих друг к другу элементарных ячеек.

В описанном выше базисе можно задавать координаты узлов при помощи трех чисел, записанных в двойных квадратных скобках без запятых. Например, символы узлов могут иметь вид:  $[[111]]$ ,  $[[100]]$ . Это означает, что в первый узел можно попасть из начала координат, отложив отрезки, равные одному периоду трансляции вдоль направлений базисных векторов. Во втором случае необходимо отложить лишь один период вдоль первого базис-

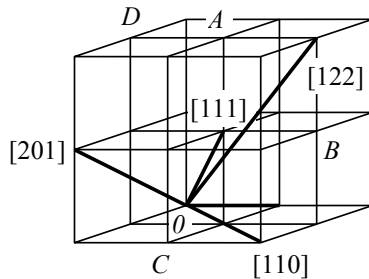


Рис. 1.3. Индицирование узлов и направлений. Координаты узлов:  $O$  –  $[[000]]$ ,  $A$  –  $[[112]]$ ,  $B$  –  $[[121]]$ ,  $C$  –  $[[210]]$ ,  $D$  –  $[[102]]$ .

ного вектора. Символ направления записывается в виде трех взаимно простых чисел в квадратных скобках, указывающих координаты узла, через который проходит это направление, если оно выходит из начала координат. Например, символы направлений, проходящих через приведенные выше узлы, имеют обозначения  $[111]$ ,  $[100]$ . Обратные к этим направления задаются той же тройкой чисел, но с противоположным знаком. Если же конкретное направление вдоль атомного ряда не имеет значения, то символ такого ряда записывается с минимальным количеством отрицательных символов. На рис. 1.3 изображены символы узлов и атомных рядов в простой кубической решетке, с элементарной ячейкой в виде куба.

Для обозначения кристаллографической плоскости необходимо провести ее так, чтобы она отсекала на координатных осях отрезки  $n$ ,  $m$ ,  $p$ , измеренные в единицах  $|a|$ ,  $|b|$  и  $|c|$ . Далее необходимо записать обратные им величины в круглых скобках  $\left(\frac{1}{n} \frac{1}{m} \frac{1}{p}\right)$ . Наконец, необхо-

димо домножить эти дроби на один и тот же множитель  $\mu$ , чтобы получилась тройка взаимно простых чисел. Они и будут символами плоскости  $(hkl)$ . Такой метод индирования плоскостей согласуется с уравнением плоскости в отрезках, известным из аналитической геометрии  $hx + ky + lz = \mu$ . Если в символах узла, направления или плоскости есть отрицательные числа, то над соответствующими числами ставится сверху черта, например,  $[\bar{m}\bar{n}p]$ ,  $(h\bar{k}\bar{l})$ . Если кристаллографическая плоскость параллельна одной или двум осям, то согласно описанному правилу на месте соответствующих символов должны стоять нули, поскольку с этими осями плоскость не пересекается (отрезки вдоль этих осей имеют бесконечную длину). На рис. 1.4 приведены обозначения некоторых плоскостей кубической решетки.

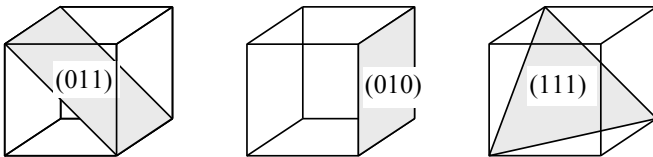


Рис. 1.4. Индирование плоскостей

Введенные обозначения узлов, направлений и плоскостей называются индексами У. Миллера. Описанные правила индцирования применимы в прямоугольных и косоугольных системах координат. Для обозначения симметричных равнозначных направлений в кристалле, например таких как  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ , используется символ  $\langle 100 \rangle$ . Этот символ обозначает совокупность всевозможных ребер куба. Для обозначения симметрично-равных плоскостей, например, таких как  $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(001)$ , используется символ  $\{100\}$ .

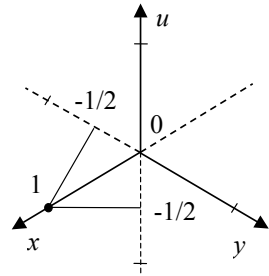


Рис. 1.5. Проекция точки на оси  $x$ ,  $y$ ,  $u$

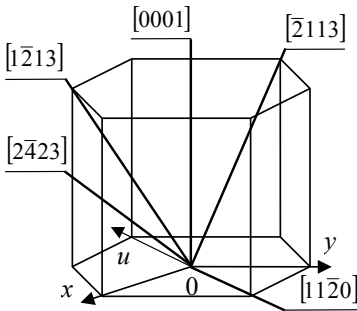


Рис. 1.6. Индцирование направлений в гексагональном кристалле

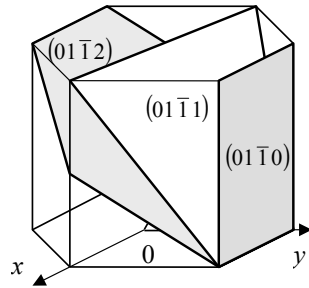


Рис. 1.7. Индцирование плоскостей в гексагональном кристалле

Отдельно рассмотрим вопрос об индцировании кристаллов с гексагональной симметрией. Для этого возьмем прямую гексагональную призму, в основании которой лежит правильный шестиугольник. Для удобства индцирования симметрично-равных направлений и плоскостей в этом случае необходимо рассматривать в плоскости основания три оси с углами между ними  $120^\circ$ . Эти оси обозначаются как  $x$ ,  $y$ ,  $u$ . Ось  $z$  перпендикулярна к ним. Начало координат выбирается в центре основания призмы. Для индцирования направлений

необходимо записать координаты ближайшего к началу координат узла, спроектировав на оси или их продолжения. На рис. 1.5 показано, как осуществляется такое проектирование. На рис. 1.6 приведены примеры индцирования направлений в гексагональной решетке. По правилам, аналогичным описанным выше, но с использованием четырех осей, осуществляется индцирование плоскостей. Примеры индцирования плоскостей приведены на рис. 1.7. Во всех случаях при описанном выборе осей сумма первых трех индексов равна нулю.

Аналогичным образом индцируются направления и плоскости тригональной симметрии.

### 1.9. Группы симметрии. Решетки Браве

Геометрической симметрией фигуры называется свойство этой фигуры совмещаться с самой собой после некоторых симметрических преобразований. *Операциями* или *преобразованиями симметрии* называются отражения в плоскости, повороты вокруг осей, отражение в центре симметрии (в центре инверсии), приводящие к самосовмещению фигуры. *Элементы симметрии* – это вспомогательные геометрические объекты, такие как точки, прямые, плоскости, при помощи которых осуществляются операции симметрии.

Все симметрические преобразования можно разделить на два типа. Если хотя бы одна точка остается на месте в процессе преобразования, то оно называется *точечным*. Если же таких точек нет, т. е. все точки смещаются, то преобразование называется *пространственным*. Первые из них соответствуют симметрии многогранников, вторые – симметрии структур. К элементам симметрии, реализующим точечные преобразования симметрии, относятся следующие.

1. Центр симметрии, его называют еще центром инверсии.
2. Поворотная ось симметрии порядков 2, 3, 4, 6. Порядок оси показывает сколько раз самосовместится фигура при повороте ее на  $360^\circ$ .
3. Инверсионные оси симметрии. Это сочетание поворотной оси симметрии порядка  $n$  с инверсией в точке, лежащей на этой оси.
4. Плоскость симметрии. Ее называют еще плоскостью зеркального отражения.

Сочетания некоторых операций симметрии могут давать другую операцию симметрии. В кристаллографии доказываются теоремы о сочетаниях операций симметрии.

Например, равносторонний треугольник имеет одну ось симметрии третьего порядка, перпендикулярную его плоскости; три оси симметрии второго порядка, совмещенные с его высотами, опущенными на каждую сторону; три плоскости симметрии, перпендикулярные плоскости треугольника и проходящие через его высоты.

Единственное не повторяющееся направление в кристалле называется *особенным* или *единичным*. Например, особенными являются ось симметрии четвертого порядка в правильной четырехгранной пирамиде, ось шестого порядка в правильной прямой гексагональной призме. В кубе таких единичных осей нет. Всех существующих в нем осей симметрии имеется по нескольку.

В зависимости от числа особенных направлений все кристаллы делятся на три *категории*.

1. Высшая категория – особенных направлений нет, есть несколько осей симметрии порядка выше, чем 2.

2. Средняя категория – имеется одно особенное направление, совпадающее с единственной осью симметрии порядка 3, 4 или 6.

3. Низшая категория – несколько особенных направлений, нет осей порядка выше, чем 2.

Эти три категории делятся на семь *систем* по признакам их характерной симметрии и сочетаниям осей симметрии.

Низшая категория делится на три системы:

- триклинная – нет ни осей, ни плоскостей симметрии;
- моноклинная – есть лишь одна ось симметрии второго порядка или одна плоскость симметрии, или и ось, и плоскость;
- ромбическая – имеется более одной оси второго порядка или более одной плоскости симметрии.

Средняя категория подразделяется также на три системы:

- тригональная – одна единичная ось симметрии или инверсионная ось порядка 3;
- тетрагональная – одна единичная ось симметрии или инверсионная ось порядка 4;
- гексагональная – одна единичная ось симметрии или инверсионная ось порядка 6.

Высшая категория состоит из единственной системы – кубической, характеризующейся наличием четырех осей симметрии третьего порядка.

Еще одно понятие, такое как *сингония*, связано с выбором кристаллографической системы координат и тройкой базисных векторов

**а, б, с.** Во многих курсах кристаллографии понятие сингонии совпадает с понятием системы для всех систем, за исключением тригональной и гексагональной. В других курсах между ними делают различие. Кристаллографические оси координат выбираются по осям симметрии или нормальям к плоскостям симметрии. Если таких элементов симметрии нет, то оси симметрии выбираются вдоль плотноупакованных рядов узлов кристаллической решетки.

Множество операций симметрии кристаллического многогранника, в результате которых он самосовмещается, образует *точечную группу симметрии*. В курсе кристаллографии доказывается, что существует всего 32 точечные группы симметрии. Они делятся на системы и сингонии.

Переходя от симметрии конечных многогранников к бесконечно протяженной пространственной кристаллической решетке, необходимо ввести еще одну операцию симметрии – трансляцию. *Трансляцией* называется параллельный перенос пространства вдоль одной прямой на некоторое расстояние, называемое периодом трансляции. Учет трансляции приводит к появлению новых по сравнению с симметрией многогранников операций симметрии. Так, например, совокупность плоскостей симметрии и трансляций приводит к появлению плоскостей скользящего отражения. Они могут различаться по типу в зависимости от направления трансляции вдоль плоскости. Совокупность поворотных осей симметрии и трансляций порождает новые операции симметрии, называемые винтовыми осями симметрии. Здесь трансляция осуществляется на часть периода в направлении оси при повороте на элементарный угол, равный полному обороту, деленному на порядок оси.

Для каждой кристаллической структуры характерен определенный набор элементарных трансляций, который определяет тип пространственной решетки. Различные решетки могут быть получены в зависимости от взаимной ориентации трансляций и их величин. Все кристаллические структуры исчерпываются 14 трансляционными группами, называемыми решетками Браве. Эти решетки отличаются друг от друга формой элементарных ячеек и делятся на сингонии.

Как отмечалось выше, примитивные ячейки содержат узлы только в их вершинах. Если имеются три независимые трансляции, то элементарная ячейка имеет вид параллелепипеда. Каждый узел в его вершине принадлежит одновременно восьми таким же ячейкам. Вершин таких также восемь. Поэтому на одну ячейку приходится один узел. Сложные элементарные ячейки содержат большее количество

узлов. Они могут содержать дополнительные узлы в центрах граней или в центре объема ячейки.

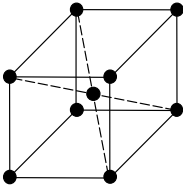


Рис. 1.8. Объемно-центрированная ячейка

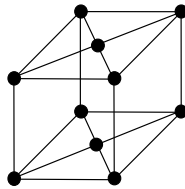


Рис. 1.9. Базоцентрированная ячейка

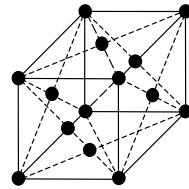


Рис. 1.10. Гранецентрированная ячейка

Если ячейка содержит дополнительный атом в центре своего объема, то на одну ячейку приходится уже два атома. Такая ячейка называется объемноцентрированной и обозначается буквой  $I$  (см. рис. 1.8). Ячейка, содержащая по одному атому в центрах противоположных граней, имеет один дополнительный атом, поскольку каждый из таких атомов принадлежит одновременно двум ячейкам, а значит, только наполовину рассматриваемой ячейке. Поэтому число атомов в такой ячейке два, она называется базоцентрированной и обозначается буквой  $C$  (см. рис. 1.9). Наконец, возможна ситуация, когда дополнительные атомы размещены в центрах всех граней примитивной ячейки. Число атомов в такой ячейке равно четырем. Эта ячейка называется гранецентрированной и обозначается буквой  $F$  (см. рис. 1.10).

Правила выбора элементарной ячейки следующие.

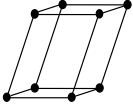
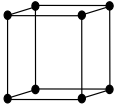
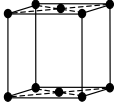
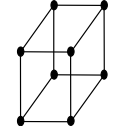
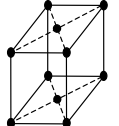
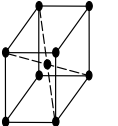
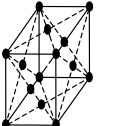
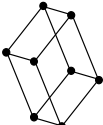
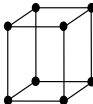
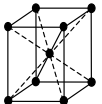
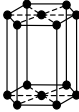
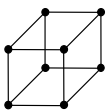
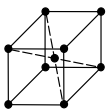
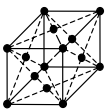
1. Форма элементарной ячейки по своей симметрии должна соответствовать симметрии кристалла.

2. Элементарная ячейка должна иметь максимально возможное число прямых углов.

3. Элементарная ячейка должна иметь минимальный объем.

По сравнению с примитивной ячейкой рассмотренные ячейки содержат более одного атома. Совокупность координат узлов, принадлежащих на элементарную ячейку, называется *базисом*. Таким образом, базис объемноцентрированной ячейки:  $[[000]], [[1/2 \ 1/2 \ 1/2]]$ . Базис базоцентрированной ячейки:  $[[000]], [[1/2 \ 1/2 \ 0]]$ . Наконец, базис гранецентрированной ячейки:  $[[000]], [[0 \ 1/2 \ 1/2]], [[1/2 \ 0 \ 1/2]], [[1/2 \ 1/2 \ 0]]$ .

## 14 решеток О. Браве

Сингония	Тип решетки			
	Примитивная P	Базоцентрированная C	Объемноцентрированная I	Гранецентрированная F
Триклинная $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
Моноклинная $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$				
Ромбическая $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Тригональная $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Тетрагональная $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Гексагональная $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ , $\gamma = 120^\circ$				
Кубическая $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

Все типы решеток Браве сведены в таблицу 1.2.

*Пространственной группой* симметрии называется сочетание всех возможных преобразований симметрии кристаллической структуры, в том числе и всевозможных трансляций. Каждой точечной группе симметрии отвечает несколько пространственных групп. Е. С. Федоровым было установлено, что существует всего 230 пространственных групп симметрии.

### 1.10. Плотноупакованные структуры

Большинство металлов кристаллизуется в объемноцентрированную кубическую (ОЦК), гранецентрированную кубическую (ГЦК) и гексагональную плотноупакованную (ГПУ) решетки. Такие решетки принято называть плотноупакованными. Очень важным параметром является количество соседних атомов по отношению к выбранному атому. Оно называется *координационным числом*  $z$ . Ближайшие атомы образуют первую *координационную сферу*. Атомы, расположенные несколько дальше ближайших соседей, образуют *вторую координационную сферу* и т. д. Еще одним важным параметром, характеризующим компактность заполнения атомами пространства, является *коэффициент упаковки*. При его вычислении принимают, что атомы имеют форму шара радиуса  $R$ . Шары, образующие элементарную ячейку, соприкасаются между собой. Тогда коэффициент упаковки равен отношению занятого шарами объема с учетом их доли, приходящейся на элементарную ячейку, к полному объему элементарной ячейки  $a^3$ , где  $a$  – параметр ячейки.

Коэффициент упаковки  $f$  простой кубической решетки можно найти, определив параметр решетки  $a = 2R$  через радиус соприкасающихся шаров. Тогда

$$f = \frac{4\pi R^3}{3 \cdot 8R^3} = \frac{\pi}{6} = 0,52. \quad (1.12)$$

В ОЦК решетке шары соприкасаются вдоль пространственной диагонали куба. Тогда параметр ячейки  $a = 4R/\sqrt{3}$ . Коэффициент упаковки равен

$$f = \frac{2 \cdot 4\pi R^3}{3a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68. \quad (1.13)$$

В ГЦК решетке шары соприкасаются вдоль диагоналей граней куба. Параметр ячейки равен  $a = \frac{4R}{\sqrt{2}}$ . Коэффициент упаковки равен

$$f = \frac{4 \cdot 4\pi R^3}{3a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74. \quad (1.14)$$

В ГПУ решетке элементарную ячейку описываем как ячейку с базисом  $[[000]]$ ,  $[[1/3 \ 2/3 \ 1/2]]$  в трехосной системе (см. рис. 1.11). На такую ячейку приходится два шара. Параметр  $a = 2R$ . Параметр  $c$  равен  $c = 4R\sqrt{\frac{2}{3}}$ . В этом случае

$$f = \frac{2 \cdot 4\pi R^3}{3(2R)^2 \cdot 4R\sqrt{\frac{2}{3}} \sin \frac{\pi}{3}} = 0,74. \quad (1.15)$$

Для ГПУ решетки характерно отношение  $\frac{c}{a} = \frac{4R\sqrt{\frac{2}{3}}}{2R} = 1,633$ .

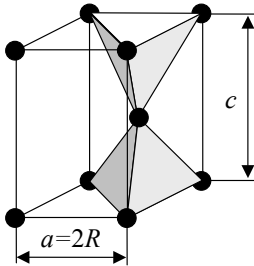


Рис. 1.11. Элементарная ячейка ГПУ решетки

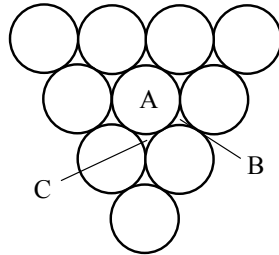


Рис. 1.12. Плотнупакованный слой шаров

В случае представления атомов в виде шаров построение плотнейшей упаковки атомов основано на использовании плоской плотнейшей упаковки. Плотная упаковка шаров в плоском слое имеет вид, изображенный на рис. 1.12. Каждый шар имеет шесть ближайших соседей. Второй атомный слой укладывается в лунки, образованные предыдущим слоем. Таких лунок имеется два типа. Если упаковку атомов исходного слоя обозначить условно как А, то следующие слои

можно размещать в положениях В или С, как показано на рис. 1.12. Чередование слоев АВАВАВАВ отвечает ГПУ решетке. Последовательность слоев АВСАВСАВС соответствует ГЦК решетке. Три ближайших атома размещены в вершинах правильного треугольника. Из рисунка 1.12 также видно, что атомы каждого следующего слоя должны иметь положения, отличающиеся от предыдущего, но они образуют тоже плоскую плотноупакованную структуру. Это и подтверждает чередование слоев, приведенное выше. Последовательность слоев в ГПУ решетке изображена на рис. 1.15. Встречаются ситуации, когда возникают области, в которых нарушается правильное расположение части слоя. Такого рода нарушение называется *дефектом упаковки*. Дефект упаковки имеет границу в слое атомов в виде замкнутой линии, называемой *частичной дислокацией*.

### 1.11. Структурные типы кристаллических фаз

Существует огромное количество кристаллов различных веществ. Многие из них имеют одинаковое кристаллическое строение. Так, например, металлы алюминий, золото, медь по своему строению подобны. Вещества с одинаковым взаимным расположением атомов называются *изоструктурными*. Различие в них заключается только в сорте атомов и межатомном расстоянии. Рассмотрим наиболее часто встречающиеся структурные типы фаз.

**1. Структурный тип меди.** Структура – гранцентрированная кубическая (рис. 1.13). Число атомов в элементарной ячейке – 4. Структура является плотнейшей упаковкой, координационное число  $z = 12$ . Базис:  $[[000]]$ ,  $[[0\ 1/2\ 1/2]]$ ,  $[[1/2\ 0\ 1/2]]$ ,  $[[1/2\ 1/2\ 0]]$ . К этому типу относятся: медь, золото, серебро, алюминий, кальций,  $\gamma$ -железо, никель, платина.

**2. Структурный тип вольфрама ( $\alpha$ -железа).** Структура – объемноцентрированная кубическая (рис. 1.14). Число атомов в элементарной ячейке – 2, координационное число  $z = 8$ . Базис:  $[[000]]$ ,  $[[1/2\ 1/2\ 1/2]]$ . К этому типу относятся: вольфрам,  $\alpha$ -железо,  $\delta$ -железо, молибден, литий, натрий, ниобий, тантал, ванадий.

**3. Структурный тип магния.** Структура – гексагональная плотноупакованная (рис. 1.15). Элементарная ячейка изображена на рис. 1.11. Число атомов в элементарной ячейке – 2, координационное число  $z=12$ . Базис:  $[[000]]$ ,  $[[1/3\ 2/3\ 1/2]]$  в трехосной системе. К этому типу относятся: магний, бериллий, рений, рутений, цинк, кадмий,  $\alpha$ -титан.

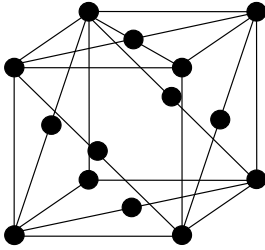


Рис. 1.13. Структурный тип меди

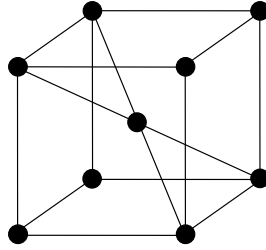


Рис. 1.14. Структурный тип вольфрама

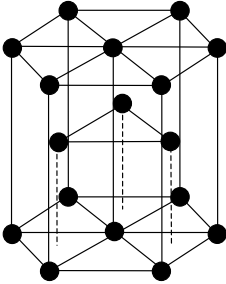


Рис. 1.15. Структурный тип магния

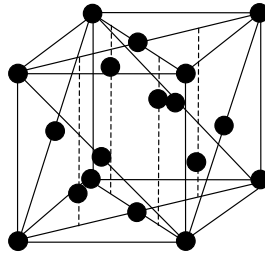


Рис. 1.16. Структурный тип алмаза

**4. Структурный тип алмаза.** Структура – гранцентрированная кубическая (рис. 1.16) представляет собой две ГЦК решетки, вставленные одна в другую и сдвинутые на четверть пространственной диагонали. Число атомов в элементарной ячейке – 8, координационное число  $z = 4$ . Базис:  $[[000]]$ ,  $[[1/2\ 1/2\ 0]]$ ,  $[[1/2\ 0\ 1/2]]$ ,  $[[0\ 1/2\ 1/2]]$ ,  $[[1/4\ 1/4\ 1/4]]$ ,  $[[3/4\ 3/4\ 1/4]]$ ,  $[[3/4\ 1/4\ 3/4]]$ ,  $[[1/4\ 3/4\ 3/4]]$ . К этому типу относятся: алмаз, кремний, германий,  $\alpha$ -олово.

**5. Структурный тип белого олова.** Структура  $\beta$ -Sn – тетрагональная объемноцентрированная представляет собой две тетрагональные призмы с атомами в вершинах и в центре каждой призмы, взаимно сдвинутые на половину горизонтального и четверть вертикального ребер (рис. 1.17). Число атомов в элементарной ячейке – 4, координационное число  $z=6$ . Базис:  $[[000]]$ ,  $[[1/2\ 1/2\ 1/2]]$ ,  $[[1/2\ 0\ 1/4]]$ ,  $[[0\ 1/2\ 3/4]]$ .

**6. Структурный тип NaCl.** Структура – гранецентрированная кубическая, атомы  $A$  и  $B$  образуют две одинаковые решетки, сдвинутые относительно друг друга на половину ребра куба (рис. 1.18). Число атомов в элементарной ячейке – 8. Базис:  $A$ :  $[[000]]$ ,  $[[1/2 \ 1/2 \ 0]]$ ,  $[[1/2 \ 0 \ 1/2]]$ ,  $[[0 \ 1/2 \ 1/2]]$ , координационное число  $z=6$ . Базис  $B$ :  $[[1/2 \ 0 \ 0]]$ ,  $[[1 \ 1/2 \ 0]]$ ,  $[[1 \ 0 \ 1/2]]$ ,  $[[1/2 \ 1/2 \ 1/2]]$ , координационное число  $z=6$ . К этому типу относятся: NaCl, KCl, AgBr, LiH, PbS, MgO.

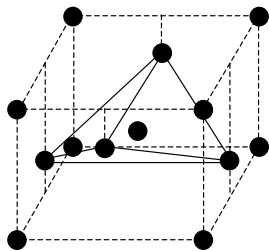


Рис. 1.17. Структурный тип белого олова

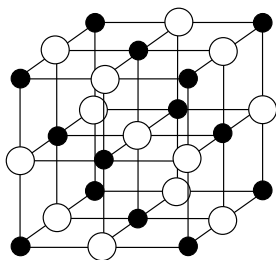


Рис. 1.18. Структурный тип NaCl.

● – Na, ○ – Cl

**7. Структурный тип CsCl.** Структура – кубическая примитивная, атомы  $A$  занимают вершины куба, атомы  $B$  – центры ячеек (рис. 1.19). Число атомов в элементарной ячейке – 2. Базис:  $A$ :  $[[000]]$ , координационное число  $z=8$ . Базис  $B$ :  $[[1/2 \ 1/2 \ 1/2]]$ , координационное число  $z=8$ . К этому типу относятся: CuZn, NiAl, AgZn, FeAl, CoBe.

**8. Структурный тип AuCu<sub>3</sub>.** Структура – кубическая примитивная, атомы  $A$  занимают вершины куба, атомы  $B$  – центры граней (рис. 1.20). Число атомов в элементарной ячейке – 4. Базис:  $A$ :  $[[000]]$ , координационное число  $z=12$ . Базис  $B$ :  $[[1/2 \ 1/2 \ 0]]$ ,  $[[1/2 \ 0 \ 1/2]]$ ,  $[[0 \ 1/2 \ 1/2]]$ , координационное число  $z=4$ . К этому типу относятся: AuCu<sub>3</sub>, AlNi<sub>3</sub>, CaPb<sub>3</sub>.

**9. Структурный тип сфалерита.** Структура – гранецентрированная кубическая, атомы  $A$  и  $B$  образуют две одинаковые решетки, сдвинутые относительно друг друга на четверть диагонали куба (рис. 1.21). Число атомов в элементарной ячейке – 8. Базис:  $A$ :  $[[000]]$ ,  $[[1/2 \ 1/2 \ 0]]$ ,  $[[1/2 \ 0 \ 1/2]]$ ,  $[[0 \ 1/2 \ 1/2]]$ , координационное число  $z = 4$ . Базис  $B$ :  $[[1/4 \ 1/4 \ 1/4]]$ ,  $[[3/4 \ 3/4 \ 1/4]]$ ,  $[[3/4 \ 1/4 \ 3/4]]$ ,  $[[1/4 \ 3/4 \ 3/4]]$ , координа-

национное число  $z = 4$ . К этому типу относятся: ZnS, GaAs, InSb, AgI, InP, CuCl, CuF, AlP.

**10. Структурный тип вюрцита.** Структура – гексагональная плотноупакованная, атомы  $A$  и  $B$  образуют две одинаковые решетки, сдвинутые друг относительно друга вдоль оси  $z$  (рис. 1.22). Число атомов в элементарной ячейке – 4. К этому типу относятся: ZnS, ZnO, ZnSe, SiC, GaN, AlN, InN. Многие соединения, например, ZnS, имеют две кристаллические модификации – сфалерита и вюрцита.

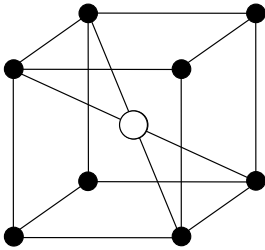


Рис. 1.19. Структурный тип CsCl.

● – Cs, ○ – Cl

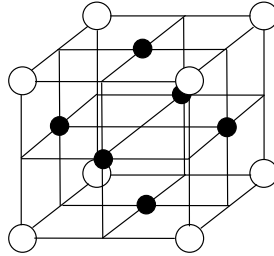


Рис. 1.20. Структурный тип AuCu<sub>3</sub>.

○ – Au, ● – Cu

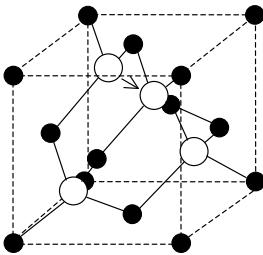


Рис. 1.21. Структурный тип сфалерита.

○ – Zn, ● – S

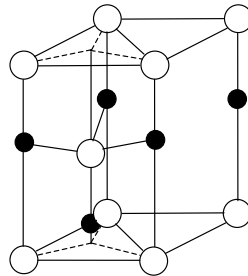


Рис. 1.22. Структурный тип вюрцита.

○ – Zn, ● – S

## 1.12. Классификация дефектов в кристаллах

До сих пор рассматривались идеальные кристаллические структуры. Периодичность атомного строения в них простирается на макроскопические расстояния. Отложив от данного сорта атомов тысячи и миллионы периодов решетки, мы вновь попадаем в точно такой же атом. Реальные кристаллы имеют не столь совершенную структуру. Они имеют различного рода дефекты. При любой температуре атомы или молекулы, образующие кристалл, совершают тепловые колебания около своих положений равновесия. Хотя мгновенные координаты атомов при этом и не укладываются в точные положения узлов кристаллической решетки, тем не менее, такие отклонения при тепловых колебаниях структурными дефектами не считаются. По топологической размерности все дефекты можно разделить на несколько типов.

**1. Точечные (нульмерные) дефекты.** Название этого типа дефектов указывает на то, что размеры их малы во всех трех независимых измерениях. Малость здесь означает, что размеры дефекта составляют величину порядка одного либо нескольких межатомных расстояний. К точечным дефектам относятся: вакансии, межузельные атомы, примесные атомы, комплексы, состоящие из нескольких таких дефектов.

**2. Линейные (одномерные) дефекты.** Такие дефекты имеют малые размеры в двух измерениях и макроскопические размеры в третьем измерении. Конфигурация их имеет вид прямой или изогнутой линии. К такого типа дефектам относятся: дислокации, дисклинации, цепочки вакансий или межузельных атомов, границы дефектов упаковки, о которых говорилось выше, представляющих собой частичные дислокации.

**3. Поверхностные (двумерные) дефекты.** Протяженность таких дефектов имеет макроскопические размеры вдоль двух направлений, а в третьем направлении размер атомного масштаба. Такие дефекты в макромасштабе представляют вид плоской или искривленной поверхности. Эти поверхности могут пересекаться или сопрягаться между собой, образуя в пересечении линейные дефекты. К такому виду дефектов относятся: дефекты упаковки, границы зерен и блоков, межфазные и доменные границы, двойниковые границы. Свободная поверхность кристалла ограничивает его существование как периодической структуры, поэтому она также является двумерным дефектом.

**4. Объемные (трехмерные) дефекты.** Такие дефекты имеют макроскопические размеры по всем направлениям в пространстве. К ним относятся: поры, трещины, выделения второй фазы.

### 1.13. Точечные дефекты в кристаллах

Точечные дефекты в кристаллах могут быть собственными (структурными) и примесными. Первые из них образуются в решетке, состоящей из атомов основного вещества, а вторые связаны с наличием атомов иной химической природы. Основные типы дефектов изображены на рис. 1.23. Отсутствие атома в узле решетки называется *вакансией*. На рис. 1.23 она обозначена как 1. Соседние с вакансией атомы несколько смещаются из правильных своих положений в область вакансии. Совокупность дефекта с окружающими близко расположенными смещенными атомами называется ядром дефекта. В области ядра неприменима теория упругости, а смещения необходимо рассчитывать с использованием атомных потенциалов.

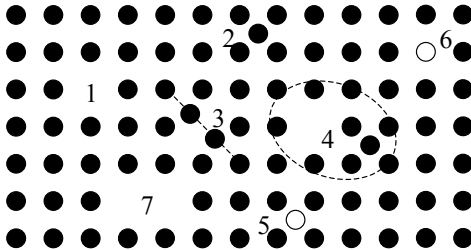


Рис. 1.23. Точечные дефекты в кристалле

Один из атомов решетки может сместиться и попасть в положение межузлия 2. Соседние с ним атомы должны раздвинуться так, чтобы *межузельный атом* смог разместиться в имеющейся в решетке пустоте. Очень часто межузельный атом размещается в решетке так, что смещает из положения равновесия ближайший с ним атом. Такая конфигурация обозначена цифрой 3. Получившаяся расщепленная или гантелеобразная конфигурация межузельного атома имеет несколько меньшее значение энергии. Если линия расщепления вклю-

чает много атомов, из которых только один является лишним, то такую конфигурацию называют *краудионом*. Приведенные одиночно расположенные дефекты называются дефектами по В. Шоттки. Оба типа дефектов могут образоваться одновременно, если какой-либо атом из правильного положения в узле решетки сместится в ближайшее межузлие. Такая пара вакансия – межузельный атом называется дефектом по Я.И. Френкелю. Она обозначена цифрой 4. Примесный атом может разместиться в межузлии 5 или вместо атома основного вещества в узле 6. Соответствующие дефекты называются примесным атомом *внедрения* или *замещения*. Одиночные дефекты могут взаимодействовать между собой с образованием комплексов, таких, например, как *дивакансии* 7, *тривакансии*, комплексы примесный атом – вакансия и т. д.

Френкелевские пары могут образовываться вследствие флуктуации энергии отдельных атомов или при облучении кристалла частицами высоких энергий. При этом влетающая в кристалл частица может испытать упругое столкновение с атомом решетки и при достаточно большой энергии выбить ее из узла в межузельное пространство. Такой процесс возможен, если энергия бомбардирующей частицы превышает некоторое пороговое значение. Если же это превышение значительно по величине, то смещенная частица сама может вызвать смещение атома из узла. Согласно модели Д. Кинчина – Р. Пиза количество смещенных атомов  $N_d$  одним первичным атомом равно

$$N_d = \frac{E_a}{2E_d}, \quad (1.16)$$

где  $E_a$  и  $E_d$  – энергия бомбардирующего атома и пороговое значение энергии. Концентрация таких дефектов не является равновесной. После прекращения облучения появившиеся дефекты либо рекомбинируют (исчезают при встрече), либо уходят в стоки. При очень больших мощностях облучения приповерхностные слои образцов могут стать аморфными.

В отличие от описанного механизма возникновения дефектов существуют и другие механизмы, приводящие к появлению равновесных дефектов. Например, вакансии могут образовываться вблизи поверхности кристаллов. При этом один из поверхностных атомов покидает свое местоположение в решетке и переходит в состояние на краю ступеньки на поверхности или уступа на этой ступеньке. Оставшееся в его прежнем расположении вакантное место может быть

занято другим атомом из более глубокого слоя. Это эквивалентно смещению вакансии в глубину кристалла. Таким образом, свободная поверхность может являться источником вакансий.

Найдем равновесную концентрацию вакансий. Для этого учтем, что условием равновесия системы при постоянном объеме является минимум ее свободной энергии Гельмгольца  $F = U - TS$ . Первое слагаемое здесь равно упругой энергии образования  $n$  вакансий в решетке, содержащей  $N$  узлов. Если энергия образования одной вакансии равна  $E_f$ , то  $U = nE_f$ . Изменение энтропии кристалла, содержащего вакансии, имеет два слагаемых. Первое слагаемое связано с наличием множества способов размещения вакансий по узлам решетки. При этом изменяется конфигурация заполненных и вакантных узлов, поэтому такое слагаемое называется *конфигурационной энтропией*. Найти ее можно из формулы Больцмана  $S = k \ln W$ . Здесь  $k$  – постоянная Больцмана,  $W$  – статистический вес или термодинамическая вероятность системы, равная количеству микросостояний, реализующих данное ее макросостояние. Она равна количеству способов размещения  $n$  вакансий по  $N$  узлам решетки.  $W = \frac{N!}{(N-n)!n!}$ . Второе слагаемое  $nS_0$ , дающее вклад в энтропию, связано с тем, что вблизи каждой вакансии, как уже говорилось, положения атомов решетки смещены. Увеличение межатомных расстояний в области ядра вакансии изменяет межатомные силы взаимодействия, что приводит к уменьшению локальных частот тепловых колебаний. Энтропия определяется количеством способов распределения колебательной энергии кристалла по всем модам колебаний атомов. Полное изменение свободной энергии кристалла с дефектами равно

$$\Delta F = nE_f - T \left( k \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} + nS_0 \right). \quad (1.17)$$

Для факториалов больших чисел справедлива формула Д. Стирлинга  $\ln x! = x \ln x - x$ . Используя эту формулу, можно записать изменение свободной энергии в виде

$$\Delta F = nE_f - kT(N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n) - nTS_0. \quad (1.18)$$

В равновесии эта функция имеет минимум по числу вакансий. Возьмем производную от (1.18) по  $n$ , приравняем ее нулю, в результате

чего получим для концентрации вакансий  $C_v = n/N \approx n/(N-n)$  выражение

$$C_v = \exp\left(\frac{S_0}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right). \quad (1.19)$$

Расчет *колебательной энтропии* приводит к формуле

$$S_0 = 3kz \ln\left(\frac{\nu}{\nu'}\right), \quad (1.20)$$

где  $\nu$  и  $\nu'$  – частоты колебаний атомов решетке вдали и вблизи вакансии  $z$  – координационное число. Подстановка (1.20) в (1.19) приводит к выражению

$$C_v = \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^{3z} \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right). \quad (1.21)$$

Аналогичным образом можно получить выражение для количества френкелевских пар

$$n = \sqrt{NN'} \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^{3z} \exp\left(-\frac{E_F}{2kT}\right). \quad (1.22)$$

Здесь  $N$  и  $N'$  – количество узлов и межузлий в кристалле. Наличие двойки в знаменателе связано с тем, что френкелевская пара состоит из двух дефектов – вакансии и межузельного атома с энергией образования пары  $E_F$ .

Энергии образования вакансий в металлах составляют величины порядка одного эВ. Концентрация вакансий всегда очень мала. Даже при предплавильных температурах она составляет 0,01 – 0,1%.

### 1.14. Дислокации

Очень распространенными в кристаллах линейными дефектами являются дислокации. Чтобы представить себе дислокацию, необходимо произвести в кристалле неполный разрез вдоль какой-либо атомной плоскости, а затем сместить одну часть кристалла относительно другой вдоль плоскости разреза на один период решетки. Линия, разделяющая смещенную часть от несмещенной, называется

дислокацией. В зависимости от направления смещения по отношению к линии дислокации различают два типа дислокаций – *краевую* (рис. 1.24) и *винтовую* (рис. 1.25).

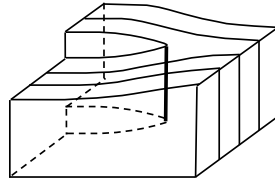
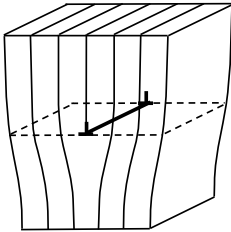


Рис. 1.24. Краевая дислокация

Рис. 1.25. Винтовая дислокация

Если смещение перпендикулярно линии дислокации, то она называется *краевой*. На рис. 1.24 смещение происходило по левой части пунктирной плоскости относительно линии дислокации. Она обозначена двумя значками  $\perp$ . Иначе представить краевую дислокацию можно как лишнюю полуплоскость, вставленную между раздвинутыми плоскостями кристалла. Такая полуплоскость называется *экстраплоскостью*, а ее край – линией дислокации. Если смещение параллельно линии дислокации, то она называется *винтовой*. На рис. 1.25 смещение происходило по полуплоскости в левой части рисунка относительно пунктирной вертикальной линии, ограничивающей область смещения и являющейся линией дислокации.

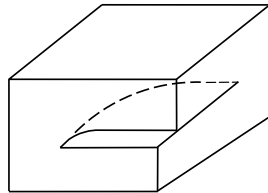


Рис. 1.26. Смешанная дислокация

В общем случае граница области сдвига не является прямой линией. На рис. 1.26 такая линия изображена пунктиром. Она называется дислокацией *смешанного типа*.

Каждую дислокацию можно характеризовать ее параметром – вектором  $D$ . Бюргерса. Для того чтобы ввести его рассмотрим кристалл, содержащий краевую дислокацию, изображенную на рис. 1.27а. Построим замкнутый контур, для чего совершим обход линии дислокации, как показано на рисунке. Выйдя из начальной точки  $A$ ,

пройдем пять периодов решетки вверх, затем шесть периодов влево, пять периодов вниз и для замыкания контура пройдем пять периодов вправо до точки  $B$ , совпадающей с точкой  $A$ . Далее сделаем такой же путь в совершенном кристалле без дислокации, показанном на рис. 1.27б. Отложив то же количество периодов в каждом направлении, мы увидим, что контур не замкнулся. Для замыкания его необходимо добавить вектор  $\mathbf{b}$ . Построенный контур называется контуром Бюргера, а вектор  $\mathbf{b}$  – *вектором Бюргера*. Вектор Бюргера краевых дислокаций перпендикулярен линии дислокации, а винтовых – параллелен ей. В случае дислокации смешанного типа вектор Бюргера составляет произвольный угол с линией дислокации. Введенный вектор представляет собой направление сдвига при образовании дислокации. Поскольку этот сдвиг одинаков для разных ориентаций дислокации, то вектор Бюргера не изменяется вдоль линии дислокации, какой искривленной она не была бы. Если в какой-либо точке дислокация расщепляется на две дислокации, то их суммарный вектор Бюргера равен исходному.

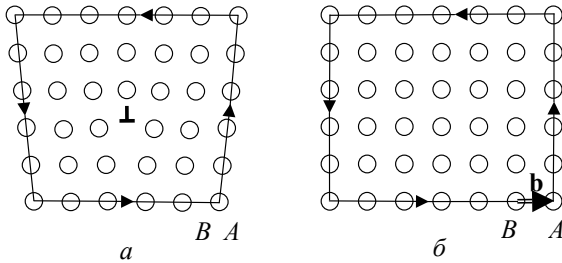


Рис. 1.27. Контур и вектор Бюргера

Дислокации могут двигаться в кристалле. Плоскость, содержащая вектор Бюргера и линию дислокации, называется *плоскостью скольжения*. На рис. 1.24 эта плоскость изображена пунктиром. В процессе скольжения вертикальная плоскость справа от дислокации разрывается на две части, одна из которых находится выше, а другая ниже плоскости скольжения. Затем нижняя часть соединяется с экстраплоскостью дислокации, тем самым, восстанавливая ее до полной плоскости. Оставшаяся часть разорванной плоскости становится теперь экстраплоскостью. Тем самым произошло смещение дислокации на один период вправо. Таким образом, дислокация мо-

жет двигаться по своей плоскости скольжения. Перемещение дислокации через весь кристалл равносильно сдвигу верхней его части относительно нижней на один период. Такое движение дислокации не требует подвода к ней атомов и называется *скольжением*. Другой вид движения связан с подводом к краю экстраплоскости атомов или их ухода. При этом дислокация смещается соответственно вниз или вверх. Такое движение называется *переползанием*. Для его осуществления необходима диффузия атомов, поэтому оно осуществляется медленнее, чем скольжение. Заметим, что у чисто винтовой дислокации вектор Бюргера параллелен линии дислокации, поэтому ее плоскостью скольжения является любая плоскость, проходящая через линию дислокации. Прохождение дислокации через весь кристалл и в этом случае приводит к смещению одной его части относительно другой на один период согласно рисунку 1.25. Таким образом, дислокации являются теми дефектами в кристалле, при помощи которых осуществляется его пластическая деформация.

Вблизи дислокации имеются сильно искаженные области. Например, сверху изображенной на рис. 1.24 краевой дислокации имеется область сжатия, а снизу – область растяжения. Межузельные атомы имеют тенденцию размещаться снизу, поскольку таким образом происходит частичная релаксация напряжений растяжения. По той же причине вакансии собираются сверху от линии дислокации. Поведение примесных атомов зависит от того, являются ли они центрами растяжения подобно вакансиям или сжатия подобно межузельным атомам. Таким образом, вблизи дислокаций имеется область с повышенным содержанием точечных дефектов.

### 1.15. Границы зерен в кристаллах

В большинстве случаев кристаллические тела состоят из множества различного ориентированных мелких кристаллов. Они называются зернами или кристаллитами. Каждый из них имеет одну и ту же структуру, но их ориентации в пространстве различны. Соседние зерна сопрягаются между собой вдоль поверхностей, называемых *межзеренными границами*. Если имеет место сопряжение трех различных зерен, то со-

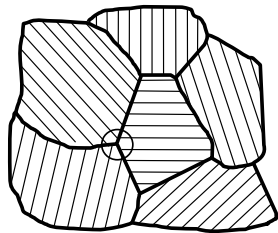


Рис. 1.28. Границы зерен в поликристалле

ответствующая линия называется *тройным стыком*. На рис. 1.28 изображена структура поликристаллического материала. Показано сечение зерен плоскостью рисунка. Межзеренные границы могут быть плоскими или извилистыми поверхностями. Линия выхода тройного стыка на плоскость сечения выделена кругом.

В зависимости от величины угла разориентации сопрягающихся зерен различают малоугловые и высокоугловые границы. Первые из них имеют угол взаимной разориентации не более  $10^\circ$ , в то время как вторые имеют угол разориентации любой величины, больший, чем  $10^\circ$ .

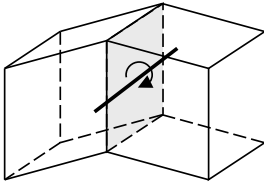


Рис. 1.29. Граница наклона

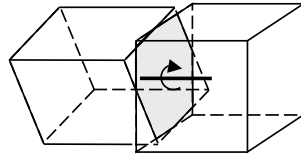


Рис. 1.30. Граница кручения

По расположению оси взаимного разворота границы подразделяют на *границы наклона*, если ось лежит в плоскости границы (рис. 1.29), и *границы кручения*, если ось перпендикулярна плоскости границы (рис. 1.30). Между этими крайними случаями находятся множество границ с произвольной ориентацией оси разворота. Геометрически граница характеризуется пятью параметрами. Например, выбрав за основу одно из зерен, необходимо задать три параметра ориентации второго зерна по отношению к ее кристаллической решетке. Это могут быть, например, ориентация оси взаимного разворота зерен (2 параметра) и величина угла этого разворота (1 параметр). Далее необходимо задать ориентацию самой границы, указав направление нормали к ней (2 параметра).

Малоугловые границы образуются стенкой или сеткой дислокаций. Такое строение многократно наблюдалось в электронном микроскопе. Причем, граница наклона образована стенкой параллельных дислокаций, а граница кручения – сеткой взаимно пересекающихся дислокаций, лежащих в плоскости границы. Наиболее развитой в теоретическом отношении является модель специальных границ зерен.

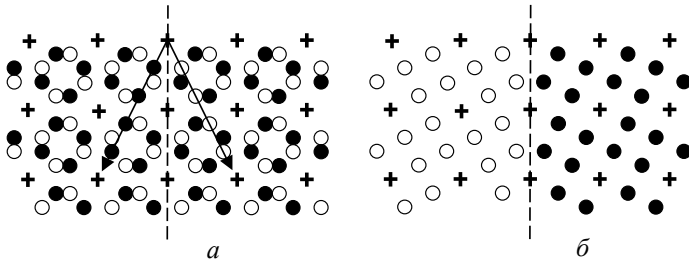


Рис. 1.31. Модель специальной границы. *а* – две решетки, развернутые до появления РСУ; *б* – граница двух зерен после отбрасывания лишних атомов.

Рассмотрим две одинаковые плоские квадратные кристаллические решетки, развернутые друг относительно друга на определенный угол так, чтобы хотя бы два узла исходной и повернутой решеток совпали. На рис. 1.31, *а* изображена получающаяся при этом картина наложения узлов. Стрелками помечены плотноупакованные ряды каждой решетки. Узлы исходной решетки обозначены белыми кружками, а повернутой – черными. Совпадающие узлы обозначены крестиками. Наличие трансляционной симметрии приводит к тому, что совпадающие узлы также образуют периодическую структуру. Она называется решеткой совпадающих узлов (РСУ). Чтобы увидеть структуру зерен и границы нужно провести на рисунке линию, являющуюся следом плоскости границы. На рис. 1.31 она обозначена пунктирной линией. Слева от границы отбросим черные кружки, а справа – белые. Оставшаяся картина изображена на рис. 1.31, *б*, она соответствует структуре границы и прилегающих областей зерен. Границы, возникающие в условиях появления РСУ, называются *специальными*, как и соответствующие углы разориентации. Атомная структура таких границ упорядочена, энергия их минимальна по сравнению с другими границами. Небольшое отклонение угла от специального приводит к появлению в границе специального типа дислокаций, подстраивающих ее структуру к специальной. Напротив, границы, разориентации которых далеки от специальных, называются *границами общего типа*. Их структура наиболее разупорядочена. Такие границы содержат пустоты, их структура рыхлая, а энергия больше, чем у специальных.

Наличие границ зерен в поликристаллическом материале сказывается на его свойствах. Область границы является местом преимущественного расположения примесных атомов. Такое их стремление занять места вблизи границы называется *сегрегацией*. В определенных условиях сегрегация настолько велика, что в границе появляются зародыши новой фазы, которые отделены от остальной области *межфазными границами*. Еще одно свойство границ зерен заключается в том, что их области обладают повышенной диффузионной проницаемостью для примесных атомов, для диффузионного движения вакансий и межузельных атомов. В особенности это относится к линиям тройных стыков зерен. Как и любой тип структурных дефектов границы вносят вклад в электрическое сопротивление проводников.

Следует отметить, что в процессах пластической деформации поликристалла границы могут смещаться вдоль направления, нормального к границе. Такое смещение называется *миграцией* границы. Еще одним механизмом пластической деформации с участием границ зерен является взаимное смещение сопрягающихся по границе зерен. Такой процесс называется *межзеренным проскальзыванием*. Все эти процессы приводят к рассеянию энергии, которое называется *внутренним трением*. Часто именно границы зерен являются областями, на которых зарождается трещина, дальнейшее распространение которой приводит к разрушению образца.

Атомы в области границы смещены из правильных положений в решетке, поэтому имеют большую энергию. Такие атомы подвержены в большей степени коррозии. Именно границы зерен в первую очередь вытравливаются при воздействии на поликристалл агрессивной среды.

### **1.16. Основные представления о тепловых колебаниях атомов в решетке**

Кристалл представляет собой совокупность большого количества атомов. Каждый атом имеет три степени свободы. Такая система совершает тепловые колебания с числом степеней свободы, равным  $3N$ , где  $N$  – количество атомов в кристалле. Между атомами существует взаимодействие, одно из тех, что были рассмотрены ранее. Поэтому отклонение одного атома от положения равновесия влечет отклонение соседних с ним атомов. В свою очередь, они также вызывают отклонение соседей и т. д. В тепловые колебания вовлечены все

атомы кристалла. Причем, колебания эти имеют сложный вид. Положение каждого атома можно характеризовать обобщенными координатами  $q_i$  по три на каждый атом. Производные от обобщенных координат по времени называются обобщенными скоростями и обозначаются при помощи точки над буквой. Каждая из обобщенных координат может быть представлена в виде суммы гармонических колебаний разных амплитуд  $A$  и частот  $\omega$ .

$$q_i = \sum_{\alpha=1}^{3N} A_{i\alpha} \cos(\omega_{\alpha} t + \varphi_{\alpha}). \quad (1.23)$$

Здесь  $\varphi_{\alpha}$  – начальная фаза каждой гармонической составляющей. Энергия всей системы запишется в виде

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^{3N} a_{ik} \dot{q}_i \dot{q}_k + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^{3N} b_{ik} q_i q_k. \quad (1.24)$$

Здесь первое слагаемое дает кинетическую, а второе – потенциальную энергии. Величины  $a_{ik}$  и  $b_{ik}$  – размерные коэффициенты. Расчеты показывают, что обобщенные координаты можно выбрать иначе, а именно, таким образом, чтобы каждая из них представляла отдельное гармоническое колебание с определенной частотой.

$$\theta_{\alpha} = B_{\alpha} \cos(\omega_{\alpha} t + \varphi_{\alpha}) \quad (\alpha=1, 2, 3, \dots). \quad (1.25)$$

Выбранные так обобщенные координаты называются *нормальными*. Введенные ранее координаты  $q_i$  являются суперпозицией нормальных обобщенных координат. Удобны нормальные координаты тем, что выражение для энергии не содержит перекрестных членов:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N} a_{\alpha} \dot{\theta}_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N} b_{\alpha} \theta_{\alpha}^2. \quad (1.26)$$

Это выражение показывает, что полная энергия колебаний может быть представлена в виде суммы независимых колебаний, т. е. в виде энергии отдельных осцилляторов. Под осциллятором здесь надо понимать совокупность многих колеблющихся атомов, упругую волну. Такие волны для своего существования требуют материальную среду – кристаллическую решетку. Волна может отражаться от границ кристалла, внутри образца существует множество волн различных частот. Ситуация подобна той, что имеется при исследовании те-

плового излучения в полости. Разница лишь в том, что в полости рассматриваются электромагнитные волны. Согласно корпускулярно-волновому дуализму каждую волну можно рассматривать на основе корпускулярного подхода. Этот подход представляет совокупность электромагнитных волн в полости в виде газа корпускул – фотонов, имеющих определенные энергии и импульсы:

$$\varepsilon = \hbar\omega \quad \text{и} \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \quad (1.27)$$

В последней формуле  $\mathbf{k}$  – волновой вектор фотона. Подобная аналогия прослеживается при рассмотрении упругих волн в кристаллическом образце. На корпускулярном языке нормальные колебания можно представлять в виде газа особых квазичастиц – *фононов*. Согласно квантовой механике энергия осциллятора квантована  $U_\alpha = \hbar\omega_\alpha(n_\alpha + 1/2)$ . Это выражение показывает, что возбуждено  $n_\alpha$  квантов энергии. Один квант энергии соответствует одному фонону. Для фононов справедливы формулы (1.27). Здесь волновой вектор может быть в некотором количестве передан кристаллической решетке. В таких процессах он не сохраняется, поэтому и был назван *квази-волновым* вектором. Следует отметить, что количество фононов не постоянно, а зависит от температуры кристалла. При невысоких температурах имеются в основном фононы низких энергий и частот. При повышении температуры их количество возрастает, но также возбуждаются фононы больших энергий. При некоторой температуре возбуждены фононы всех возможных энергий с максимальной частотой колебаний атомов  $\omega_{\max}$  в кристаллической решетке. Такая температура называется характеристической температурой П. Дебая.  $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k}$ . По порядку величины максимальная частота колебаний атомов в кристаллической решетке  $10^{13}$  Гц, температура Дебая порядка комнатной или несколько выше.

**2.1. Проводники электрического тока**

Проводниками электрического тока могут являться твердые тела, жидкости и газы. К твердым проводникам относятся металлы, их сплавы и некоторые модификации углерода. К жидким проводникам относятся расплавы металлов и электролиты. Газы и пары при низких напряженностях поля электрический ток не проводят. Для возникновения проводимости в них должен действовать какой-либо ионизирующий процесс, внешний или внутренний, создающий носителей заряда. Им может быть облучение радиоактивными излучениями, высокоэнергетическими потоками частиц или высокая температура.

Все проводники делятся на два рода. Проводники первого рода имеют электронный тип проводимости, т. е. носителями заряда в них являются электроны. Прохождение электрического заряда в таких проводниках не приводит к изменению их химического состава. Важнейшими представителями этого класса являются металлы и сплавы. Химические элементы, относящиеся к металлам, располагаются в левой части периодической системы. Характерными их свойствами являются: присущий им блеск, пластичность, высокие значения электро- и теплопроводности. Все эти свойства объясняются наличием в металлах так называемых свободных электронов. Они появляются в кристалле вследствие ионизации нейтральных атомов при образовании металлической связи (см. главу 1). Свободные электроны весьма подвижны, и при появлении малейшего электрического поля, приложенного к кристаллу, они немедленно приходят в движение. Это является причиной высокой отражательной способности металлического образца, малого электрического сопротивления. Высокая теплопроводность также связана с переносом свободными электронами тепловой энергии. Ионы кристаллической решетки металла погружены в электронный газ, выполняющий для них роль цемента. Такая связь не является направленной, поэтому ионы решетки могут смещаться друг относительно друга, что обуславливает ее пластические свойства. Такими же свойствами обладают и жидкие металлы. В нормальных условиях к жидким металлам относится только ртуть. При по-

вышенных температурах плавятся и другие металлы. Основные их свойства также объясняются наличием подвижных свободных электронов.

Проводники второго рода имеют ионный тип проводимости. Вместе с движением ионов под действием электрического поля происходит перенос вещества, изменение химического состава и выделение некоторых веществ на электродах. К таким проводникам относятся растворы и расплавы электролитов. Например, расплавы ионных соединений имеют ионный тип проводимости. В твердом состоянии они очень слабо проводят ток благодаря перемещению небольшого количества ионов. Проводимость газов имеет смешанный характер. Носителями тока в них являются свободные электроны и ионы обоих знаков.

Важнейшими проводниками, применяющимися в электротехнике, являются металлы и их сплавы. Поэтому в этой главе подробно рассмотрим механизмы их электропроводности.

## 2.2. Классическая электронная теория проводимости Друде

Носителями тока в металлах, как указывалось, являются электроны. Наиболее слабо связанные (валентные) электроны атомов при образовании кристаллической решетки металла легко покидают атомы и становятся высоко подвижными. Каждый атом в зависимости от его валентности дает небольшое количество электронов, например, элементы первой группы периодической системы – один и т. д. Такие электроны могут двигаться в кристалле, перенося заряд. В первом приближении можно совсем отвлечься от периодического потенциала, создаваемого атомными остовами и считать электроны свободными, а их совокупность представлять как идеальный газ.

В классической электронной теории, впервые созданной П. Друде, считается что электроны, участвуя в хаотическом тепловом движении, сталкиваются только с ионами решетки. Приложенное к кристаллу электрическое поле ускоряет электроны в период между двумя их последовательными столкновениями с атомными остовами. Средняя скорость такого упорядоченного движения  $u$  называется *дрейфовой скоростью*. По сравнению с *тепловой скоростью* электронов  $v$  она очень мала. Плотность тока  $\mathbf{j}$  можно выразить через заряд  $e$  и концентрацию электронов  $n$  как

$$\mathbf{j} = -enu. \quad (2.1)$$

Оценим величину дрейфовой скорости в металле, приняв  $n = 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ,  $j = 10 \text{ А/мм}^2$  ( $10^7 \text{ А/м}^2$ ). Из (2.1) получим  $u \sim 10^{-2} \text{ м/с}$ . При температуре  $T = 300 \text{ К}$  средняя квадратичная скорость тепловых электронов согласно молекулярно-кинетической теории идеального газа равна

$$v = \sqrt{\frac{3kT}{m}}, \quad (2.2)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $m$  – масса электрона. Из формулы (2.2) следует оценка  $v \sim 10^5 \text{ м/с}$ . Поэтому  $u/v \sim 10^{-7} \ll 1$ .

Скорости электронов состоят из двух слагаемых – тепловых скоростей и скоростей дрейфа. Первые из них имеют хаотическую ориентацию в пространстве, а вторые возникают под действием поля и параллельны ему. Рассмотрим упорядоченное движение равномерно распределенных в пространстве электронов. Средняя скорость электронов из-за их малой массы гораздо выше скорости массивных ионов. Поэтому можно считать последние неподвижными. Столкновения между электронами и ионами считаем абсолютно упругими. При этом обмен энергией между ними не происходит. Ион и электрон считаем имеющими форму шаров. Размер иона намного больше электрона. В таком ударе угол падения  $\theta$  равен углу отражения электрона от иона, как это изображено на рис. 2.1. Компонента скорости в направлении упорядоченного движения после удара равна

$$u_0 = -u \cos 2\theta. \quad (2.3)$$

Если угол падения лежит в интервале от 0 до  $\theta$ , то поток электронов падает на площадку  $S = \pi R^2 \sin^2 \theta$ , где  $R$  – радиус иона. Электроны, для которых угол падения лежит в пределах от  $\theta$  до  $\theta + d\theta$ , проходят через площадку  $dS = 2\pi R^2 \sin \theta \cos \theta d\theta$ . Вероятность такого падения

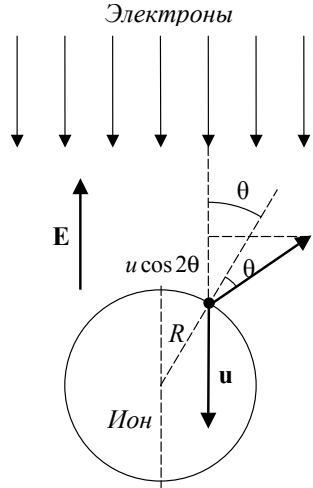


Рис. 2.1. Столкновение электрона с ионом

$$dP = \frac{dS}{\pi R^2} = \sin 2\theta d\theta. \quad (2.4)$$

Найдем среднюю скорость упорядоченного движения электронов после столкновения с ионом.

$$\bar{u}_0 = \int u_0 dP = -u \int_0^{\pi/2} \sin 2\theta \cos 2\theta d\theta = 0. \quad (2.5)$$

Столкновения электронов между собой вследствие их упругости не приведут к изменению этой величины, поскольку передачи энергии ионам не происходит. Таким образом, после столкновения с ионами электроны полностью теряют дрейфовую скорость.

Длина свободного пробега электронов между последовательными столкновениями с ионами принимается одинаковой, равной средней длине свободного пробега  $\bar{l}$ . На электрон за время свободного пробега  $\tau$  действует сила  $\mathbf{F} = -e\mathbf{E}$ , сообщая ему ускорение  $\mathbf{a} = -e\mathbf{E}/m$ . Скорость упорядоченного движения в конце свободного пробега перед столкновением

$$\mathbf{u}' = \mathbf{u}_0 + \mathbf{a}\tau. \quad (2.6)$$

Ее средняя величина с учетом (2.5) равна

$$\mathbf{u} = -\frac{e\tau}{2m} \mathbf{E}. \quad (2.7)$$

С учетом (2.1) получаем

$$\mathbf{j} = \frac{ne^2\tau}{2m} \mathbf{E}. \quad (2.8)$$

Для удельной проводимости имеем выражение

$$\gamma = \frac{ne^2\tau}{2m}. \quad (2.9)$$

Высокая величина теплопроводности металлов, как сказано выше, объясняется возможностью переноса тепловой энергии свободными электронами. Рассмотрим далее металл в отсутствие приложенного к нему электрического поля. *Плотностью теплового пото-*

$ka$  называется количество теплоты, проходящее через единицу площади нормальной к потоку поверхности за единицу времени:

$$q = \frac{\delta Q}{\Delta S \Delta t}. \quad (2.10)$$

В одномерном случае справедлив закон Ж. Фурье, согласно которому тепловой поток пропорционален производной от температуры по координате:

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx}, \quad (2.11)$$

где  $\kappa$  – коэффициент теплопроводности.

Перенос электронами энергии  $W$  вдоль оси  $x$  через некоторую поверхность означает, что электроны, проходящие через нее в одну сторону, несут большее значение этой величины, чем проходящие в обратную сторону. Разность количества этих величин и составляет поток теплоты. Если средняя длина пробега электронов  $\bar{l}$ , то до прохождения через поверхность электроны со времени последнего столкновения прошли в среднем путь  $\bar{l}$ . В положительном направлении оси  $x$  движется в среднем  $1/6$  часть всех электронов, столько же движется и в обратном направлении. Поэтому результирующий поток  $q$  величины  $W$  найдем как разность этих двух потоков:

$$q = \frac{1}{6} n v (W(x - \bar{l}) - W(x + \bar{l})). \quad (2.12)$$

Здесь  $W(x)$  – функциональная зависимость энергии электронов от координаты. Разложим разность в скобках по формуле Тейлора относительно  $\bar{l}$  с оставлением лишь первых производных:

$W(x - \bar{l}) - W(x + \bar{l}) = -2 \frac{dW}{dx} \bar{l}$ , тогда:

$$q = -\frac{1}{3} n v \bar{l} \frac{dW}{dx}. \quad (2.13)$$

Здесь в качестве переносимой величины  $W$  берется кинетическая энергия электрона  $W = c_v m T$ , где  $c_v$  – удельная изохорная теплоемкость электронного газа. Тогда тепловой поток равен

$$q = -\frac{1}{3} n v \bar{l} c_v m \frac{dT}{dx}. \quad (2.14)$$

Сравнивая (2.11) с (2.14), получаем для коэффициента электронной теплопроводности выражение

$$\kappa = \frac{1}{3} n m v c_v \bar{l}. \quad (2.15)$$

В (2.15)  $c_v = \frac{3R}{2M}$ , где  $M$  – молярная масса электронного газа. Кроме того  $\frac{M}{m} = N_A$ ,  $\frac{R}{N_A} = k$ , где  $N_A$  – число Авогадро. Тогда (2.15) принимает вид

$$\kappa = \frac{1}{2} n k v \bar{l} = \frac{1}{2} n k v^2 \tau. \quad (2.16)$$

Опытным путем был установлен закон Г. Видемана – Р. Франца, согласно которому отношение величины теплопроводности металла к его электропроводности при данной температуре является постоянным. Дальнейшее исследование Л. Лоренца показало, что это отношение пропорционально термодинамической температуре. Таким образом, этот закон имеет вид

$$\frac{\kappa}{\gamma} = L T. \quad (2.17)$$

Здесь  $L$  – число Лоренца.

Подставляя (2.9) и (2.16) в (2.17), получаем для числа Лоренца выражение

$$L = 3 \left( \frac{k}{e} \right)^2. \quad (2.18)$$

Эта величина равна  $L = 2,23 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$ . Измеренные в эксперименте значения числа Лоренца при 273 К составляют: для меди –  $2,23 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$ , для алюминия –  $2,20 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$ , для золота –  $2,35 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$ , для серебра –  $2,31 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$ . Как видно, согласие теории Друде с экспериментом хорошее.

Можно уточнить описанную выше классическую теорию проводимости, если учесть распределение времен пробега электронов. Рас-

смотрим группу электронов концентрации  $n$ , начиная с некоторого момента времени,  $t = 0$ . За отрезок времени  $dt$  путем рассеяния число электронов уменьшится на  $dn = -\frac{1}{\tau} n dt$ , где перед  $n$  стоит множитель размерности обратного времени. Решая это простое дифференциальное уравнение, находим, что к моменту  $t$  нерассеявшихся электронов останется

$$n(t) = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (2.19)$$

где  $n_0$  – их начальное количество. Найдем среднее время свободного пробега между двумя последовательными столкновениями электрона.

Для этого вычислим интеграл  $\frac{1}{n_0} \int_0^{\infty} t n(t) dt$ . Используя выражение (2.19), находим, что среднее время свободного пробега равно  $\tau$ , как и было обозначено ранее.

Расстояние, которое проходит электрон вдоль поля (дрейфовое расстояние), равно

$$\mathbf{x} = -\frac{e t^2}{2m} \mathbf{E}. \quad (2.20)$$

Суммарное дрейфовое перемещение  $n_0$  электронов за время свободного пробега равно  $\mathbf{X} = \int_0^{\infty} \mathbf{x} \frac{dn(t)}{dt} dt$ , что с учетом (2.19) и (2.20) да-

ет  $\mathbf{X} = -\frac{e n_0 \tau^2}{m} \mathbf{E}$ . Такой путь прошли бы  $n_0$  электронов, если бы имели одинаковое время свободного пробега и двигались бы с дрейфовой скоростью  $\mathbf{u} = \frac{\mathbf{X}}{n_0 \tau}$ .

Подстановка этого выражения в формулу для плотности тока (2.1) дает:

$$\mathbf{j} = \frac{ne^2 \tau}{m} \mathbf{E}. \quad (2.21)$$

Формула для удельной электропроводности принимает вид

$$\gamma = \frac{ne^2\tau}{m}, \quad (2.22)$$

что в два раза больше, чем (2.9).

Если для длины свободного пробега электронов использовать формулу  $\bar{l} = \nu\tau$ , а также (2.2), то выражение для удельной проводимости принимает вид

$$\gamma = \frac{ne^2\bar{l}}{\sqrt{3mkT}}. \quad (2.23)$$

Подобным образом можно получить уточненное выражение для коэффициента теплопроводности металлов

$$\kappa = nk\nu^2\tau, \quad (2.24)$$

Для числа Лоренца вновь получаем выражение (2.18).

### 2.3. Классическая электронная теория Лоренца

Теорию П. Друде усовершенствовал Г. Лоренц. Он учел распределение Д. Максвелла – Л. Больцмана электронов по скоростям, подобно тому, как это имеет место в газах при тепловом равновесии. Для правильного представления движения электронов в классическом приближении ему пришлось решить кинетическое уравнение Л. Больцмана.

Пусть к металлу приложено электрическое поле. Оно приводит к дрейфу электронов. Первоначальное распределение скоростей имеет максвелловский вид

$$f_0 = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( - \frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT} \right). \quad (2.25)$$

Распределение скоростей  $f$  в поле будет отличаться от (2.25). Скорость изменения функции распределения во времени состоит из двух слагаемых.

$$\frac{df}{dt} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\vec{v}\vec{e}} + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\vec{v}\vec{0}}. \quad (2.26)$$

Здесь первое слагаемое обусловлено влиянием поля на изменение

распределения, оно называется полевым членом. Второе слагаемое отражает роль столкновений в восстановлении начального распределения.

Для первого члена можем записать соотношение

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{вв}} = \left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}}\right) \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}\right) = -\frac{e\mathbf{E}}{m} \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}}\right), \quad (2.27)$$

поскольку производная скорости по времени равна ускорению, а оно равно силе, деленной на массу электрона. Предполагается, что столкновения полностью уничтожают результат ускоряющего действия поля на длине свободного пробега. Лоренц предположил, что второе слагаемое в (2.26) пропорционально отклонению  $f - f_0$ :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{нб}} = \frac{f - f_0}{\tau_r}. \quad (2.28)$$

Время релаксации  $\tau_r$  сложным образом связано с введенным ранее средним временем свободного пробега  $\tau$ . Уравнение (2.26) с учетом (2.27) и (2.28) принимает вид

$$\frac{df}{dt} = -\frac{e\mathbf{E}}{m} \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}}\right) + \frac{f - f_0}{\tau_r}. \quad (2.29)$$

В стационарном состоянии, достигаемом по прошествии достаточно большого времени, левая часть (2.29) обращается в нуль. Тогда

$$f = f_0 + \frac{\tau_r e \mathbf{E}}{m} \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}}\right). \quad (2.30)$$

Предположение Лоренца, полностью оправданное для малых напряженностей поля, состояло в том, что полученное распределение по форме мало отличается от исходного, заметен лишь его сдвиг на величину средней дрейфовой скорости. На рис. 2.2 изображены оба распределения.

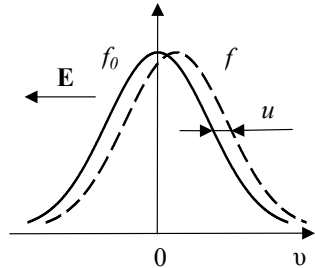


Рис. 2.2. Функции распределения  $f_0$  и  $f$

После интегрирования по этому распределению можно найти дрейфовую скорость электронов и плотность тока. Если напряженность поля направлена параллельно оси  $x$ , то

$$j = -\int e v_x f dv_x dv_y dv_z. \quad (2.31)$$

Подставляем (2.30) в (2.31) и учитываем, что вследствие симметрии первоначального распределения интеграл от первого слагаемого равен нулю.

$$j = -\int v_x \frac{\tau_r e^2 E}{m} \frac{\partial f}{\partial v_x} dv_x dv_y dv_z = \gamma E. \quad (2.32)$$

При решении уравнения Больцмана время релаксации  $\tau_r$  обычно считают зависимым от скорости по степенному закону  $\tau_r = A v^n$ . Показатель степени  $n$  определяется механизмом рассеяния. Для рассеяния электронов на атомных остовах можно воспользоваться представлениями о свободном пробеге электронов и результатом предыдущего рассмотрения Друде.

$$\tau_r = \frac{\bar{l}}{v}. \quad (2.33)$$

Подставляя эту формулу в (2.32), получаем удельную электропроводность в интегральном виде.

$$\gamma = -\int \frac{\bar{l} e^2 v_x}{m v} \frac{\partial f}{\partial v_x} dv_x dv_y dv_z. \quad (2.34)$$

Этот интеграл можно преобразовать в интеграл по переменной  $v$ , если учесть, что после усреднения по всем электронам  $v_x^2 = v^2/3$  и перейти в сферическую систему координат, в которой интегрирование сведется лишь по  $v$ . Тогда получим

$$\gamma = \frac{4\pi e^2}{3m} \int_0^\infty \bar{l} v^2 \left( -\frac{\partial f_0}{\partial v} \right) dv. \quad (2.35)$$

Вычисление интеграла приводит к результату

$$\gamma = \frac{4ne^2\bar{l}}{3\sqrt{2\pi mkT}}. \quad (2.36)$$

Это выражение для удельной электропроводности имеет ту же форму, что и (2.23) за исключением множителя. Вычисление числа Лоренца таким методом приводит к значению

$$L = 2\left(\frac{k}{e}\right)^2. \quad (2.37)$$

Вычисления по этой формуле приводят к худшему согласию теории с экспериментом. Теория Лоренца, учитывающая распределение молекул по скоростям, оказалась менее точной, чем теория Друде. Не следует придавать этому большого значения, поскольку все теории, основанные на классическом подходе, не могут правильно описать явление проводимости металлов. Классическая электронная теория металлов достаточно проста. Она качественно правильно описывает многие явления в металле. Однако количественные результаты далеки от экспериментальных значений величин. Например, расчеты длины свободного пробега электронов между последовательными столкновениями приводят к неправдоподобной величине в сотни межатомных расстояний. При получении электронной теплопроводности использовалась теплоемкость электронного газа, основанная на классическом законе о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Получающееся значение теплоемкости значительно превосходит экспериментальные величины электронной теплоемкости. Электропроводность в классических моделях обратно пропорциональна корню из температуры, хотя эксперимент дает зависимость, обратную первой степени температуры. Подход, исключаящий такие несоответствия, основан на квантовомеханическом рассмотрении электропроводности в металлах.

## 2.4. Невырожденные и вырожденные системы

Микрочастицы, в зависимости от значения их спинового числа, делятся на два класса. Частицы с целым его значением 0, 1, 2 ... называются бозонами, с полуцелым 1/2, 3/2... называются фермионами. Для последних имеет место принцип запрета Паули: в одном квантовом состоянии не может находиться более одной частицы. Статистические свойства систем из очень большого числа частиц определяют

ся их классом, т. е. принадлежностью их к бозонам или фермионам. Для проявления специфики частиц необходимо, чтобы они имели возможность встречаться в одном или близких квантовых состояниях. Если  $N$  – полное число частиц системы, а  $G$  – количество возможных состояний, то частота такого рода встреч определится отношением этих величин.

Если  $N/G \ll 1$ , т. е. на каждую частицу в среднем приходится большое число состояний, то такого рода встречи происходят редко. Тогда не имеет особенного значения, к какому классу принадлежат частицы. Такая система частиц называется невырожденной. Статистические свойства ее описываются классической функцией распределения Максвелла-Больцмана

$$f = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (2.38)$$

Действительно, в классической механике величины и состояния изменяются непрерывно и можно сказать, что их количество бесконечно, в то время как число частиц ограничено.

Если количество состояний сравнимо с количеством частиц, т. е.  $N \sim G$ , то статистические свойства системы описываются квантовыми функциями распределения Ш. Бозе – А. Эйнштейна для бозонов

$$f = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) - 1} \quad (2.39)$$

или Э. Ферми – П. Дирака для фермионов

$$f = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1}. \quad (2.40)$$

В этих выражениях  $f$  – среднее число частиц в состоянии с энергией  $E$ ,  $\mu$  – химический потенциал системы. Величину  $f$  можно также трактовать как вероятность пребывания системы в соответствующем состоянии.

В квантовой механике величины, описывающие состояния частиц, могут иметь дискретный характер. В этом случае количество со-

стояний счетно и может сравниваться с количеством частиц. Такие системы называются вырожденными. В металлах носителями зарядов являются электроны. Они имеют спиновое число  $1/2$  и описываются функцией Ферми – Дирака (2.40).

## 2.5. Квантовая теория свободных электронов

Электроны в кристаллической решетке металла двигаются в периодическом поле положительных ионов. Для нахождения их энергии необходимо учитывать это поле. Получить точное решение не удастся ввиду сложности задачи. Поэтому существенное значение имеют различные методы приближенного рассмотрения. Наиболее простым приближением является пренебрежение периодическим потенциалом ионов. Электроны считаются свободными в пределах макроскопического образца. Уравнение Э. Шрёдингера для свободного электрона в металлическом кристалле, если считать потенциальную энергию электрона равной нулю, имеет вид

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = E\psi, \quad (2.41)$$

где  $\hat{H}$  – оператор У. Гамильтона, равный оператору кинетической энергии,  $\hbar$  – постоянная М. Планка,  $\psi$  – волновая функция электрона,  $E$  – его энергия. Решением уравнения (2.41) являются волновые функции электронов в виде плоских волн:

$$\psi = C \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}). \quad (2.42)$$

Энергия электрона имеет значения:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2). \quad (2.43)$$

В этих формулах  $\mathbf{p}$  – импульс электрона;  $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$  – волновой вектор;  $k_x, k_y, k_z$  – его проекции на оси координат;  $C$  – нормировочная постоянная. Задавая определенное значение энергии  $E$ , можно увидеть из (2.43), что поверхностями постоянной энергии в  $k$ -пространстве являются сферы с центром в точке  $k = 0$ .

Граничные условия в различных приложениях физики твердого тела обычно принимают такими, чтобы волновая функция была оди-

наковой на противоположных гранях металлического образца, взятого в форме куба с ребром  $L$ . К такому условию приходят, рассматривая поведение одномерного кристалла – линейной цепочки из одинаковых атомов, одинаково удаленных друг от друга. Конечная длина цепочки приводит к отсутствию трансляционной симметрии. Состояния системы вблизи ее концов не такие, как в ее середине. Этого недостатка лишена бесконечно протяженная цепочка. Но она является абстракцией. Поэтому удобно рассматривать конечную цепочку, свернутую в кольцо. Тогда последний атом в ней является ближайшим соседом первого. Если двигаться по кольцу, то все атомы образуют бесконечную периодическую структуру. В таких условиях состояние первого атома эквивалентно состоянию  $N+1$  атома, т. е. их волновые функции равны. Переносим эти рассуждения на трехмерный периодический кристалл, для волновой функции запишем соотношение периодичности в виде

$$\psi(x, y, z) = \psi(x+L, y, z) = \psi(x, y+L, z) = \psi(x, y, z+L). \quad (2.44)$$

Такие граничные условия носят название циклических или условий М. Борна – Т. Кармана. Подставив в (2.44) функцию (2.42) и учтя, что экспоненциальная функция имеет период, равный  $2\pi$ , получим спектр возможных значений проекций волнового вектора на каждую из осей  $k_x, k_y, k_z$ . Значения волновых векторов и их проекций являются дискретными величинами.

$$k_i = \frac{2\pi n_i}{L}, \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.45)$$

Каждому значению  $\mathbf{k}$  в пространстве волновых векторов соответствует точка. Такие точки периодически заполняют все пространство. Расстояние между проекциями соседних точек на какую-либо ось равно  $\Delta k = 2\pi/L$ , значит, на каждую такую точку в этом пространстве приходится объем  $V_k = (2\pi/L)^3 = 8\pi^3/V$ , где  $V = L^3$  – объем кристалла. Условия Борна – Кармана позволяют рассматривать волновые функции

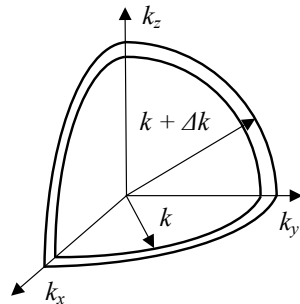


Рис. 2.3. Сферический слой в первом октанте

электронов, как бегущие волны. Если рассматривать волновые функции в трехмерном потенциальном ящике с нулевыми значениями на его границах, подобно равновесному тепловому излучению в полости, получим систему стоячих волн, что не согласуется с представлениями о движущихся электронах.

Найдем число состояний в интервале значений модуля волнового вектора от  $k$  до  $k+dk$ . Для этого выделим в  $k$ -пространстве шаровой слой толщины  $dk$ , ограниченный двумя сферами соответствующих радиусов. Найдем его объем  $4\pi k^2 dk$ , а затем поделим на объем одного состояния  $V_k$ . На рис. 2.3 изображено сечение такого слоя первым октантом. Для числа состояний получаем выражение:

$$dZ = 2 \frac{4\pi k^2 dk}{V_k} = \frac{k^2 V dk}{\pi^2}. \quad (2.46)$$

Здесь учтено, что в одном состоянии могут находиться два электрона с противоположными проекциями спина. Это отражено в (2.46) множителем 2. Плотностью состояний  $g(k)$  называется число состояний, приходящееся на единичный интервал  $k$  в единице объема кристалла. Из (2.46) получаем

$$g(k)dk = \frac{k^2 dk}{\pi^2}. \quad (2.47)$$

Выразив из (2.43)  $k$  и  $dk$ , а затем подставив их в (2.47), получим плотность состояний в зависимости от энергии электронов

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}. \quad (2.48)$$

Вероятность заполнения электронами уровней энергии дается функцией Ферми – Дирака (2.40):

$$f(E) = \left( 1 + \exp\left( \frac{E - E_F}{kT} \right) \right)^{-1}, \quad (2.49)$$

где вместо  $\mu$  записано обозначение энергии Ферми  $E_F$ . Это есть химический потенциал электронов в металле. В системе с малой плотностью электронов эта величина отрицательна. Такая ситуация может встречаться в полупроводниках. В металлах концентрация электро-

нов чрезвычайно велика и по порядку величины равна концентрации атомов, т. е.  $10^{28} \text{ м}^{-3}$ . В этом случае энергия Ферми является положительной величиной. Концентрацию электронов  $n$  можно найти, зная функции  $g(E)$  и  $f(E)$ .

$$n = \int_0^{\infty} f(E)g(E)dE = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{E^{1/2} dE}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}. \quad (2.50)$$

Под интегралом стоит произведение числа состояний для электронов на вероятность их заполнения.

Если мы будем заполнять систему электронами при  $T = 0$ , то первые электроны займут состояния с энергией вблизи нулевого значения, другие – со все большей, вплоть до  $E_F$ . Такой порядок диктуется принципом запрета В. Паули, согласно которому два электрона не могут находиться в одном квантовом состоянии с учетом спина. Поскольку концентрация электронов одинакова при любой температуре, ее легче найти при  $T = 0$ .

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{E_F} E^{1/2} dE = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2mE_{F0}}{\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (2.51)$$

Уровень энергии, равный энергии Ферми, отделяет при нулевой температуре заполненные состояния от свободных. Энергия Ферми при нулевой температуре определяется из (2.51).

$$E_{F0} = (3\pi^2 n)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m}. \quad (2.52)$$

По порядку величины энергия Ферми в металлах  $E_F$  равна нескольким электрон-вольтам. Значения энергии Ферми и концентрации электронов в некоторых металлах приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Энергия Ферми и концентрация электронов в некоторых металлах

Металл	Na	Cu	Ag	Zn	Al	Pb	Sn
$E_F$ , эВ	3,23	7,0	5,48	9,39	11,63	9,37	10,03
$n \cdot 10^{-28}$	2,65	8,45	5,85	13,1	18,06	13,2	14,5

Функции  $f(E)$ ,  $g(E)$  и произведение  $f(E)g(E)$  для температур  $T=0$  и  $T \neq 0$  представлены на рис. 2.4. При нулевой температуре распределение Ферми имеет вид ступеньки. Подставив в (2.49) вместо энергии  $E$  значение  $E_F$ , получим, что уровень Ферми заполняется с вероятностью 0,5. При ненулевой температуре резкая ступенька переходит в плавный переход от 1 к 0. Такая область перехода имеет протяженность по энергии порядка  $kT$ .

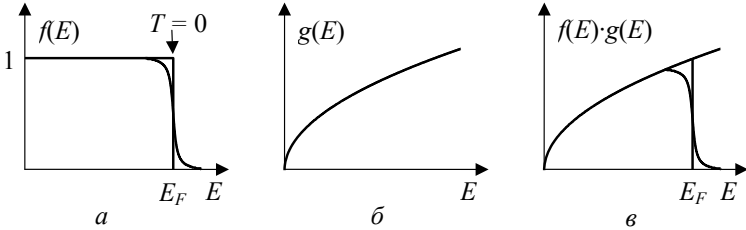


Рис. 2.4. Распределение Ферми-Дирака (а), плотность состояний (б) и их произведение (в)

Интеграл в (2.50) принадлежит к семейству интегралов Ферми – Дирака  $F_j(y_0) = \int_0^{\infty} \frac{y^j dy}{1 + \exp(y - y_0)}$ . В металлах при обычных температурах  $E_F \gg kT$ , поэтому  $F_j(y_0)$  можно выразить асимптотически для больших значений  $y_0$ :

$$F_j(y_0) \approx \frac{y_0^{j+1}}{(j+1)} \left[ 1 + \frac{\pi^2 j(j+1)}{6y_0^2} + \dots \right]. \quad (2.53)$$

В (2.53) опущены слагаемые более высокого порядка малости по  $y_0^{-2}$ . При целом  $j$  ряд имеет конечное число слагаемых, а при нецелом  $j$  он бесконечен.

Чтобы найти температурную зависимость энергии Ферми, приравняем выражения (2.50) и (2.51):

$$\frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{E^{1/2} dE}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2mE_{F0}}{\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (2.54)$$

Интеграл в этой формуле запишем согласно (2.53)

$$\int_0^{\infty} \frac{E^{1/2} dE}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} = (kT)^{3/2} F_{1/2}\left(\frac{E_F}{kT}\right) = \frac{2}{3} (E_F)^{3/2} \left(1 + \frac{1}{8} \left(\frac{\pi kT}{E_{F0}}\right)^2\right). \quad (2.55)$$

В знаменателе последней скобки энергия Ферми записана при нулевой температуре, поскольку последняя дробь весьма мала по величине в сравнении с единицей в записанной там сумме. Подставляем (2.55) в (2.54):

$$E_F = E_{F0} \left(1 + \frac{1}{8} \left(\frac{\pi kT}{E_{F0}}\right)^2\right)^{-2/3}. \quad (2.56)$$

Используя далее разложение степени по формуле Б. Тейлора и оставляя только первые два слагаемых, получим окончательно:

$$E_F(T) = E_{F0} \left[1 - \frac{(\pi kT)^2}{12 E_{F0}^2}\right]. \quad (2.57)$$

Изменение энергии Ферми с температурой очень мало. При повышении температуры энергия Ферми слегка уменьшается. Вероятность заполнения электроном энергии Ферми при любой температуре равна 0,5. Область размытия вблизи энергии Ферми на рис. 2.4а при обычных температурах весьма мала и составляет доли процента от  $E_F$ . При очень высоких температурах, порядка  $10^5$  К область становится настолько широкой, что функция распределения системы описывается экспонентой, известной в классической кинетической теории газов как функция Максвелла-Больцмана. Условием применения этой функции вместо функции Ферми – Дирака является следующее соотношение:  $kT \approx E_F$ . При обычных значениях энергии Ферми, приводимых в табл. 2.1, соответствующие температуры составляют сотни тысяч Кельвин. При таких температурах любой металл находится в состоянии плазмы.

## 2.6. Квантовая теория проводимости

Квантовая теория проводимости металлов была создана А. Зоммерфельдом. Он принял плотность состояний в виде (2.48), а распре-

деление электронов в виде (2.49). Он также использовал решение кинетического уравнения Больцмана (2.26) и полученное из него выражение для электропроводимости

$$\gamma = -\frac{4\pi e^2}{3m} \int_0^\infty \bar{v}^2 \left( \frac{\partial f_0}{\partial v} \right) dv = -\frac{8\pi e^2}{3m^2} \int_0^\infty \bar{v} E \left( \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE. \quad (2.58)$$

Но функция Ферми – Дирака (2.49) записана теперь в зависимости от скорости, а не от энергии. Это приводит к другому нормировочному множителю:

$$f_0 = 2 \left( \frac{m}{2\pi\hbar} \right)^3 \frac{1}{\exp\left(\frac{mv^2 - 2E_F}{2kT}\right) + 1} = 2 \left( \frac{m}{2\pi\hbar} \right)^3 f(E), \quad (2.59)$$

где справа в конце записана функция Ферми-Дирака в обычном виде (2.49).

Подставим (2.59) в (2.58):

$$\gamma = -\frac{2e^2 m}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \bar{v} E \left( \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE = -\frac{ne^2}{m\nu_F} \int_0^\infty \bar{v} \frac{E}{E_F} \left( \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE. \quad (2.60)$$

Здесь использованы формулы (2.52) и (2.43), а  $\nu_F$  – скорость электронов с энергией Ферми (фермиевских электронов). Функция  $\frac{\partial f_0}{\partial E}$  при обычных температурах очень острая, поскольку функция (2.49) очень круто изменяется от 1 до 0 в интервале порядка  $kT$ , т. е. нескольких тысячных эВ вблизи энергии Ферми. Ее вид изображен на рис. 2.5. Такая функция подобна  $\delta$ -функции Дирака, известной из квантовой механики, как условие нормировки волновых функций непрерывного спектра. Как известно, эта функция обладает свойством

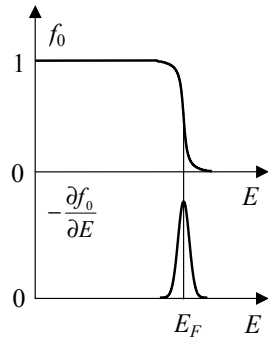


Рис. 2.5. Распределение Ферми – Дирака и его производная

$$\int \Phi(x)\delta(x-x_0)dx = \Phi(x_0), \quad (2.61)$$

где  $\Phi(x)$  – произвольная функция, а интегрирование ведется по любому интервалу, содержащему  $x_0$ . Тогда

$$-\int_0^{\infty} \bar{l} \frac{E}{E_F} \left( \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE = \bar{l}(E_F) = \bar{l}_F. \quad (2.62)$$

Справа в (2.62) записана длина свободного пробега электронов, имеющих энергию, равную энергии Ферми. С учетом (2.62) можно выражение (2.60) записать теперь в виде

$$\gamma = \frac{ne^2 \bar{l}_F}{m\nu_F}. \quad (2.63)$$

Воспользовавшись выражением (2.52), энергию Ферми можно записать как  $E_{F0} = \frac{m\nu_F^2}{2} = (3\pi^2 n)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m}$ , откуда  $m\nu_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \hbar$ . Тогда (2.63) принимает вид

$$\gamma = \frac{e^2 n^{2/3} \bar{l}_F}{(3\pi^2)^{1/3} \hbar}. \quad (2.64)$$

Если длину свободного пробега связать со временем этого пробега выражением (2.33), то формула для удельной электропроводности формально совпадет с (2.22). Разница лишь в том, что в квантовой формуле стоит время свободного пробега фермиевских электронов:

$$\gamma = \frac{ne^2 \tau_F}{m}. \quad (2.65)$$

В электрической проводимости принимают участие лишь фермиевские электроны, т. е. электроны, находящиеся вблизи уровня Ферми. Основная масса электронов в проводимости не участвует. Это связано с тем, что появление направленного дрейфа связано с увеличением энергии электронов. Для этого они должны слегка изменить свою энергию. Но по принципу Паули все ближайшие энергетические состояния заняты. Энергетические состояния могут изменять только электроны вблизи уровня Ферми, где вследствие теплового воз-

буждения имеются свободные состояния. Только они и принимают участие в проводимости электрического тока.

Проекция распределения по скоростям электронов на выделенное направление, например,  $v_x$  в отсутствие поля показана на рис. 2.6 сплошной линией. Под действием поля происходит рассеяние фермиевских электронов на большие углы, что приводит к увеличению быстрых электронов, движущихся против поля, по сравнению с электронами, движущимися вдоль поля. Такой переборс электронов показан на рисунке двойной стрелкой. Из данного рисунка, как и из рис. 2.2, видно, что это эквивалентно смещению квантового распределения электронов на величину дрейфовой скорости. Результирующее распределение показано пунктиром. Кажется, что все электроны приобрели такую добавочную скорость, хотя на самом деле электроны на нижних уровнях своего состояния не изменили. Плотность тока как прежде определяется выражением  $\mathbf{j} = -enu_F$ .

Полную энергию электронов в металле можно найти, умножив энергию одного электрона на плотность состояний (2.48) и на вероятность их заполнения (2.49). Далее, проинтегрировав по всем значениям энергии, получим полную энергию электронов:

$$U = \int_0^{\infty} E g(E) f(E) dE = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{E^{3/2}}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} dE. \quad (2.66)$$

Используя (2.53) и (2.56), получаем

$$\begin{aligned} & \int_0^{\infty} \frac{E^{3/2} dE}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \approx \frac{2E_F^{5/2}}{5} \left[ 1 + \frac{5}{8} \left( \frac{\pi kT}{E_F} \right)^2 \right] \approx \\ & \approx \frac{2E_{F0}^{5/2}}{5} \left[ 1 - \frac{5}{24} \left( \frac{\pi kT}{E_{F0}} \right)^2 \right] \left[ 1 + \frac{5}{8} \left( \frac{\pi kT}{E_{F0}} \right)^2 \right] \approx \frac{2E_{F0}^{5/2}}{5} \left[ 1 + \frac{5}{12} \left( \frac{\pi kT}{E_{F0}} \right)^2 \right], \quad (2.67) \end{aligned}$$

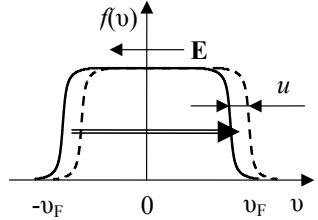


Рис. 2.6. Смещение распределения электронов

что дает:

$$U = \frac{1}{5\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_{F0}^{5/2} \left[ 1 + \frac{5(\pi kT)^2}{12E_{F0}^2} \right]. \quad (2.68)$$

Взяв в (2.68) производную по температуре, получаем выражение для теплоемкости электронного газа:

$$C_e = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{1}{5\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_{F0}^{5/2} \frac{5\pi^2 k^2 T}{6E_{F0}^2} = \frac{\pi^2 k^2 n T}{2E_{F0}}. \quad (2.69)$$

Она оказывается линейной функцией температуры, что и имеет место в эксперименте. Таким образом, тепловую энергию способны воспринимать только электроны вблизи энергии Ферми. Остальные этого делать не могут, поскольку если бы они поглощали энергию, то они должны были бы переходить на более высокие энергетические уровни. Для электронов вдали от энергии Ферми этого сделать нельзя, поскольку ближайшие уровни энергии заняты, и такие переходы запрещены принципом Паули.

Используя выражение (2.15) и обозначив через  $nmc_V = C_e$  электронную теплоемкость единицы объема, получим для электронной теплопроводности выражение

$$\kappa = \frac{1}{3} v_F \bar{l} C_e = \frac{\pi^2 k^2 n \bar{l} T}{3m v_F} = \frac{\pi^2 k^2 n \tau_F T}{3m}. \quad (2.70)$$

Разделив это выражение на (2.65), получим закон Видемана-Франца – Лоренца  $\frac{\kappa}{\gamma} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k}{e} \right)^2 T$ . Это дает очень хорошо совпадающее с экспериментом значение числа Лоренца

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k}{e} \right)^2. \quad (2.71)$$

## 2.7. Температурная зависимость удельного сопротивления металлов

Из выражения (2.64) видно, что зависимость удельной проводимости или сопротивления от температуры может быть обусловлена только соответствующей зависимостью длины свободного пробега  $\bar{l}_F$ .

Электрическое сопротивление току обусловлено различного рода процессами рассеяния электронов на дефектах. Идеальный металлический кристалл не рассеивает электронов по той причине, что он не содержит дефектов. На основе корпускулярно-волнового дуализма можно считать электроны в кристалле волнами. Длина таких волн составляет  $3 - 7 \text{ \AA}$ . Таким образом, движение электронов в металле представляет собой распространение волн в периодической структуре. Квантовая механика приводит к результату, заключающемуся в том, что в такой системе рассеяния не происходит. Это означает, что сопротивление должно обратиться в нуль. Однако, в реальности это не так.

В случае чистых металлов, не содержащих примеси и структурных дефектов, рассеяние электронов происходит только на динамических дефектах кристаллической решетки. Ими являются тепловые колебания атомов, центры которых расположены в узлах решетки. Под действием температуры эти атомы совершают колебания, отклоняясь от своих положений равновесия, подобно маятникам. При этом максимальная упругая энергия достигается при максимальных отклонениях  $\Delta a$  и равна средней тепловой энергии колебаний, приходящейся на одну степень свободы.

$$\frac{1}{2} K_0 (\Delta a)^2 = kT. \quad (2.72)$$

Здесь  $K_0$  – постоянная, характеризующая упругую связь атома в решетке.

Пусть поток электронов поперечного сечения  $S_0$  попадает нормально на плоскую поверхность. Считаем, что колеблющийся атом аналогичен рассеивающему центру с площадью, равной площади круга радиуса  $\Delta a$ . Тогда вероятность испытать рассеяние одному электрону в рассматриваемой ситуации равна

$$F_0 = \frac{\pi(\Delta a)^2}{S_0}. \quad (2.73)$$

Продвижение на глубину  $L_0$  увеличивает вероятность рассеяния пропорционально числу атомов в рассматриваемом объеме:

$$F_L = F_0 N S_0 L_0, \quad (2.74)$$

где  $N$  – число атомов в единице объема. Далее учтем, что средняя длина свободного пробега электронов  $\bar{l}$  обратно пропорциональна вероятности их рассеяния на единице длины пробега.

$$\bar{l}_F = F_1^{-1} = \frac{1}{F_0 S_0 N}. \quad (2.75)$$

Отсюда с учетом (2.72) и (2.73) получаем

$$\bar{l}_F = \frac{K_0}{2\pi N k T}. \quad (2.76)$$

Такая формула для средней длины пробега электронов приводит к зависимости удельного электрического сопротивления металлов от температуры, если учесть (2.64)

$$\rho_0 = \frac{1}{\gamma} = \frac{(3\pi^2)^{1/3} h N k}{e^2 n^{2/3} K_0} T. \quad (2.77)$$

Из (2.77) видно, что удельное сопротивление растет прямо пропорционально температуре. Это происходит в достаточно широком интервале температур, примерно от  $2\Theta_D/3$  почти до температуры плавления.

Здесь  $\Theta_D = \hbar\omega_{\max}/k$  – температура Дебая,  $\omega_{\max}$  – максимальная частота колебаний атомов в решетке. При температурах, не сильно далеких от комнатных, используется формула  $\rho(t) = \rho_0(1 + \alpha_p t)$ , где  $\rho_0$  – удельное сопротивление при  $t=0^\circ\text{C}$ , а  $\alpha_p$  – температурный коэффициент удельного сопротивления. В области низких температур  $T \ll \Theta_D$  изменение удельного сопротивления с температурой носит степенной характер  $\rho \sim T^5$ . Эта зависимость известна как соотношение Ф. Блоха – Э. Грюнрайзена. На рис. 2.7 схематически представлена полная зависимость  $\rho$  от  $T$ . Участок I

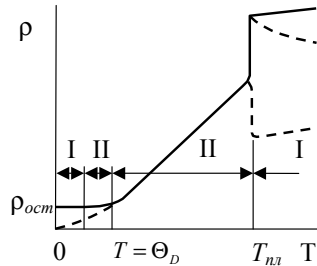


Рис. 2.7. Температурная зависимость удельного сопротивления металлов

Участок II

соответствует остаточному сопротивлению, обусловленному наличию структурных дефектов кристалла и примесей. Участок II имеет степенную зависимость от температуры. III – линейный участок. Сопротивление жидкого металла представлено участком IV. Здесь оно увеличивается, уменьшается, резко возрастает или падает. Как правило, если объем металла при плавлении увеличивается, то удельное сопротивление скачкообразно возрастает. Это можно объяснить увеличением свободного объема жидкого состояния, поэтому амплитуда колебаний атомов возрастает, что увеличивает эффективную площадь сечения рассеивающих центров. Если объем при плавлении уменьшается, то удельное сопротивление снижается.

Реальный металлический образец всегда содержит примеси, введенные в него специально (легирующие элементы) или просто имеющиеся в нем из-за недостаточной очистки. Самые чистые современные материалы имеют степень чистоты 99,99999% (семь девяток). Рассеяние на этих примесях приводит к существованию еще одного вклада в удельное сопротивление. Он не зависит от температуры и существует также при нуле температуры, поэтому его называют остаточным  $\rho_{i\dot{m}\dot{o}}$ . Полное удельное сопротивление можно представить в виде суммы

$$\rho = \rho_{i\dot{m}\dot{o}} + \rho_{\dot{o}}. \quad (2.78)$$

Это соотношение называют правилом О. Маттиссена.

Кроме примесных дефектов влияние на сопротивление оказывают и собственные структурные дефекты, такие как вакансии, межузельные атомы, дислокации, границы зерен и блоков и т. д. Их концентрация не остается всегда постоянной, а зависит от многих факторов, таких, например, как температура, степень поврежденности решетки в результате пластической деформации, воздействие внешнего облучения.

## **2.8. Температурная зависимость удельного сопротивления сплавов**

Рассмотрим этот вопрос для сплавов, имеющих структуру неупорядоченных твердых растворов. Как и в случае металлов, здесь выполняется правило (2.78). Однако первое слагаемое в сплавах может по величине на порядок и более превышать второе. Для бинарных систем его можно представить в виде закона Л. Нордгейма

$$\rho_{\text{ин}} = Cx_A x_B = Cx_B(1 - x_B), \quad (2.79)$$

где  $C$  – константа,  $x_A, x_B$  – атомные доли компонентов. Зависимость удельного сопротивления от температуры имеет вид перевернутой параболы. Закон Нордгейма хорошо описывает двойные системы с неограниченной растворимостью в твердом состоянии, таких как Au – Ag, Cu – Au, W – Mo и др. У систем, в которые входят переходные металлы, положение максимума не соответствует середине, а само сопротивление отличается от простого закона (2.79). Это отчасти связано с уменьшением количества валентных электронов вследствие застраивания ими незавершенных  $d$ -оболочек.

Температурная зависимость  $\rho$  характеризуется температурным коэффициентом удельного сопротивления (ТКр). Для металла он определяется как

$$\alpha_\rho = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}. \quad (2.80)$$

В области линейной зависимости удельного сопротивления от температуры справедлива формула

$$\rho = \rho_0(1 + \alpha_\rho(T - T_0)). \quad (2.81)$$

ТКр сплава всегда меньше, чем таковой у металла. В самом деле, используя (2.78), можем записать:

$$\alpha_\rho^{\text{ин}} = \frac{1}{\rho_{\text{ин}}} \frac{d\rho_{\text{ин}}}{dT} = \frac{1}{\rho_{\text{ин}} + \rho_0} \frac{d\rho_T}{dT}. \quad (2.82)$$

Сравнивая с (2.80), видим, что перед производной стоит дробь, знаменатель которой на порядок и более превышает соответствующий знаменатель для металлов.

В некоторых сплавах с увеличением температуры одновременно происходит уменьшение длины пробега и увеличение концентрации носителей. Эти два фактора оказывают противоположные воздействия. В результате ТКр таких сплавов может оказаться равным нулю или даже стать отрицательным. Из сплавов с близкими к нулю ТКр изготавливают термостабильные резисторы. Для этого применяют, например, такие системы, как Cu – Ni, Ni – Cr – Fe и др.

Изменение остаточного удельного сопротивления одновалентных металлов на 1 атомный процент примеси подчиняется правилу Линде:

$$\Delta p_{\text{н\ddot{o}}} = a + b(\Delta Z)^2, \quad (2.83)$$

где  $a$  и  $b$  – константы, различные для разных металлов, а  $\Delta Z$  – разность валентностей основного металла и примеси.

## 2.9. Контактная разность потенциалов

В самом конце XVIII века А. Вольта установил порядок размещения металлов, в котором при их контакте каждый металл имеет больший потенциал по отношению к любому, расположенному правее. Этот ряд имеет вид: Al, Zn, Sn, Pb, Sb, Bi, Hg, Fe, Cu, Ag, Au, Pt, Pd. Он показал, что разность потенциалов между любыми двумя металлами не зависит от того, соединены ли они непосредственно или между ними имеются также и другие металлы. Это положение называют законом последовательных контактов Вольты. Если цепочку, составленную из разнородных металлов, замкнуть в кольцо так, что последний из них соединится с первым, то суммарная разность потенциалов при полном обходе кольца равняется нулю. Этого и следовало ожидать с учетом закона сохранения энергии. В противном случае возник бы электрический ток с выделением джоулева тепла и т. – д. Здесь речь идет об изотермической системе.

Рассмотрим подробнее контакт двух разнородных металлов. На рис. 2.8,*а* сверху в виде прямоугольников изображены два металлических образца, разделенных достаточно большим расстоянием.

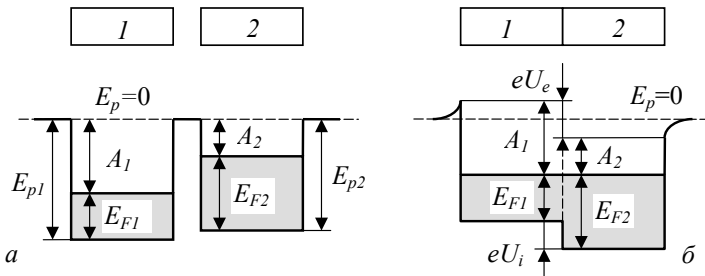


Рис. 2.8. Энергетическая диаграмма двух металлов 1 и 2: *а* – до соприкосновения, *б* – после приведения их в контакт.

Ниже под каждым из них приведена энергетическая диаграмма состояний электронов. За нуль отсчета энергии  $E_p=0$  принят уровень вакуума вдалеке от поверхности металлического образца, что обозначено пунктирной линией. Минимальная энергия электрона в металле имеет потенциальный характер и соответствует дну потенциальной ямы глубиной  $E_{p1}$  или  $E_{p2}$ . Заполнение электронами состояний от минимального уровня происходит с учетом принципа Паули по мере увеличения их кинетической энергии. При нуле температуры максимальная кинетическая энергия, измеренная от дна, равна  $E_{F1}$  или  $E_{F2}$ . Уровень Ферми отделяет полностью заполненные состояния от полностью свободных. Этот уровень лежит ниже нулевой энергии электронов на величину  $A_1$  или  $A_2$ , называемую термодинамической работой выхода электронов из металла. Сумму  $E_p = E_F + A$  иногда называют истинной работой выхода электрона из металла или электронным сродством.

После приведения образцов в тесный контакт оказывается, что уровень Ферми в металлах имеет различную энергию. Поскольку энергия Ферми выражается через концентрацию электронов (2.52), то это означает, что концентрация электронов в образце 2 больше, чем в 1. Часть электронов, расположенных вблизи уровня Ферми во втором образце, диффузионным путем переходит на свободные уровни, расположенные выше уровня Ферми первого металла. Обратный переход электронов из первого образца во второй не происходит потому, что вблизи уровня Ферми первого металла во втором образце свободных уровней нет, они все заполнены электронами второго образца. Вместе с переходом электронов происходит перенос заряда. Первый образец заряжается отрицательно, второй – положительно. Система эквипотенциальных поверхностей вокруг контактирующих образцов показана на рис. 2.9. Энергия всех электронов в первом образце повышается на некоторую величину, равную произведению отрицательного заряда электрона на отрицательный потенциал образца, т. е. на положительную величину.

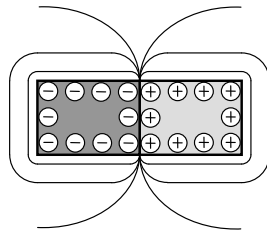


Рис. 2.9. Эквипотенциальные поверхности вокруг контактирующих металлов

Аналогичная картина наблюдается и во втором образце. Энергия его электронов уменьшается. Вместе с тем, вблизи контактной поверхности возникает электрическое поле, направленное от второго к первому образцу. Наличие такого поля несколько уменьшает диффузионный поток электронов. Наконец, устанавливается равновесная ситуация, когда диффузионный поток становится равным нулю, а уровень Ферми обоих металлов выравнивается. Это состояние показано на рис. 2.8б.

Из рис. 2.8б видно, что в результате взаимного смещения по энергии левой и правой частей энергетической диаграммы возникают разности потенциалов и энергий электронов. Две точки внутри образцов вблизи контактирующей поверхности имеют разность потенциалов  $U_i$  и соответствующую разность энергий  $eU_i$ . Она определяется различным положением дна в левом и правом образце. Величина  $U_i$  называется внутренней контактной разностью потенциалов. Возьмем две точки вблизи внешней поверхности каждого образца, таких, что они отстоят от нее на расстояние порядка нескольких межатомных расстояний решеток металла и находятся снаружи, т. е. в вакууме. Как видно из рис. 2.8б, их энергии различаются на величину  $eU_e$ . Величина  $U_e$ , равная разности потенциалов таким образом выбранных точек, называется внешней разностью потенциалов. Как видно из рис. 2.8б, обе введенные величины могут быть выражены через энергии Ферми и термодинамические работы выхода контактирующих металлов.

$$U_i = \varphi_{i2} - \varphi_{i1} = \frac{1}{e}(E_{F2} - E_{F1}), \quad (2.84)$$

$$U_e = \varphi_{e2} - \varphi_{e1} = \frac{1}{e}(A_2 - A_1). \quad (2.85)$$

Заряды на каждом из образцов сосредоточены в тонком приповерхностном слое толщины порядка 0,05 нм. Общая величина заряда, перетекающего из одного металла в другой, невелика, так что изменение концентрации электронов в каждом из них также незначительно. Поэтому величина энергии Ферми, измеренная так, как показано на рисунке 2.8, практически не изменяется. Если температура контактирующих образцов не равна нулю, но одинакова во всех их точках, то механизм происходящих процессов остается тем же.

В классической электронной теории равновесие электронного газа, находящегося по обе стороны контактной поверхности описывается распределением Больцмана

$$n_1 = n_2 \exp\left(-\frac{eU_i}{kT}\right). \quad (2.86)$$

Здесь  $n_1$  и  $n_2$  – концентрации электронов в образцах 1 и 2. Отсюда получаем:

$$U_i = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_2}{n_1}. \quad (2.87)$$

Формулой (2.87) можно пользоваться для качественных оценок. Более точная квантовая теория излагается ниже.

## 2.10. Термоэлектрические явления

Под термоэлектрическими явлениями понимают все явления возникновения электродвижущей силы при неоднородном распределении температуры в цепи, состоящей из одного или нескольких различных проводников или полупроводников. Среди этих явлений рассмотрим явления Т. Зеебека, Ж. Пельтье и У. Томсона.

**1. Эффект Зеебека.** Этот эффект был обнаружен в 1823 г. Т. Зеебеком. Он заключается в возникновении термоэлектродвижущей силы в цепи из двух разнородных металлов, когда места их соединений находятся при разных температурах. На рис. 2.10 изображена замкнутая цепь, содержащая два металла:  $A$  и  $B$ . Контакты 1 и 2 находятся при различных температурах  $T_1$  и  $T_2$ . Опыт показывает, что в нешироком интервале температур термоэлектродвижущая сила пропорциональна разности температур контактов.

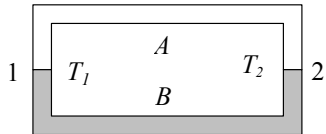


Рис. 2.10. Замкнутая цепь из двух разнородных металлов

$$E = \alpha(T_2 - T_1). \quad (2.88)$$

Коэффициент пропорциональности

$$\alpha = \frac{dE}{dT} \quad (2.89)$$

называется *дифференциальной* или *удельной термоэлектродвижущей силой*. Его величина зависит от рода контактирующих металлов и температуры.

Имеются три причины возникновения термоэлектродвижущей силы: изменение положения уровня Ферми с температурой; направленный поток электронов в проводнике при наличии градиента температуры (объемная составляющая термоэлектродвижущей силы); увлечение электронов фононами. Рассмотрим каждую из них. Для этого возьмем один из однородных проводников термопары, например, верхний на рис. 2.10.

### **1.1. Изменение положения уровня Ферми с температурой.**

Уровень Ферми в металлах понижается с повышением температуры, как это следует из выражения (2.57). Поэтому на холодном конце он расположен выше, чем на горячем. Произведение заряда электрона  $-e$  на разность потенциалов между концами проводника  $E_1$  равна работе по соответствующему перемещению электрона, а значит, разности энергии Ферми.

$$-e dE_1 = dE_F = \frac{dE_F}{dT} dT. \quad (2.90)$$

Откуда

$$\alpha_1 = \frac{dE_1}{dT} = -\frac{1}{e} \frac{dE_F}{dT}. \quad (2.91)$$

Взяв производную от (2.57) по температуре и подставив в (2.91), получаем:

$$\alpha_1 = \frac{\pi^2 k}{6e} \frac{kT}{E_F}. \quad (2.92)$$

### **1.2. Объемная составляющая термоэлектродвижущей силы.**

Пусть вдоль проводника имеется градиент температуры, направленный вправо на рис. 2.11. Правая часть проводника имеет более высокую температуру, энергия и скорости электронов в ней больше, чем в левой части. Поэтому результирующий диффузионный поток электронов направлен к левому концу. Он заряжается отрицательно. Это приводит к возникновению электрического поля, также направленного влево. Выделим внутри проводника участок толщиной  $dx$ , как по-

казано на рис. 2.11. Слева давление электронного газа на электроны этого участка равно  $p$ , а справа –  $p+dp$ . Результирующая сила, действующая на участок сечения  $S$ , равна  $Sdp$ . Он содержит  $nSdx$  электронов, где  $n$  – объемная концентрация электронов. В поле напряженности  $E_2$  на них действует противоположная сила  $E_2 nSdx$ . В стационарном режиме обе силы уравновешены. Тогда  $Sdp = E_2 neSdx$ ,  $neE_2 = \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial T} \frac{dT}{dx}$ . Тогда

$$\alpha_2 = \frac{dE_2}{dT} = \frac{E_2 dx}{dT} = \frac{1}{ne} \frac{\partial p}{\partial T}. \quad (2.93)$$

Электронный газ в проводнике создает давление

$$p = \frac{2}{3} n\bar{E}, \quad (2.94)$$

где  $\bar{E}$  – средняя энергия электронов. Используя зависимость средней энергии электронов от температуры в виде (2.68), из (2.94) получаем:

$$\alpha_2 = \frac{\pi^2 k}{3e} \frac{kT}{E_F}. \quad (2.95)$$

**1.3. Увлечение электронов фононами.** Эффект состоит в том, что градиент температуры приводит к тому, что фононы дрейфуют от горячего конца проводника к холодному со скоростью  $v_p$ . Электроны, которые взаимодействуют с фононами, вовлекаются в этот дрейф. Между концами проводника вследствие этого возникает дополнительная разность потенциалов. Расчет приводит к следующему результату

$$\alpha_3 = \frac{k}{3e} \frac{mv_p^2}{kT} \frac{\tau_p}{\tau_e}, \quad (2.96)$$

где  $\tau_p$  и  $\tau_e$  – времена релаксации фононов и электронов.

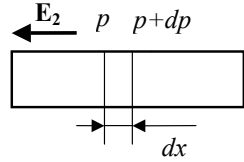


Рис. 2.11. Слой толщины  $dx$  внутри металла

Дифференциальная термоэлектродвижущая сила учитывает все три эффекта

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3. \quad (2.97)$$

Таблица 2.2

Дифференциальная термоэлектродвижущая сила металлов и сплавов

Материал	$\alpha$ , мкВ/К	Материал	$\alpha$ , мкВ/К	Материал	$\alpha$ , мкВ/К
Висмут	-68,0	Натрий	-6,5	Золото	+2,9
Константан	-38,0	Платина	-4,4	Цинк	+3,1
Копель	-38,0	Ртуть	-4,4	Вольфрам	+3,6
Никель	-20,8	Алюминий	-0,4	Кадмий	+4,6
Нихром	-18,0	Олово	-0,2	Молибден	+7,6
Алюмель	-17,3	Магний	0,0	Железо	+15,0
Калий	-13,6	Свинец	0,0	Хромель	+24
Палладий	-8,9	Серебро	+2,7	Сурьма	+43

Таблица 2.3

Дифференциальная термоэлектродвижущая сила полупроводников

Материал	$\alpha$ , мкВ/К	Материал	$\alpha$ , мкВ/К	Материал	$\alpha$ , мкВ/К
Tl <sub>2</sub> S	-780	PbS	-160	SbZn	+200
CuO	-700	SnO	-140	NiO	+240
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-613	CuS	-7	MoS <sub>2</sub>	+300
FeO	-500	FeS	+26	CoO	+450
FeS <sub>2</sub>	-200	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	+80	Se	+1000
CoSb <sub>3</sub>	-200	FeTiO <sub>3</sub>	+140	Cu <sub>2</sub> O	+1200

Реальная поверхность Ферми в металлах имеет участки с различными знаками кривизны. Это влияет на множитель, который необходимо добавить в выражения для  $\alpha_i$ . В результате полная величина  $\alpha$  может даже оказаться равной нулю, что и происходит в свинце. Термоэлектродвижущая сила в нем равна нулю или близка к нулю в широком интервале температур. Поэтому дифференциальную термоэлектродвижущую силу металлов принято измерять по отношению к свинцу.

В металлах электроны находятся в состоянии вырождения. Их энергия слабо зависит от температуры, а концентрация от нее совсем не зависит. Другой случай имеет место в полупроводниках. Электро-

ны в них невырождены, их концентрация и энергия существенно зависят от температуры. Поэтому значения их  $\alpha$  значительно превышает таковые для металлов. В таблицах 2.2 и 2.3 приведены значения дифференциальной термоэлектродвижущей силы для некоторых металлов и полупроводников. Если имеется контакт двух проводников или полупроводников, то коэффициент термоэлектродвижущей силы проводника  $A$  по отношению к проводнику  $B$  определяется по формуле

$$\alpha_{12} = \alpha_A - \alpha_B. \quad (2.98)$$

Ток идет всегда от положительно заряженного внутреннего слоя контакта к отрицательно заряженному.

**2. Эффект Пельтье.** Если в цепи, состоящей из двух разнородных металлов, протекает ток, то один из контактов нагревается, другой охлаждается. Здесь не учитывается джоулево тепло, которое всегда выделяется при наличии сопротивления проводников. Отличие тепла Ж. Пельтье состоит в том, что оно пропорционально первой степени силы тока  $I$ , а джоулево тепло пропорционально квадрату силы тока. Можно сказать, что эффект Пельтье обратен эффекту Зеебека. Количество выделившегося или поглощенного тепла за время  $t$  определяется по формуле

$$Q_{\text{П}} = \Pi It. \quad (2.99)$$

Между коэффициентом Пельтье  $\Pi$  и дифференциальной термоэлектродвижущей силой имеется связь

$$\alpha T = \Pi. \quad (2.100)$$

Классическая теория дает следующее объяснение этому эффекту. Электроны, переходя из одного металла в другой, ускоряются или замедляются внутренней контактной разностью потенциалов. При этом в первом случае кинетическая энергия электронов увеличивается и передается решетке. Во втором случае она уменьшается и пополняется за счет энергии решетки. Ошибочность таких рассуждений состоит в том, что классическая механика считает кинетические энергии электронов по обе стороны контакта одинаковыми, а различной считается потенциальная энергия электронов. Квантовая теория объясняет эффект почти также, надо только заменить изменение потенциальной энергии электрона при переходе через контакт на изменение их полной энергии.

**3. Эффект Томсона.** Если в проводнике проходит ток  $I$  при наличии градиента температуры в нем, то в зависимости от направления тока выделяется или поглощается дополнительная теплота, называемая теплотой  $U$ . Томсона.

$$Q_T = \tau I(T_2 - T_1)t, \quad (2.101)$$

где  $\tau$  – коэффициент Томсона,  $(T_2 - T_1)$  – разность температур концов проводника,  $t$  – время.

Возникновение этого эффекта связано с тем, что при наличии в проводнике градиента температуры поток электронов переносит не только заряд, но и теплоту.

В любой реальной ситуации необходимо аккуратно учитывать термоэлектрические явления.

### 2.11. Материалы высокой проводимости

Наибольшее применение в электротехнике получили такие высокопроводящие металлы, как медь, алюминий и их сплавы.

**Медь.** Представляет собой металл красноватого цвета. Содержание меди в земной коре  $\sim 3 \cdot 10^{-3}\%$ . В сухом воздухе ниже  $185^\circ\text{C}$  она с кислородом не взаимодействует. При нагревании до  $375^\circ\text{C}$  медь окисляется с образованием  $\text{CuO}$ , имеющего черный цвет, а выше  $375^\circ\text{C}$  образуется  $\text{Cu}_2\text{O}$ , имеющий красный цвет. На воздухе в присутствии влаги и углекислого газа на ее поверхности образуется зеленый налет  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ . К преимуществам меди можно отнести: высокую электропроводность, достаточную механическую прочность, неплохую коррозионную стойкость и хорошую обрабатываемость.

Медь получают из достаточно широко распространенных в природе сульфидных руд. После ряда плавок она проходит обязательную для электротехнического применения электролитическую очистку. Медь имеет следующие физические свойства. Температура плавления  $1083^\circ\text{C}$ , температурный коэффициент линейного расширения  $1,66 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , удельная теплоемкость  $386 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$ , удельная теплота плавления  $0,213 \text{ МДж}/\text{кг}$ , коэффициент теплопроводности  $385\text{--}406 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$ . Стандартная медь в отоженном состоянии имеет удельное сопротивление  $1,72 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ . Сопротивление других проводниковых материалов часто выражают в безразмерных величинах – в долях от этой величины.

В качестве проводниковых материалов используют медь марок М1 и М0. Первая из них содержит 99,90%  $\text{Cu}$ , содержание кислорода

в оставшемся количестве примесей – не более 0,08%. Кислород ухудшает механические свойства меди. Медь марки М0 содержит 99,95% Cu, а содержание кислорода – не более 0,02%. Различают сорта меди и по твердости. Если подвергнуть ее холодной деформации, такой как протяжка, плотность структурных дефектов в ней сильно возрастает, получается твердая медь МТ. Ее используют там, где нужна значительная механическая прочность, например, для контактных проводов, шин распределительных устройств, пластин коллекторов электродвигателей и т. д. Если медь подвергнуть бескислородному отжигу с последующим охлаждением, то количество дефектов значительно уменьшается, получается медь мягкая марки ММ. Такой металл применяют для изготовления проводов.

Кроме меди в электротехнике часто используют ее сплавы. *Бронзами* называют сплавы меди, содержащие олово, кремний, фосфор, бериллий и кадмий. Они обладают более высокими прочностными характеристиками, но несколько большим удельным сопротивлением. Очень большой механической прочностью обладает бериллиевая бронза. *Латунью* называют сплав меди с цинком. Она хорошо деформируется и в то же время имеет высокую прочность. Ее применяют для изготовления различных токопроводящих деталей. Основные свойства медных сплавов приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Свойства медных сплавов

Сплав	$\gamma/\gamma_{ст}, \%$	$\sigma_b, \text{МПа}$	$\delta, \%$
Кадмиевая бронза (Cd 0,9%)	$\frac{95}{83-90}$	$\frac{310}{730}$	$\frac{50}{4}$
Бериллиевая бронза Бр Б2 (Ве 2,25 %)	$\frac{17}{10}$	$\frac{490-600}{1100}$	$\frac{30-50}{7}$
Оловянно-фосфористая бронза БрОФ 6,5-0,15 (Sn 6,5%, P 0,15%)	$\frac{10-15}{10-15}$	$\frac{400}{1050}$	$\frac{60}{3}$
Латунь Л68 (Cu 68%, Zn 32%)	$\frac{40}{30}$	$\frac{380}{880}$	$\frac{65}{5}$
Латунь Л59-1 (Cu 59%, Pb 1%, Zn 40%)	$\frac{30}{20}$	$\frac{350}{450}$	$\frac{25}{5}$

Здесь  $\gamma/\gamma_{ст}$  – проводимость по отношению к стандартной меди,  $\sigma_b$  – предел прочности,  $\delta$  – относительное удлинение перед разрывом. В числителе величины относятся к отожженному, в знаменателе – твердотянутому сплавам.

**Алюминий.** Представляет собой металл серебристо-белого цвета. Это самый распространенный в природе металл, его содержание в земной коре  $\sim 8,8\%$ . На воздухе алюминий покрывается тонкой и прочной пленкой оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Эта пленка имеет высокое удельное сопротивление, более  $10^{14}$  Ом·м. Путем анодирования толщину ее можно увеличить, при этом пленка играет роль межвитковой изоляции. Она имеет пробивное напряжение 100 В при толщине 0,03 мм.

Сначала из алюминиевой руды (бокситы  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  или нефелины  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) получают глинозем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Его растворяют в расплавленном криолите  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , затем при высокой температуре путем электролиза выделяют алюминий. Затем алюминий очищают продувкой через расплав хлора и электролитическим способом. Обычный алюминий содержит 99,7% Al. Путем очистки содержание основного компонента доводят до 99,99% и более. Алюминий имеет следующие физические свойства: температура плавления  $657^\circ\text{C}$ , температурный коэффициент линейного расширения  $2,4 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , удельная теплоемкость 920 Дж/(кг·К), удельная теплота плавления 0,394 МДж/кг, коэффициент теплопроводности 209 Вт/(м·К), удельное сопротивление  $2,8 \cdot 10^{-8}$  Ом·м. По электропроводности он занимает третье место после серебра и меди. Он дешевле и более доступен, чем медь.

Как и медь, алюминий после холодной деформации становится твердым, а после отжига – мягким. Промышленность выпускает алюминиевую проволоку следующих марок: АТП, АТ, АПТ и АМ – соответственно твердая повышенной прочности, твердая, полутвердая и мягкая. Маркировка алюминия состоит из буквы А, затем указывается содержание алюминия сотых долей процента после 99%. Например, А97 – 99,97%. Различают три класса алюминия по чистоте. 1. Особо чистый А999. 2. Химически чистый А995, А999, А97, А95. 3. Технически чистый А85, А8, А7, А6, А5, А0, А, АЕ. Чистота последних трех 99,00; 99,00; 99,5%. В электротехнике применяют алюминий А7Е, А6Е, А5Е, АЕ. Последняя буква указывает, что он предназначен для электротехники.

На основе алюминия созданы конструкционные и электротехнические сплавы. Первые делятся на литейные (силумины – сплавы с кремнием и небольшими добавками магния; системы Al-Cu; Al-Si-Cu) и деформируемые (Al-Mg; Al-Mn – неупрочняемые термообработкой и дюралюмины и сплавы авиаль – упрочняемые термообработкой). Дюралюмины – это сплавы системы Al-Cu-Mn (Д1, Д16,

Д18). Сплавы авиаль АВ менее прочны, но более пластичны. Существуют жаропрочные алюминиевые сплавы. К электротехническим относят сплавы систем Al-Mg; Al-Mn; Al-Mg-Si. Сплавы имеют добавки Fe, В, Zn, Zr, Be, Ag. Для линий передач применяют сталеалюминиевый провод АС, представляющий собой сердечник из стальных жил, обвитый алюминием.

## 2.12. Сплавы высокого сопротивления и сплавы для термопар

**Сплавы высокого сопротивления.** Они имеют величину удельного сопротивления не менее  $3 \cdot 10^{-7}$  Ом·м. Эти сплавы используются при изготовлении электроизмерительных приборов, термостабильных резисторов, реостатов, применяются в качестве нагревательных элементов.

Таблица 2.5

Основные свойства сплавов высокого сопротивления

Сплав	Удельное сопротивление, мкОм·м	TK <sub>p</sub> , 10 <sup>6</sup> , К-1	Термо-ЭДС относит. меди, мкВ/К	Пред. рабочая температура, °С
Манганин (86% Cu, 12% Mn, 2% Ni)	0,42 – 0,48	5 – 30	1 – 2	100 – 200
Константан 960% Cu, 40% Ni)	0,48 – 0,52	–(5 – 25)	40 – 50	450 – 500
Хромоникелевые сплавы Х15Н60 (55-61% Ni, 15-18% Cr, 1,5% Mn, остальное – Fe)	1,0 – 1,2	100 – 200	–	1000
Х20Н80 (75-78% Ni, 20-23% Cr, 1,5% Mn, остальное – Fe)	1,0 – 1,1	100 – 200	–	1100

Они должны обладать по возможности большим удельным сопротивлением и возможно меньшим TK<sub>p</sub>. Кроме того, они должны иметь малую термоэлектродвижущую силу относительно меди и способность длительно работать на воздухе при температурах порядка 1000°С. К ним относятся такие сплавы, как манганин, константан,

сплавы системы Fe-Ni-Cr (нихромы) и Fe-Cr-Al (фехрالي и хромали). Основные свойства таких сплавов приведены в табл. 2.5.

Манганин применяется в основном для электроизмерительных приборов и образцовых сопротивлений. Константан применяется для изготовления реостатов и электронагревательных элементов, когда температура не превышает 450°C. Хромоникелевые сплавы находят применение при изготовлении нагревательных элементов электропечей, плиток, паяльников.

**Сплавы для термопар.** Большинство термопар изготавливают из металлических материалов. Наиболее часто применяют следующие: копель (56% Cu и 44% Ni), алюмель (95% Ni, остальное – Al, Si, Mn), хромель (90% Ni и 10% Cr), платинородий (90% Pt и 10% Rh). Термопары применяют для измерения температур при следующих их предельных величинах. Платинородий–платина – до 1600°C, медь–константан и медь–копель – до 350°C, железо–константан, железо–копель и хромель–копель – до 600°C, хромель–алюмель – до 900–1000°C.

На рис. 2.12 представлены зависимости термоэлектродвижущей силы от разности температур горячего и холодного спаев для распространенных термопар. На этом рисунке: 1 – хромель–копель; 2 – железо–копель; 3 – медь–копель; 4 – железо–константан; 5 – медь–константан; 6 – хромель–алюмель; 7 – платинородий–платина.

Наибольшую термоЭДС имеет термопара хромель–алюмель при одинаковой разности температур спаев. Порядок называния материалов в каждой термопаре таков, что на холодном конце первому материалу соответствует положительный электрод, а второму – отрицательный. Хромель–алюмелевая термопара и платинородий–платиновая имеют самый широкий диапазон рабочих температур.

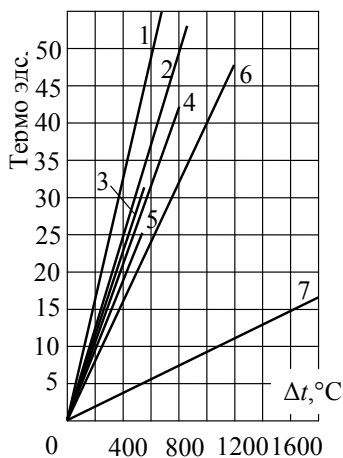


Рис. 2.12. Термоэлектродвижущая сила распространенных термопар

Для изготовления резисторов часто применяют пленки из металлических сплавов. Дело в том, что сопротивление пленки вследствие наличия размерного эффекта меньше, а ТКР больше, чем у объемного образца. Для этого используют пленки тугоплавких металлов, таких как тантал, рений, хром, а также сплавы марок ЗС (содержат кремний, хром, никель, железо) и сплавы МЛТ (многокомпонентные сплавы, содержащие кремний, железо, хром, алюминий, вольфрам и др.).

### 2.13. Припой и флюсы

*Пайкой* называется процесс соединения двух и большего количества изделий из металлов или сплавов, при котором происходит расплавление *припоя*, смачивание им поверхностей деталей и затвердевания. Спаиваемые детали при этом не расплавляются, что допускает их последующую распайку. Пайка деталей имеет две основные цели. Это создание надежного неразъемного контакта или создание прочного механического соединения частей в одно целое изделие. В первом случае определяющую роль имеет достаточно высокая проводимость припоя, во втором – его прочность.

Все припои делят на два основных типа. Мягкие припои обычно имеют температуру плавления  $T_{пл}$  ниже  $400^{\circ}\text{C}$ , твердые – свыше  $500^{\circ}\text{C}$ . Основные характеристики припоев приведены в табл. 2.6–2.8. В радиотехнической промышленности наиболее широко используются оловянно-свинцовые припои. Ими удобно паять радиоэлектронные элементы, контактная поверхность которых чаще всего изготовлена или покрыта медью, ее сплавами или золотом. В электротехнике эти припои используют для пайки медных проводов. Для пайки проводов из алюминия используют припои других типов.

*Флюс* – это вещество, предназначенное для растворения и удаления окислов с поверхностей спаиваемых деталей. Он должен защищать их, а также припой от окисления во время пайки. Кроме того, флюс повышает текучесть припоя и смачиваемость им поверхности деталей. Флюсы делятся на следующие типы. *Активные флюсы* обеспечивают высокую механическую прочность соединения, но необходимо полностью удалять их остатки после пайки. При монтаже электро- и радиоаппаратуры их применять нельзя. *Бескислотные флюсы* изготавливаются на основе канифоли. Их удаление необязательно. Их широко применяют в радио- и электротехнической промышленности.

Имеются также *активированные* и *антикоррозионные* флюсы. Основные свойства и области применения флюсов приведены в табл. 2.9.

Таблица 2.6  
Характеристики припоев для пайки алюминия

Припой	Компоненты, %	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Применение
ВПТ-3	Медь, 25; кремний, 6; алюминий, 69	530	Для пайки алюминия и сплавов
34-А	Медь, 28; кремний, 6; алюминий, 66	530	То же
ПА-2	Медь, 20; кремний, 8; алюминий, 72	530	»
–	Медь, 29,5; кремний, 5,5; алюминий, 65	525	»
А	Медь, 2; цинк, 58; олово, 40	425	»
ВПТ-4	Алюминий, 55; кремний, 5; цинк, 40	400	»
ЦО-12	Цинк, 12; олово, 88	400	Для пайки меди с алюминием
–	Цинк, 24; олово, 60; кадмий, 16	Мягкий припой	Для пайки алюминия и сплавов
–	Цинк, 40; олово, 35; кадмий, 25	275	То же
–	Цинк, 25; олово, 55; кадмий, 20	Мягкий припой	»
–	Цинк, 40; олово, 40; кадмий, 20	То же	»
–	Цинк, 36; олово, 63; кадмий, 1	»	»
–	Цинк, 50; олово, 45; алюминий, 5	»	»
–	Цинк, 25; олово, 73; кадмий, 2	»	»

## Характеристики твердых припоев

Припой	Компоненты, %	$T_{пл}$ , °C	Применение
ПМЦ-65	Медь, 65; цинк, 35	980	Пайка железа и стали. Плохая за-текаемость и невосприимчивость к ударным нагрузкам
ПМЦ-54	Медь, 54; цинк, 46	970	
ПМЦ-36	Медь, -36; цинк, 64	950	
ПМЦ-47	Медь, 47; цинк, 53	850	Латунь с содержанием меди 60–68 %
ПМЦ-42	Медь, 42; цинк, 58	840	
ПСр-10	Медь, 53; цинк, 37; серебро, 10	830	Латунь с содержанием меди 58 %
ПСр-12	Медь, 36; цинк, 52; серебро, 12	825	
ПСр-25	Медь, 40; цинк, 35; серебро, 25	800	Стали хромистые, нержавеющие; пайка прочная
ПСр-45	Медь, 30; цинк, 25; серебро, 45	780	
ПСр-70	Медь, 26; цинк, 4; серебро, 70	765	Контакты, токопроводы
–	Медь, 45; цинк, 30; серебро, 20; кадмий, 5	780	Медь, сталь, никель
–	Медь, 28; серебро, 72	780	То же
ПСр-65	Медь, 20; цинк, 15; серебро, 65	740	Провода, контакты
–	Медь, 80; серебро, 15; фосфор, 5	640	Медь
–	Медь, 15,5; серебро, 50; цинк, 16,5; кадмий, 18	630	Легкоплавкая медь, сталь, никель
ВЭИ	Серебро, 1,5; олово, 55; цинк, 43,5	500	Латунь, луженое железо

Состав (%) и характеристики легкоплавких припоев

Припой	Олово	Висмут	Свинец	Кадмий	Прочие	T <sub>пл.</sub> , °С	Применение
Слав: Гутри	21,1	50	20,5	8,4	–	45	
Вуда	12,5	50	25	12,5	–	68	
Липовица	12,9	49,4	27,7	10	–	70	Для пайки металлов с T <sub>пл</sub> 200 °С и больше
Д'Арсе	9,6	45,3	45,1	–	–	79	
Розе	25	50	25	–	–	93,7	
ПОСВ-32-15-53	32	53	15	–	–	96	
Слав	50	–	–	–	Индий, 50	117	Для припайки к стеклу
ПОСВ-33	33,4	33,3	33,3	–	–	130	Пайка плавких сигнальных предохранителей
ПОСК-50	49,8	–	32	18,2	–	145	Для пайки чувствительных к перегреву деталей
ПОС-61	60...62	–	Ост.	–	–	190	Для пайки в аппаратуре, где недопустим перегрев
ПОС-61М	60...62	–	Ост.	–	Мель, 1,2...2	192	То же
ПОС-50	49...50	–	Ост.	–	Сурьма, 0...0,8	200	Для пайки токоведущих деталей из латуни, серебра, луженого никеля
ПОС-90	89...91	–	Ост.	–	–	220	Для пайки деталей под гальванические покрытия. Припой с высокой коррозионной устойчивостью
ПОС-40	39...41	–	Ост.	–	–	238	Для лужения и пайки кабельных изделий и деталей из оцинкованной стали
ПОС-30	29...31	–	Ост.	–	–	256	Для пайки деталей из меди и ее сплавов и стали
ПОС-10	9...11	–	Ост.	–	–	299	Для лужения и пайки контактных поверхностей
ПСр-2	30	–	63	5	Серебро, 2	230	Для пайки молибдена, вольфрама, серебра, стекла и керамики
ПК600-400	40	–	–	60	–	235	Для пайки алюминия и его сплавов
ПКЦ-40-60	–	–	–	40	Цинк, 60	240	Для пайки магния и его сплавов
ПОл-70Ц30	70	–	–	–	Цинк, 30	243	Для пайки алюминия и его сплавов
ПСр-1,5	15	–	83,5	–	Серебро, 1,5	267	Для пайки молибдена и вольфрама
ПОСр-1,5	15	0,75	83	–	Серебро, 1,25	276	Для пайки деталей из оцинкованной стали, цинка, меди, наружных деталей приборов
ПК60Ц-40	–	–	–	60	Цинк, 40	310	

Состав и область применения флюсов

Состав, %	Применение	Способ удаления остатков
<i>Активные флюсы</i>		
Хлорид цинка – 25...30, соляная кислота – 0,6...0,7, вода – остальное	При пайке деталей из черных и цветных металлов	Тщательная промывка водой
Флюс паста: хлорид цинка (насыщенный раствор) – 3,7, вазелин УН-1 или УН-2 – 85, дистиллированная вода – остальное	То же	То же
Флюс КЭЦ: канифоль – 24, хлорид цинка – 1, спирт этиловый – остальное	При пайке цветных и драгоценных металлов, ответственных деталей из черных металлов	Промывка ацетоном
Флюс-паста: канифоль – 16, хлорид цинка – 1, вазелин УН-1 или УН-2 – остальное	То же, если требуется повышенная прочность соединения	То же
<i>Бескислотные флюсы</i>		
Канифоль светлая	При пайке меди и ее сплавов во время работ с мягкими припоями	Промывка ацетоном или спиртом
Флюс КЭ: канифоль – 15...28, спирт этиловый – остальное	То же. Удобен для нанесения в труднодоступных местах	То же
Глицериноканифольный флюс: канифоль – 6, глицерин – 14, спирт этиловый – остальное	То же, когда требуется герметичность соединения	То же

<i>Активированные флюсы</i>		
Флюс ЛТИ-1: спирт этиловый – 67...73, канифоль – 20...25, солянокислый анилин – 3...7, триэтаноламин – 1...2	При пайке большинства металлов и сплавов	Удаление необязательно
Флюс ЛТИ-120: спирт этиловый – 63...74, канифоль – 20...25, диэтиламин солянокислый – 3...5, триэтаноламин – 1...2	То же	То же
<i>Антикоррозионные флюсы</i>		
Флюс ВТС: вазелин технический – 63, триэтаноламин – 6,3, салициловая кислота – 6,3, спирт этиловый – остальное	При пайке меди и ее сплавов, константана, серебра, платины и ее сплавов	Промывка уксусным или спиртом
Флюс ФИМ: ортофосфорная кислота – 16, спирт этиловый – 3,7, вода дистиллированная – остальное	То же, а также при пайке черных металлов	Промывка водой
Флюс с анилином: солянокислый анилин – 1,75, глицерин – 1,5, канифоль – остальное	То же	Удаление необязательно

### 3.1. Понятие о полупроводниках

Как было указано в главе 1, к полупроводникам относятся вещества, удельное электрическое сопротивление которых приблизительно находится в пределах  $10^{-5} < \rho < 10^8$  Ом·м. Одна лишь эта характеристика не отражает всех специфических свойств этого класса материалов. Проводимость или сопротивление полупроводников в значительной степени зависит от внешних факторов, действующих на образец. Это такие, например, воздействия, как температура, фотооблучение, воздействия потоками различных частиц, механическое давление, степень чистоты материала.

Зависимость электрического сопротивления от температуры имеет иной характер по сравнению с металлами, рассмотренными во второй главе. В достаточно широкой области сопротивление металла линейно возрастает с температурой

$$\rho(t) = \rho_0(1 + \alpha_p t), \quad (3.1)$$

где  $\rho_0$  – удельное сопротивление при  $t = 0^\circ\text{C}$ , а  $\alpha_p$  – температурный коэффициент удельного сопротивления. Увеличение сопротивления в этом случае обусловлено увеличением количества фононов и вероятности их взаимодействия с электронами. Зависимость удельного сопротивления полупроводников от температуры носит экспоненциальный характер и дается эмпирической формулой в некотором интервале температур:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (3.2)$$

где  $E_a$  – энергия активации. На рис. 3.1 изображены эти зависимости.

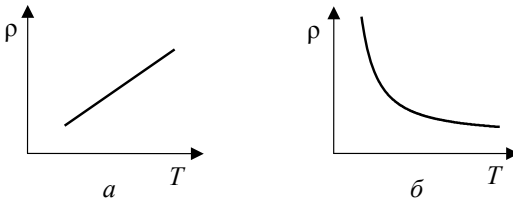


Рис. 3.1. Зависимость удельного сопротивления от температуры: *а* – металл; *б* – полупроводник.

Существует два типа полупроводниковых материалов – ионные и электронные. В первых из них электрический ток переносится ионами, в процессе работы полупроводника его химический состав изменяется вместе со свойствами. Такие материалы в этом курсе не рассматриваются. В электронных полупроводниках ток переносится электронами, химический состав их не изменяется.

К полупроводникам относится большое количество материалов. В их число входит 12 простых веществ: бор, углерод, кремний, фосфор, сера, германий, мышьяк, селен, серое олово, сурьма, теллур, йод. Эти элементы изображены на рис. 3.2 среди других элементов таблицы Д.И. Менделеева. Наибольшее значение сейчас имеют германий и кремний.

Группы Периоды	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
II	Be	B	C	N	O		
III		Al	Si	P	S	Cl	
IV		Ga	Ge	As	Se	Br	
V		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
VI			Pb	Bi	Po	At	

Рис. 3.2. Положение простых полупроводников в таблице Менделеева

К полупроводникам также относится ряд соединений. Это соединения типа  $A^x B^{8-x}$ , где А – элемент группы х, В – элемент группы 8–х. К соединениям  $A^I B^{VII}$  относятся: AgCl, CuBr, KBr, LiF и др. К соединениям  $A^{II} B^{VI}$  относятся: сульфиды, теллуриды, селениды, окислы металлов второй группы. Среди них: CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnO, ZnSe, HgTe и др. Важнейшими полупроводниковыми соединениями сейчас являются вещества типа  $A^{III} B^V$ . К ним принадлежат антимонид индия InSb, арсенид индия InAs, фосфид индия InP, фосфид галлия GaP, арсенид галлия GaSb, антимонид галлия GaAs, антимонид алюминия AlSb и др. К числу соединений  $A^{IV} B^{IV}$  относятся SiC, SiGe. Полупроводниковые свойства проявляют и другие соединения, не входящие в правило  $A^x B^{8-x}$ . Это, например, PbS, PbSe, PbTe, CuS, CuO, Cu<sub>2</sub>O и др. Помимо бинарных к полупроводникам относятся также тройные и более сложные соединения, включая некоторые органические вещества.

### 3.2 Модельные представления о проводимости полупроводников

Рассмотрим упрощенную модель электрической проводимости на примере полупроводника IV группы – кремния. Электронная конфигурация атома кремния включает 14 электронов:  $(1s^2)(2s^2)(2p^6)(3s^2)3p^2$ . Внешняя оболочка заполнена наполовину и содержит два *s*-электрона и два *p*-электрона. Образование кристаллической решетки кремния обусловлено так

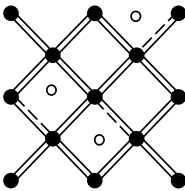


Рис. 3.3. Образование электрона проводимости и вакантной связи

называемой  $sp^3$ -гибридизацией. Образующиеся орбитали имеют вытянутый гантелеобразный вид и направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого расположен атом. Валентные электроны соседних атомов образуют ковалентную связь. Поэтому каждый атом кремния имеет четырех ближайших соседей. Кристаллическая решетка принадлежит к типу алмаза и изображена на рис. 1.16.

На рис. 3.3 изображена плоская картина связей. Пока все электроны задействованы в связях между атомами, проводимость отсутствует. Для ее появления необходимо, чтобы некоторые электроны покинули связи и смогли бы перемещаться по кристаллу. Для отрыва од-

ного такого электрона необходима энергия 1,08 эВ. Эту энергию может сообщить электрону, например, тепловое колебание решетки, либо поглощенный фотон. Такой электрон может переносить заряд в электрическом поле. На рис. 3.3 эти электроны изображены белым кружком. Оставшаяся незаполненная ковалентная связь между атомами кремния из-за отсутствия необходимого отрицательного заряда подобна положительному заряду. На рис. 3.3 вакантная связь изображена пунктирной линией. В электрическом поле это вакантное место может быть занято электроном соседней связи. При этом такой электрон переместится против направления поля, а вакантное место – вдоль направления поля. Такое перемещение аналогично перемещению положительно заряженной частицы. Ее называют вакансией, но чаще всего – дыркой. Таким образом, ток в полупроводниковом кристалле осуществляется двумя типами носителей – электронами и дырками.

Если полупроводник не содержит примесей, то полное количество проводящих электронов равно количеству дырок. В процессе движения таких частиц возможны их встречи, при которых происходит аннигиляция, когда электрон занимает место в вакантной связи с выделением энергии, отчего связь восстанавливается. При неизменных внешних условиях в полупроводнике устанавливается динамическое равновесие между генерацией (рождением) и рекомбинацией носителей.

Рассмотрим роль примесей, специально введенных в решетку полупроводника. Предположим, что в кристалле кремния некоторые атомы замещены атомами пятой группы – мышьяка или фосфора. Мышьяк содержит на внешней орбитали пять электронов. Четыре из них участвуют в образовании связи с соседними атомами кремния, а пятый связи не образует. Он связан с ионом мышьяка слабой связью, энергия которой уменьшена приблизительно в  $\varepsilon^2$  раз, где  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость кремния, равная 12. Небольшой тепловой энергии достаточно, чтобы этот электрон порвал связь со своим ионом и стал легко перемещаться по кристаллу. При этом образуется подвижный электрон и закрепленный в узле решетки положительно заряженный ион мышьяка, как это изображено на рис. 3.4а. В таком полупроводнике так же, как и в беспримесном, продолжают процессы генерации электронов и дырок, описанные выше. Однако из-за значительно большей энергии их образования их будет намного меньше. Поэтому электронов в общей сложности имеется гораздо больше, чем дырок. Все они принимают участие в про-

водимости. Поскольку концентрация электронов значительно превышает концентрацию дырок, электроны являются основными носителями, а дырки – неосновными.

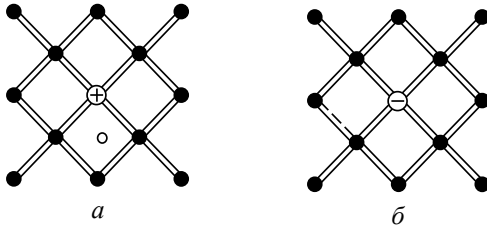


Рис. 3.4. Примесь в кристалле: *a* – донорная; *б* – акцепторная.

Теперь предположим, что в четырехвалентный кремний введен элемент третьей группы, например, индий. Для образования полноценных связей с соседними атомами кремния атому индия не хватает одного электрона. Он может взять его от связи соседних атомов кремния. Энергия такого процесса гораздо меньше, чем образование свободного электрона и дырки, как это было описано выше у чистого полупроводника. Таким образом возникает подвижная дырка и отрицательно заряженный ион индия, находящийся в узле решетки, поэтому неподвижный. Такая ситуация изображена на рис 3.4б. Проводимость такого кристалла носит преимущественно дырочный характер. Здесь основными носителями являются дырки, а неосновными – электроны.

Примеси, подобные мышьяку, называются *донорными*, а сам полупроводник *n*-типа. Примеси, подобные индию, называются *акцепторными*, а сам полупроводник *p*-типа. Полупроводник, который вообще не содержит примесей, называется *собственным*. Если же в чистый полупроводниковый кристалл введено одинаковое количество донорной и акцепторной примеси, он называется *скомпенсированным*. Он подобен полупроводнику собственному, но концентрация носителей в нем гораздо больше.

### 3.3. Уравнение Шрёдингера для кристалла

Рассмотрим элементы квантовой теории состояния электронов и атомных остовов в кристаллической решетке. Стационарное состояние кристалла описывается уравнением Э. Шрёдингера:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (3.3)$$

где  $\hat{H}$  – оператор У. Гамильтона кристалла;  $\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots)$  – собственная волновая функция, зависящая от координат всех электронов  $\mathbf{r}_i$  и ядер  $\mathbf{R}_\alpha$ ;  $E$  – собственное значение энергии. Величины, относящиеся к электронам, будем нумеровать латинскими индексами, а относящиеся к ядрам – греческими.

Оператор Гамильтона включает в себя все виды энергии. В него входят следующие слагаемые.

#### 1. Кинетическая энергия электронов

$$\hat{T}_e = \sum_i \hat{T}_i = \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right), \quad (3.4)$$

где  $m$  – масса электрона;  $\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$  – оператор П. Лапласа по координатам электронов.

#### 2. Кинетическая энергия ядер

$$\hat{T}_z = \sum_\alpha \hat{T}_\alpha = \sum_\alpha \left( -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \right), \quad (3.5)$$

где  $M_\alpha$  – массы ядер.  $\Delta_\alpha$  – оператор Лапласа по координатам ядер.

#### 3. Энергия попарного взаимодействия электронов

$$\hat{U}_e = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{U}_{ij}. \quad (3.6)$$

#### 4. Энергия попарного взаимодействия ядер

$$\hat{U}_z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{U}_{\alpha\beta}, \quad (3.7)$$

где  $Z_\alpha e$  и  $Z_\beta e$  – заряды ядер  $\alpha$  и  $\beta$ .

#### 5. Энергия взаимодействия электронов с ядрами

$$\hat{U}_{ez} = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} = \sum_{i,\alpha} \hat{U}_{i\alpha}. \quad (3.8)$$

6. Энергия всех частиц во внешнем поле

$$\hat{V} = V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots). \quad (3.9)$$

Тогда уравнение Э. Шрёдингера для кристалла имеет вид:

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{ee} + \hat{V})\psi = E\psi. \quad (3.10)$$

Это уравнение имеет  $3(Z+1)N$  переменных, где  $N$  – число атомов в кристалле ( $N \sim 10^{23}$ ), а  $Z$  – количество электронов в одном атоме (порядковый номер элемента, из которого построен кристалл). Уравнение (3.10) представляет собой дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных. Ясно, что такое уравнение не может быть не только решено в общем виде, но даже и записано в полном виде. На Земле не хватит бумаги для этого. Это связано не только с техническими трудностями вычислений, но имеет и принципиальный характер, поскольку современная квантовая механика не имеет математического аппарата для решения задач системы большого числа частиц. Даже если бы это было возможно, то разобраться в физической сущности полученного решения было бы не менее проблематично. Поэтому возникает необходимость приближенного решения задачи. Приближения могут носить физический характер, когда упрощение производится на стадии физической постановки задачи; математический характер, когда применяются приближенные математические методы аналитического преобразования задачи, и приближенные методы численного решения.

### 3.4. Приближенные методы решения уравнения Шрёдингера для кристалла

Одно из приближений учитывает различный характер движения легких электронов и тяжелых ядер. Известно, что масса ядер на 4-5 порядков больше массы электронов. Для быстро движущихся электронов важно мгновенное положение ядер, в то время как на движение ядер должно оказывать влияние усредненное распределение электронов в пространстве из-за их высоких скоростей движения. Поэтому в первом приближении для расчета электронной энергии атомы считаются неподвижными. В этом случае кинетическая энергия ядер равна нулю, а потенциальная энергия их взаимодействия – константа, которая выбором отсчета энергии может быть положена равной нулю.

Тогда  $\hat{T}_z = 0$  и  $\hat{U}_z = 0$ . Волновая функция электронов  $\psi_e$  удовлетворяет теперь уравнению

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e, \quad (3.11)$$

где в отсутствие внешнего поля

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{U}_e + \hat{U}_{ee}, \quad (3.12)$$

а  $E_e$  – энергия электронной подсистемы.

Это первое приближение предложили М. Борн и Р. Оппенгеймер, оно называется *адиабатическим*.

Идея второго приближения основана на замене взаимодействия всех электронов некоторым эффективным полем, действующим на каждый отдельный электрон. Следует отметить, что сам рассматриваемый электрон, в свою очередь, влияет на движение всех остальных. Поэтому поле, создаваемое всеми электронами, действующими на данный, определяется также и его движением. Такое поле называется *самосогласованным*. Указанное приближение предложил Д. Хартри, и называется оно *одноэлектронным*. Выражение для самосогласованного поля в первом приближении имеет вид:

$$\hat{\Omega}_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} dV_j. \quad (3.13)$$

Его смысл заключается в следующем:  $e|\psi_j|^2$  – плотность заряда электронного облака  $j$ -го электрона в точке  $\mathbf{r}_j$ ; под интегралом стоит энергия взаимодействия  $i$ -го электрона с распределенным зарядом  $j$ -го электрона. После суммирования получаем полную энергию взаимодействия. Следует заметить, что вид этого оператора определяется видом волновых функций электронов. Последние, в свою очередь, находятся из решения уравнения, в котором имеется этот самый оператор. Такая задача называется самосогласованной. Решать ее можно, например, методом последовательных приближений или вариационными методами.

В результате использования описанных приближений оператор Гамильтона для системы электронов в кристалле превращается в сумму операторов, каждый из которых зависит только от координат одного электрона.

$$\hat{H}_e = \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) + \sum_i \hat{Q}_i(r_i) + \sum_i \left( \sum_{\alpha} \hat{U}_{i\alpha} \right) = \sum_i \hat{H}_i; \quad (3.14)$$

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \hat{Q}_i(r_i) + \sum_{\alpha} \hat{U}_{i\alpha}. \quad (3.15)$$

Поскольку теперь оператор Гамильтона не содержит энергии взаимодействия электронов, то волновая функция электронов представляется в виде произведения функций, зависящих только от координат одного электрона.

$$\Psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \prod_i \Psi_i(\mathbf{r}_i). \quad (3.16)$$

При этом полная энергия электронной подсистемы складывается из энергий отдельных электронных состояний.

$$E_e = \sum_i E_i. \quad (3.17)$$

Уравнение Шредингера распадается на совокупность однотипных уравнений для отдельных электронов:

$$\hat{H}_i \Psi_i = E_i \Psi_i, \quad (3.18)$$

Более правильная функция отличается от (3.16) тем, что в ней учитывается принцип Паули. Напомним, что он заключается в том, что никакие два электрона не могут находиться в одинаковом квантовом состоянии с учетом спина. Необходимо заменить функцию (3.16) на функцию Дж. Слэтера, имеющую вид:

$$\Psi_e(q_1, q_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(q_1) & \Psi_1(q_2) & \dots \\ \Psi_2(q_1) & \Psi_2(q_2) & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}. \quad (3.19)$$

Здесь  $N$  – количество электронов,  $q_i$  – координаты, в том числе и спин  $i$ -го электрона. Учет спинов электронов в виде (3.19) называется приближением Д. Хартри – В.А. Фока.

Для дальнейшего решения электроны в кристалле могут считаться либо слабо связанными с атомами (приближение квазисвободных электронов), либо сильно связанными с атомами (приближение

квазисвязанных электронов). Оба этих подхода основаны на применении т.н. квантовомеханического метода теории возмущений. Берется основное состояние – либо свободный электрон, либо электрон в изолированном атоме. Затем учитывается периодическое кристаллическое поле в виде возмущения. В обоих случаях решение задачи приводит к выводу о существовании у электронов интервалов разрешенных и запрещенных энергий, называемых *зонами*. Волновые функции электронов представляют собой промодулированные периодическим потенциалом решетки плоские волны:

$$\psi = u_k(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (3.20)$$

называемые волнами Ф. Блоха. Вектор  $\mathbf{k}$  называется *квазиволновым*. От обычного волнового вектора его отличает то, что он является дискретным с близко расположенными значениями. Первый множитель справа в (3.20)  $u_k(\mathbf{r})$  – модулирующая периодическая функция с периодом, равным периоду решетки. Если электрон является свободным, как это предполагалось в гл. 2 при рассмотрении газа свободных электронов в металле, то модулирующая функция просто равна 1. Учет периодического потенциала атомных остовов, расположенных в узлах кристаллической решетки, приводит к отличию ее от единицы.

Сумма двух последних слагаемых в (3.15) представляет собой периодическую потенциальную энергию электрона в решетке. Точный вид ее неизвестен. Для нахождения ее вида используют следующие методы.

1. Метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ), где используются атомные константы в виде параметров.

2. Эмпирический метод, в котором для лучшего согласования с экспериментом используют некоторые измеренные значения параметров. Расчет производится методом псевдопотенциала.

3. Метод, основанный на выборе некоторого специального вида потенциала. Сюда относятся метод функций Грина и метод присоединенных плоских волн (ППВ).

Реализация этих методов сопряжена не только с аналитическими трудностями, но и с большим объемом численных расчетов с применением вычислительной техники.

Во всех случаях результатом является периодическая зависимость энергии электронов от квазиволнового вектора  $\mathbf{k}$ .

### 3.5. Энергетические зоны

Одной из модельных задач о состоянии электрона в кристалле является одномерная модель Р. Кронига – У. Пенни. В качестве периодического был выбран потенциал  $V$ , изображенный на рис. 3.5.

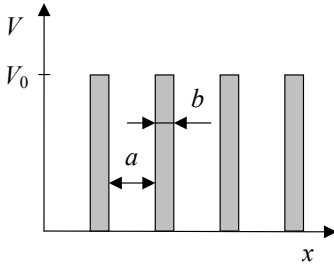


Рис. 3.5. Потенциал Кронига – Пенни

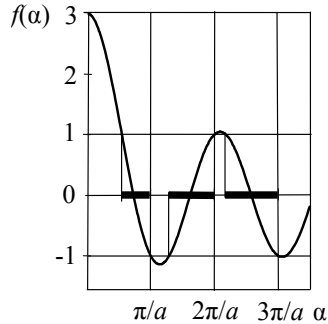


Рис. 3.6. Правая часть уравнения (3.21)

В пределе бесконечно малого произведения  $bV_0$  электроны движутся свободно и обладают зависимостью энергии от квазиволнового вектора (2.43)  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . В другом предельном случае широких барьеров, когда электроны не могут сквозь них туннелировать, энергия равна  $E = \frac{\pi^2 \hbar^2 j^2}{2ma^2}$ , с числом  $j$ , нумерующим уровни. Этот результат совпадает со спектром энергии электрона в потенциальном ящике шириной  $a$ . Интересен промежуточный результат, когда электроны могут туннелировать сквозь барьеры. Особенно простым является случай очень высоких, но тонких барьеров, так, чтобы произведение  $bV_0$  оставалось конечным. Энергия и квазиволновой вектор связаны соотношением

$$\cos(ka) = \cos(\alpha a) + P \cdot \left( \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} \right). \quad (3.21)$$

$$\alpha = \sqrt{2mE/\hbar^2}, \quad P = \lim_{\substack{V_0 \rightarrow \infty \\ b \rightarrow 0}} (bV_0 ma/\hbar^2). \quad (3.22)$$

На рис. 3.6 изображен график правой части уравнения (3.21). Левая часть принимает значения, по модулю меньше 1. Действительным значениям волнового числа  $k$  отвечают значения, отмеченные на оси абсцисс жирными линиями. Функция Блоха (3.20) является периодической только при  $k$ , принимающих действительные значения. При мнимых значениях эта функция описывает сильно затухающие волны, т. е. локализованные состояния. Таким образом, согласно выражению (3.21) имеются интервалы разрешенных значений энергии электронов, а также имеются запрещенные ее интервалы.

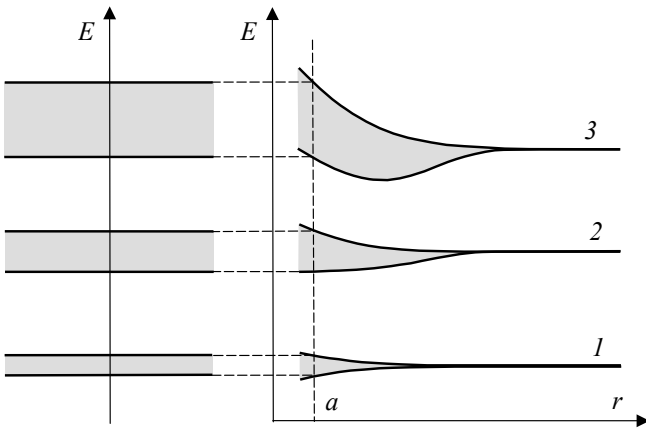


Рис. 3.7. Схема расщепления атомных уровней в зоны

Образование кристалла можно представить себе как сближение одинаковых атомов, расположенных на больших расстояниях, до расстояний, равных периоду решетки. Вначале каждый электрон атома находился на атомном уровне с определенными значениями квантовых чисел. На рис. 3.7 эти уровни показаны справа и условно пронумерованы. По мере сближения волновые функции электронов, принадлежащих разным атомам, начинают перекрываться. Принцип Паули заставляет взаимно смещаться однотипные атомные уровни энергии на небольшое расстояние. При этом отдельный атомный уро-

вень расщепляется в зону разрешенных энергий, как это показано в центре рис. 3.7. При равновесном для данной решетки расстоянии между атомами  $a$  ширина зон имеет определенное значение. Слева на рисунке показаны энергии образовавшихся зон при таком расстоянии. Название зоны такое же, как и у исходного атомного уровня. Из рисунка видно, что зоны разрешенных интервалов энергии (затемненные) чередуются запрещенными зонами. Электронные состояния имеются только в разрешенных зонах.

Таким образом, энергетический спектр электронов в кристалле имеет зонный характер. Кроме того, внутри каждой разрешенной зоны зависимость энергии от квазиволнового вектора имеет периодический характер. Для одномерной цепочки с параметром  $a$ , которая служит моделью одномерного кристалла, эта зависимость имеет вид:

$$E(k) = E_a + C + 2A \cos(ka). \quad (3.23)$$

Здесь  $E_a$  – атомный уровень, который расщепился в зону,  $C$  – сдвиг этого уровня вследствие взаимодействия атомов в решетке,  $A$  – обменный интеграл, возникающий из-за перекрытия волновых функций электронов. Знак этого интеграла попеременно изменяется. Так для  $s$ -зон он отрицателен, а для  $p$ -зон – положителен. Выражение (3.23) в этих случаях можно записать в виде:

$$E_s(k) = E'_s - 2A_s \cos(ka), \quad (3.24)$$

$$E_p(k) = E'_p + 2A_p \cos(ka). \quad (3.25)$$

На рис. 3.8 изображены соответствующие зависимости для ряда последовательных зон. Физически различные значения квазиволнового числа заключены в интервале  $-\pi/a < k < \pi/a$ , т. е. в интервале одного периода его изменения. Значения  $k$  из этого интервала называют первой зоной Л. Бриллюэна. Из рисунка видно, что чем выше положение разрешенной зоны по энергетической шкале, тем она шире. В реальных трехмерных

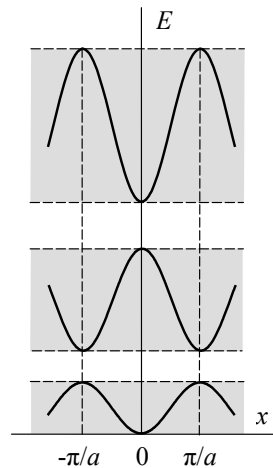


Рис. 3.8. Энергетические зоны

кристаллических структурах зоны Бриллюэна имеют часто сложную структуру. Корректное описание зон Бриллюэна опирается на понятие обратной решетки.

Образование зон можно проследить в модели почти свободных электронов. Если периодический потенциал решетки не учитывать вовсе, то электроны являются свободными. Зависимость их энергии от  $k$  является параболической. Учет периодического потенциала решетки приводит к разрывам в этой зависимости при значениях  $k$ , соответствующих границам зон Бриллюэна. Получившаяся зависимость изображена на рис. 3.9,а. Зоны Бриллюэна пронумерованы. На рисунке показаны три зоны. Поскольку свойства кристалла периодичны по  $k$  с периодом  $2\pi/a$ , кривые зависимости физических свойств от этой величины можно смещать на этот период. Если все куски зависимости, изображенной на рис. 3.9,а сместить на период, чтобы они попали в первую зону Бриллюэна, то придем к рис. 3.9,б, который аналогичен рис. 3.8. Зависимость, изображенная на рис. 3.9,а, называется схемой расширенных зон, а на рис. 3.9,б – схемой приведенных зон.

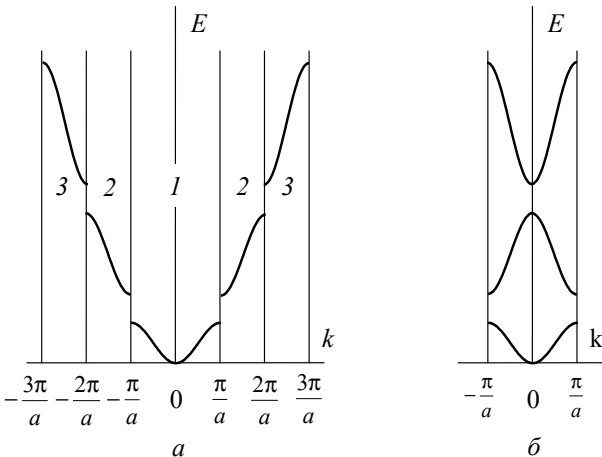


Рис. 3.9. Схема расширенных (а) и приведенных (б) зон

Свободные электроны имеют зависимость энергии от волнового числа, даваемую выражением (2.43)  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . Взяв вторую произ-

водную по  $k$ , выразим отсюда массу электрона  $m = \frac{\hbar^2}{d^2 E / dk^2}$ . Элек-

трон в кристаллической решетке не является свободным, он испытывает действие периодического потенциала, его волновая функция отличается от (2.42) и представляется функцией Блоха (3.20). Поэтому результат действия любой силы на электрон теперь будет отличаться от действия на свободный электрон. Это проявляется в том, что ускорение электрона в поле сил становится другим. Чтобы учесть влияние периодического потенциала решетки на движение электрона вводится понятие эффективной массы, которая по аналогии с приведенной формулой дается выражением:

$$m_n = \frac{\hbar^2}{d^2 E / dk^2}. \quad (3.26)$$

Эта величина может быть больше, чем масса свободного электрона  $m$ , может быть меньше, чем она, а может принимать и отрицательные значения.

Поясним это следующими общими рассуждениями. Пусть работа внешнего поля над электроном равна  $A$ . Тогда из закона сохранения энергии

$$A = E_k + U. \quad (3.27)$$

Здесь первое слагаемое – кинетическая энергия электрона, второе слагаемое – его потенциальная энергия в кристаллической решетке. В теории свободных электронов второго слагаемого не было. Допустим, что в некоторый момент времени внешнее электрическое поле совершило над электроном работу, тогда согласно закону сохранения энергии выполнено равенство (3.27). Из него видно, что приращение кинетической энергии не всегда равно работе внешнего поля. Возможны ситуации, когда приращение первого слагаемого справа меньше, чем левая часть. Доля кинетической энергии переходит в потенциальную энергию электрона в решетке. В этом случае электрон ускоряется медленнее и кажется тяжелее, чем свободный электрон. Тогда его эффективная масса больше, чем у свободного электрона  $m$ . В противоположном случае эффективная масса электрона меньше, чем у свободного электрона. Часть потенциальной энергии переходит в кинетическую. Возможна также ситуация, когда затраченная работа

переходит целиком в потенциальную энергию, да еще и часть кинетической энергии тоже переходит в потенциальную. В этом случае электрон тормозится внешним электрическим полем. Это означает, что его эффективная масса отрицательна. Таким образом, эффективная масса электрона может принимать различные значения как по величине, так и по знаку. В главе 2 мы говорили о массе электрона, считая его совсем свободным. Теперь следует ввести коррективы. В любом металле имеется влияние периодического поля решетки. Поэтому во всех формулах главы 2 под массой электрона  $m$  следует понимать его эффективную массу  $m_n$ . В общем случае отрицательная эффективная масса приводит к тому, что электрон движется против действующей на него силы. Такой электрон эквивалентен положительно заряженной частице. В приведенном ранее модельном рассмотрении проводимости полупроводников это эквивалентно понятию о положительно заряженной дырке. В металлах тоже имеются подобные электроны. Они располагаются в местах, где поверхность Ферми имеет отрицательную кривизну.

Из формул (3.23) и (3.24) следует, что эффективная масса электрона может принимать значения противоположных знаков, в зависимости от того, в какой зоне и при каком значении  $k$  она вычисляется. Например, на рис. 3.8 в верхней зоне вблизи  $k=0$  она положительна, а в зоне, расположенной ниже при том же значении  $k$ , она отрицательна. Эффективные массы электронов и дырок обозначаются как  $m_n$  и  $m_p$ .

### 3.6. Металлы, полупроводники и диэлектрики. Энергетические зоны в собственных и примесных полупроводниках

Количество электронов в разрешенной зоне может быть меньше, чем количество состояний. Так, например, у щелочных металлов на одном  $s$ -уровне количество электронов в два раза меньше, чем количество состояний. Поэтому эта зона заполнена лишь наполовину. Электроны этой зоны, называемой *зоной проводимости*, могут легко переходить на вышележащие уровни в зоне, благодаря чему осуществляется хорошая проводимость при любой температуре. Такая ситуация характерна для металлов. Зоны, изображенные на рис. 3.7, могут перекрываться между собой. Например, у элементов главной подгруппы второй группы периодической системы зоны  $2s$  и  $2p$  перекрываются друг с другом, образуя гибридную зону. Она также запол-

нена частично, что соответствует металлическому типу проводимости. Если последняя полностью заполненная зона (*валентная зона*) отделена от следующей за ней полностью пустой зоны (*зона проводимости*) *запрещенной зоной*, то такая ситуация соответствует диэлектрикам или полупроводникам. Разница здесь только в ширине запрещенной зоны. У диэлектриков она широкая, у полупроводников – более узкая. Иначе образуются зоны у элементов со структурой алмаза, изображенной на рис. 1.16. Здесь зоны *s* и *p* перекрываются так, что зона перекрытия становится запрещенной, ниже и выше которой оставшиеся части зон являются зонами валентной и проводимости соответственно.

Проводимость полупроводников при нулевой термодинамической температуре невозможна, поскольку отсутствуют свободные носители – электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне. При температуре, отличной от нулевой, термическая активация приводит к перебросу части электронов из валентной зоны в зону проводимости путем преодоления энергетического барьера запрещенной зоны. При этом в зоне проводимости возникают электроны, а в валентной зоне – дырки. Эта ситуация представлена на рис. 3.10,а. Чем выше температура и уже запрещенная зона, тем количество носителей больше. Такие полупроводники называются собственными, как и их тип проводимости. Количество появившихся электронов и дырок одинаково. Такая проводимость требует для своего осуществления достаточно высоких температур.

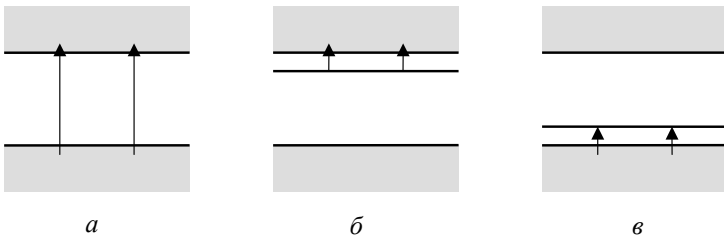


Рис. 3.10. Зонная схема полупроводников: *а* – собственного, *б* – *n*-типа, *в* – *p*-типа.

Если в кристалл полупроводника введено некоторое количество донорной примеси, то в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости возникает донорный уровень, как это изображено на рис.

3.10,б. Даже при низких температурах электроны легко переходят с этого уровня в зону проводимости, оставляя после себя положительно заряженные ионы в решетке. В этом случае имеется лишь один тип носителей – электроны в зоне проводимости. Такой полупроводник называется полупроводником *n*-типа, как и его тип проводимости. Аналогичная картина имеет место в полупроводниках *p*-типа (рис. 3.10,в). Электроны переходят из валентной зоны на акцепторный уровень, оставляя вместо себя дырку и образуя отрицательно заряженные ионы в решетке. В диэлектриках происходят процессы, аналогичные процессам в полупроводниках с широкой запрещенной зоной.

### 3.7. Концентрация носителей заряда в полупроводниках

Распределение электронов по энергии в кристалле подчиняется статистике Ферми-Дирака (см. главу 2)

$$f_n = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1}. \quad (3.28)$$

Любой энергетический уровень либо занят электроном, либо свободен, т. е. занят дыркой. Сумма вероятностей этих событий равна единице. Значит,  $f_n + f_p = 1$ , где второе слагаемое – функция распределения для дырок. Выражая ее из этого равенства, находим:

$$f_p = 1 - f_n = 1 - \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\mu - E}{kT}\right) + 1}. \quad (3.29)$$

Сравнение этой формулы с (3.28) показывает, что функции распределения для электронов и дырок одинаковы с той разницей, что энергия дырок возрастает вниз от уровня Ферми. Чем глубже находится дырка, тем больше ее энергия. Обычно в полупроводниках  $|E - \mu| \gg kT$ . Видно, что первое слагаемое в знаменателе (3.28) значительно больше единицы, и ею можно пренебречь. Тогда система электронов является невырожденной, а функция распределения электронов приобретает вид

$$f_n = \exp\left(\frac{\mu - E}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (3.30)$$

что соответствует выражению (2.38).

Плотности состояний даются выражениями типа (2.48). Для электронов и дырок они имеют одинаковый вид, только используются соответствующие эффективные массы.

$$g_n(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_n}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E}, \quad (3.31)$$

$$g_p(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_p}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E}. \quad (3.32)$$

На рис. 3.11 показаны плотности состояний в каждой из зон и функции распределения электронов и дырок. Обозначим согласно рисунку через  $\mu$  и  $\mu'$  – расстояния от дна зоны проводимости до уровня Ферми и от уровня Ферми до потолка валентной зоны соответственно.

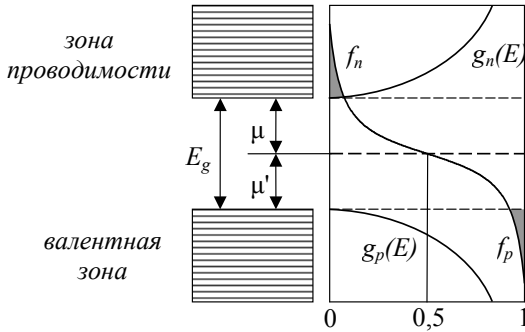


Рис. 3.11. Плотности состояний и функции распределения для электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне

Обе величины  $\mu$  и  $\mu'$  отрицательные в соответствии с выбранными ранее направлениями отсчета энергии.

$$\mu + \mu' = -E_g, \quad (3.33)$$

где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны. Найдем концентрацию электронов в зоне проводимости.  $n = \int_0^{\infty} g(E) f_n dE$ . Используя выражения (3.31) и

(3.30) из этой формулы можно получить выражение для концентрации. Интегрирование должно проводиться по энергии до верхней границы зоны проводимости. Поскольку в подинтегральном выражении энергия стоит под экспонентой со знаком минус, это выражение очень быстро уменьшается. Поэтому можно верхний предел интегрирования положить равным бесконечности. Подстановка и вычисление приводят к результату:

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_n}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \sqrt{E} dE,$$

$$n = 2 \left( \frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right). \quad (3.34)$$

Аналогичный расчет для концентрации дырок в валентной зоне приводит к результату:

$$p = 2 \left( \frac{2\pi m_p kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(\frac{\mu'}{kT}\right). \quad (3.35)$$

Произведение выражений (3.34) и (3.35) равно

$$np = 4 \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^3 (m_n m_p)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right). \quad (3.36)$$

Произведение концентраций электронов и дырок при постоянной температуре – величина постоянная.

В собственном полупроводнике, как было сказано выше, концентрации электронов и дырок одинаковы. Приравнявая правые части выражений (3.34) и (3.35), получаем:

$$\left( \frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) = \left( \frac{2\pi m_p kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(\frac{\mu'}{kT}\right).$$

Решая это уравнение совместно с (3.33) относительно  $\mu$ , находим

$$\mu = -\frac{E_g}{2} + \frac{3}{4}kT \ln \frac{m_p}{m_n}. \quad (3.37)$$

Из этой формулы следует, что при нуле температуры уровень Ферми в собственном полупроводнике расположен в середине запрещенной зоны. При увеличении температуры он слегка смещается вверх или вниз в зависимости от соотношения эффективных масс электронов и дырок. Подставляя (3.37) в (3.34) и (3.35), получим формулу для концентраций электронов и дырок в собственном полупроводнике.

$$n_i = p_i = 2 \left( \frac{2\pi \sqrt{m_p m_p} kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right). \quad (3.38)$$

Перемножив выражения (3.34) и (3.35) и воспользовавшись выражением (3.38), получим так называемый закон действующих масс

$$np = n_i^2. \quad (3.39)$$

Положение уровня Ферми в примесных полупроводниках существенно зависит от температуры. В области низких температур тепловой энергии слишком мало для осуществления перебросов электронов из валентной зоны в зону проводимости. Поэтому собственных носителей чрезвычайно мало. Иначе обстоит дело с примесными полупроводниками. Энергия ионизации примеси на 1-2 порядка меньше ширины запрещенной зоны. Поэтому при низких температурах тепловой энергии хватает, чтобы начался процесс ионизации примеси. Положение уровня Ферми определяется выражением

$$\mu = -\frac{E_d}{2} + \frac{1}{2}kT \ln \left( \frac{N_d h^3}{2(2\pi m_n kT)^{3/2}} \right). \quad (3.40)$$

Здесь  $E_d$  и  $N_d$  – энергия активации примеси (разность энергии дна зоны проводимости и донорного уровня) и концентрация донорных примесных атомов соответственно.

Аналогичное выражение для акцепторных полупроводников имеет вид

$$\mu' = -\frac{E_a}{2} + \frac{1}{2}kT \ln \left( \frac{N_a h^3}{2(2\pi m_p kT)^{3/2}} \right). \quad (3.41)$$

$E_a$  и  $N_a$  имеют аналогичный смысл. При низких температурах уровень Ферми расположен между примесным уровнем и границей ближайшей зоны. Учитывая формулы (3.34), (3.35), (3.40) и (3.41), получим концентрации электронов и дырок в электронном и дырочном полупроводниках.

$$n = \sqrt{2N_d} \left( \frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{2kT}\right), \quad (3.42)$$

$$p = \sqrt{2N_a} \left( \frac{2\pi m_p kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{2kT}\right). \quad (3.43)$$

По мере повышения температуры примесь истощается. Но пока еще температура не настолько высока, чтобы начался переброс электронов через запрещенную зону. Поэтому концентрация носителей не изменяется. Температура истощения примеси достаточно мала. Например, у германия с  $N_d \sim 10^{22} \text{ м}^{-3}$  и  $E_d \sim 0,01 \text{ эВ}$  температура истощения примеси  $T_s \approx 30 \text{ К}$ . Уровень Ферми понижается (у  $n$ -полупроводников) или повышается (у  $p$ -полупроводников), приближаясь к середине запрещенной зоны.

В области высоких температур тепловой энергии хватает для переброса электронов из валентной зоны в зону проводимости. Причем при некоторой температуре  $T_i$  концентрация собственных электронов и дырок становится больше, чем полученных при ионизации примеси. У германия с приведенными выше параметрами эта температура равна  $T_i \approx 450 \text{ К}$ . Следует заметить, что работа полупроводников в электронных приборах использует область истощения примесей, при этом концентрация основных носителей не изменяется с температурой.

Зависимость логарифма концентрации электронов в зоне проводимости электронного полупроводника от обратной температуры приведена на рис 3.12. Аналогичный вид имеет место и для соответствующей зависимости концентрации дырок в дырочном полупроводнике.

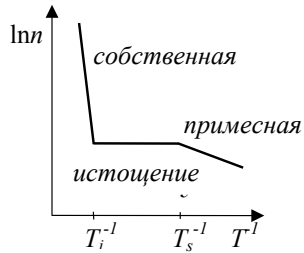


Рис. 3.12. Зависимость логарифма концентрации электронов от обратной температуры

### 3.8. Температурная зависимость подвижности носителей заряда и проводимости полупроводников

Поскольку электроны и дырки в полупроводнике представляют собой невырожденную систему, то его проводимость можно рассматривать с классической точки зрения. Скалярным аналогом формулы (2.1) является выражение  $j = enu_n + epu_p$ , где  $n$  и  $p$  – концентрации электронов и дырок,  $u_n$  и  $u_p$  – их дрейфовые скорости. При не слишком высоких значениях напряженности поля эти скорости пропорциональны ее величине.

$$u_n = b_n E, \quad u_p = b_p E. \quad (3.44)$$

Здесь  $b_n$  и  $b_p$  – подвижности электронов и дырок соответственно.

Для проводимости металлов была получена формула (2.22)  $\gamma = ne^2\tau/m$ , где в знаменателе стоит масса свободного электрона. С другой стороны из (2.1)  $j = enu = enbE$  можно получить проводимость в виде  $\gamma = enb$ . Приравнявая эти выражения для проводимости, получим

$$b = \frac{e}{m} \tau = \frac{e\bar{l}}{m\nu}, \quad (3.45)$$

где время свободного пробега  $\tau$  выражено через среднюю длину свободного пробега  $\bar{l}$  и среднюю квадратическую скорость теплового движения электронов  $\nu$  (см. (2.2)). Выражение (3.45) справедливо для электронов и дырок в полупроводнике, если под массой подразумевать их эффективные массы.

В области высоких температур рассеяние носителей происходит преимущественно на тепловых колебаниях решетки, т. е. фононах. Как было показано в главе 2, длина пробега носителей обратно пропорциональна температуре  $\bar{l} \sim T^{-1}$  (см. формулу (2.76)). Кроме того,  $\nu$  пропорциональна корню из температуры  $\nu \sim \sqrt{T}$ . Тогда подвижность  $b \sim \frac{\bar{l}}{\nu} \sim T^{-3/2}$ .

При низких температурах рассеяние носителей происходит в основном на ионизированных примесных атомах. Этот процесс похож на рассеяние частиц на ядрах, подробно изученное Э. Резерфордом. Заряженная частица, пролетая мимо ядра, отклоняется от первоначального направления.

чального направления движения так, что траектория имеет вид гиперболы. Длина свободного пробега пропорциональна четвертой степени скорости  $\bar{l} \sim v^4$ . Кроме того, длина свободного пробега обратно пропорциональна концентрации примесей  $N$ , поскольку чем больше примесных ионов, тем чаще носитель взаимодействует с ними. Тогда подвижность пропорциональна температуре в степени  $3/2$ .  $b \sim T^{3/2}/N$ . На рис. 3.13 показана температурная зависимость подвижности носителей в логарифмических координатах.

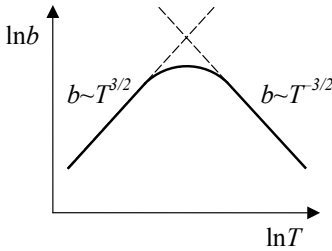


Рис. 3.13. Температурная зависимость подвижности

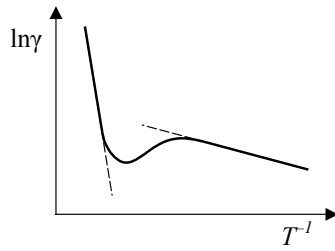


Рис. 3.14. Температурная зависимость проводимости

Как было показано выше, удельная проводимость может быть записана в виде  $\gamma = e(nb_n + pb_p)$ . Зависимость этой величины от температуры обусловлена соответствующими зависимостями концентрации носителей и их подвижностей. Зависимость подвижностей при всех температурах является степенной. В тех температурных интервалах, когда концентрация носителей имеет экспоненциальную зависимость от температуры, именно она определяет результирующую зависимость проводимости от температуры. На рис. 3.12 это два крайних интервала. В этих случаях

$$\gamma \sim \exp\left(-\frac{E_d}{2kT}\right) \quad (3.46)$$

при низких температурах, когда осуществляется ионизация примесей, либо

$$\gamma \sim \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (3.47)$$

при высоких температурах, когда интенсивно генерируются собственные носители.

В средней области графика, изображенного на рис. 3.12, соответствующей истощению примесей, концентрация носителей от температуры практически не зависит. Температурная зависимость удельной проводимости определяется только соответствующей зависимостью подвижности носителей. На рис. 3.14 показана результирующая зависимость проводимости во всем температурном интервале в полулогарифмических координатах. Средняя часть графика соответствует режиму истощения примесей. По обе стороны от нее проводимость соответствует крайним частям графика на рис. 3.12, т. е. областям ионизации примеси или собственной проводимости. Энергии активации определяются по наклону прямолинейных участков. Это либо расстояние от примесного уровня до границы зоны, либо ширина запрещенной зоны.

### 3.9. Свойства некоторых полупроводниковых материалов

Полупроводниковые материалы делятся на следующие типы: монокристаллические, поликристаллические, аморфные, неорганические, органические, магнитные. В начале главы приведен элементный состав полупроводниковых материалов. Построив дисперсионные кривые зависимости энергии от квазиволнового вектора  $\mathbf{k}$ , можно выделить *прямозонные* полупроводниковые материалы, если минимум энергии в зоне проводимости и максимум энергии в валентной зоне приходятся на одно и то же значение  $\mathbf{k}$ . В этом случае переход электрона через запрещенную зону не сопровождается его изменением. Если же положения максимума и минимума на дисперсионных кривых соответствуют разным значениям  $\mathbf{k}$ , то такие полупроводники называются *непрямозонными*. Основные свойства различных кристаллических полупроводников приведены в табл. 3.1.

Важнейшими полупроводниками, с точки зрения использования в технике, являются кремний и германий.

**Кремний.** По совокупности свойств, отработанности технологии и числу выпускаемых приборов кремний занимает ведущее место среди всех полупроводниковых материалов. Это определяется следующими факторами [1]:

Основные свойства полупроводников при 20°C

Полупроводник	Тип структуры	Плотность, Мг/м <sup>3</sup>	Температура плавления, °С	Структура зон	Ширина запрещенной зоны, эВ	Подвижность, м <sup>2</sup> /(В·с)		Диэлектрическая проницаемость
						$b_n$	$b_p$	
Si	Алмаз	2,33	1414	Непрям.	1,12	1500	480	11,9
Ge	Алмаз	5,33	937	Непрям.	0,67	3900	1900	16,0
C	Алмаз	3,52	4300	Непрям.	5,47	1800	1200	5,7
GaP	Сфалерит	4,13	1467	Непрям.	2,27	190	120	11,1
GaAs	Сфалерит	5,32	1238	Прямая	1,424	9500	450	13,1
InSb	Сфалерит	5,78	525	Прямая	0,172	78000	750	17,7
ZnS	Сфалерит	4,09	1830	Прямая	3,74	140	100	9,6
ZnSe	Вюрцит	5,26	1520	Прямая	2,70	600	28	8,1
PbS	NaCl	7,61	1078	Прямая	0,41	600	700	180

- широкая распространенность кремния в природе, доступность и дешевизна исходного сырья;
- высокая химическая стабильность;
- достаточно широкая запрещенная зона, высокая температура плавления;
- высокая технологичность материала, возможность его получения как в виде крупных монокристаллов, так и в виде тонких эпитаксиальных слоев совершенной структуры и высокой чистоты;
- легкость инверсии типа электропроводности;
- высокая растворимость легирующих примесей как донорного, так и акцепторного типа;
- отсутствие токсичности самого кремния и большинства химических соединений с ним;
- сравнительно высокая подвижность носителей зарядов;
- относительно высокая теплопроводность, превышающая теплопроводность многих металлов;

- наличие стабильного, плотного собственного оксида, обладающего пассивирующими, маскирующими и защитными свойствами.

Содержание кремния в земной коре составляет 29,5%. Его кристаллическая решетка относится к структурному типу алмаза. Он имеет непрямую структуру энергетических зон. На рис. 3.15 изображена зонная структура кремния вдоль направлений  $[111]$  и  $[100]$  в обратной решетке (пространстве квазиволновых векторов), обозначенных в треугольных скобках.

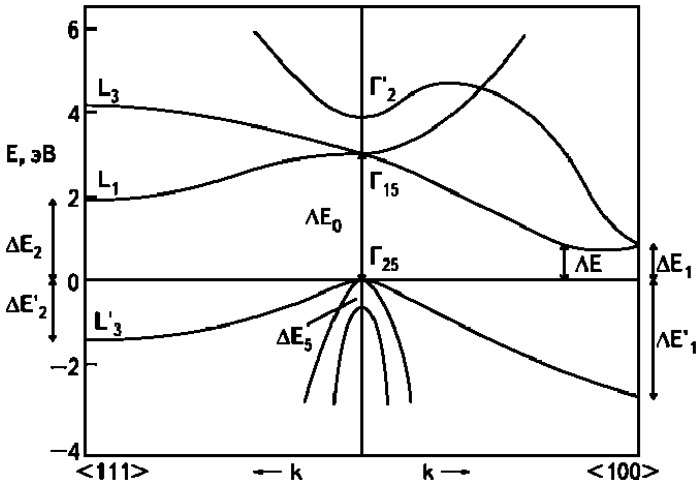


Рис. 3.15. Зонная структура кремния

На рисунке следующие обозначения.  $\Delta E = 1,12$  эВ,  $\Delta E_0 = 3,4$  эВ,  $\Delta E_5 = 0,035$  эВ,  $\Delta E_1 = 1,2$  эВ,  $\Delta E_1' = 3,1$  эВ,  $\Delta E_2 = 1,9$  эВ,  $\Delta E_2' = 2,2$  эВ. Из рисунка видно, насколько сложной бывает зонная структура реальных полупроводников.

Исходным сырьем для получения кремния является кремнезем  $\text{SiO}_2$ . Монокристаллы кремния выращиваются по методу Я. Чохральского. Он заключается в том, что очищенный кремний расплавляется в тигле в вакууме или защитной газовой среде. Затравка из небольшого монокристалла касается поверхности расплава. Путем вращения затравки и вытягивания ее со скоростью 1–2 мм/мин обра-

зуется массивный цилиндрический монокристалл. Диаметр выращенных таким методом монокристаллов достигает 200 мм и более, а длина – до 1,5 м. Необходимые легирующие элементы добавляются в расплав. Более 90% полупроводниковых приборов изготавливается на основе кремния. Обычно для этого используются монокристаллы. Сильноточные кремниевые электронные устройства успешно используются для передачи электроэнергии на большие расстояния с минимальными потерями, в энергоемких металлургических и химических производствах, на транспорте, в системах электропривода и электропитания.

В последнее время все большее применение находит поликристаллический кремний. Его используют в производстве интегральных микросхем, полевых транзисторов, преобразователях солнечной энергии, КПД которых имеет величину 10–12%.

**Германий.** Этот элемент был предсказан Д.И. Менделеевым. Получен он был через 16 лет после этого. Содержание германия в земной коре очень мало – порядка  $10^{-3}\%$ . Его получение представляет довольно трудную задачу. При этом его источником являются побочные продукты цинкового производства, коксования углей, а также медно-цинково-свинцовые руды.

Кристаллическая решетка имеет структурный тип алмаза. Его энергетическая структура имеет непрямоугольный характер. В этом он подобен кремнию. Однако подвижность его носителей значительно выше, чем у кремния. Чаще всего для легирования германия применяются сурьма, галлий и мышьяк. Собственный оксид имеет нестабильные свойства.

Для очистки германия от примесей чаще всего применяется зонная плавка. Сущность ее состоит в том, что вдоль протяженного образца передвигается расплавленная зона, возникающая вследствие индукционного нагрева. Примеси перераспределяются на поверхности раздела жидкой и твердой кристаллизующейся фазы. Отношение концентраций в твердой фазе к концентрации в жидкой фазе называется коэффициентом распределения. Таким образом большая часть примеси уходит в жидкую фазу, и после кристаллизации образец имеет меньшее содержание примесей. Обычно применяют несколько прогонов. Для выращивания монокристаллов применяется также метод Чохральского. Выращенные монокристаллы имеют диаметр до 300 мм.

Наиболее широко германий используется для изготовления диодов и транзисторов. Диоды имеют величину прямого тока до 1000 А. Недостатком таких приборов является достаточно низкое обратное напряжение. Вследствие малой ширины запрещенной зоны рабочие температуры приборов на основе германия не превышают 70 – 80°С. На его основе изготавливают варикапы, высокочастотные, СВЧ и импульсные диоды, датчики Холла.

### 4.1. Заряды в диэлектрике

Диэлектриками называются вещества, проводимость которых на 15–23 порядка меньше, чем у типичных проводников, таких как металлы. Все заряды внутри диэлектрика можно разделить на два вида. Если заряд может перемещаться внутри вещества на макроскопические расстояния, то такой заряд называется *свободным*. Образец диэлектрика можно произвольным образом зарядить, сообщив ему электрический заряд. Этот заряд является привнесенным на образец извне. Распределение его по объему образца часто является неоднородным, имеются области, где плотность заряда большая, есть области, где она малая либо меняет знак. При желании образец можно перезарядить иначе, сообщив ему другие свободные заряды. Поскольку диэлектрики плохо проводят электрический ток, движение свободных зарядов в них на макроскопические расстояния затруднены, и неоднородное распределение заряда может оставаться в диэлектрике длительное время. В отличие от рассмотренного вида зарядов внутри диэлектрика имеются и другие заряды, входящие в состав его атомов и молекул. В обычных условиях эти заряды не могут покинуть пределы молекул. Поэтому они называются *связанными*. Движение связанных зарядов ограничено размерами атомов или молекул.

Система связанных в молекулах зарядов в целом электрически нейтральна. Возможны лишь их взаимные смещения во внешнем поле на расстояния, малые в сравнении с размерами атомов. Центр положительного заряда атома совпадает с центром его ядра. Отрицательный заряд атома создается всеми его электронами. Мгновенное положение электронов очень быстро изменяется во времени. Можно рассмотреть такое движение в течение некоторого времени, когда электроны много раз побывают в различных областях пространства внутри атома. Если усреднить по времени полученное распределение заряда, то можно указать его центр. Положение центров положительного и отрицательного зарядов часто не совпадает. Это обусловлено либо воздействием электрического поля на молекулы, либо особен-

ностями их строения. В любом случае атомы или молекулы можно характеризовать их дипольными моментами.

*Диполем* называется совокупность двух разноименных зарядов одинаковой величины, разделенных некоторым расстоянием, как это изображено на рис. 4.1. Параметром, определяющим поведение диполя в электрическом поле, является *дипольный момент*  $\mathbf{p} = q\mathbf{l}$ , равный произведению положительного заряда на вектор, соединяющий заряды и направленный от отрицательного к положительному заряду. Дипольный момент определяет с одной стороны поле, создаваемое диполем как системой зарядов, а с другой стороны определяет поведение диполя во внешнем электрическом поле.

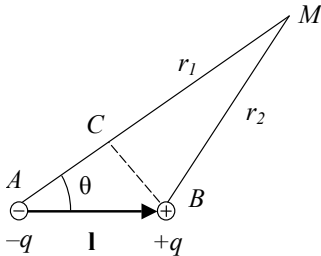


Рис. 4.1. Электрический диполь

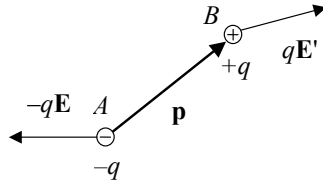


Рис. 4.2. Диполь в электрическом поле

Найдем потенциал поля, создаваемого диполем. Для этого воспользуемся принципом суперпозиции полей. Потенциалы зарядов диполя в точке  $M$  на рис. 4.1 складываются, что дает

$$\varphi = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) = \frac{q(r_1 - r_2)}{4\pi\epsilon_0 r_1 r_2}. \quad (4.1)$$

Для точек, достаточно удаленных от диполя, можно считать, что  $r_1 r_2 = r^2$  и  $r_1 - r_2 = |AC| = l \cos \theta$ . Радиус-вектор  $\mathbf{r}$  (на рисунке не показан) проведен из диполя в точку  $M$ . Причем безразлично, из какой именно точки диполя, поскольку его размеры малы по сравнению с расстоянием до этой точки. Тогда

$$\varphi = \frac{ql \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{4\pi\epsilon_0 r^3}. \quad (4.2)$$

Напряженность поля диполя  $\mathbf{E} = -\text{grad}\varphi$  удобно искать в сферической системе координат с полярной осью вдоль вектора дипольного момента. Используя выражение градиента в сферической системе координат и учитывая, что отличными от нуля его компонентами будут только две из них, а именно  $E_r = -\frac{\partial\varphi}{\partial r}$  и  $E_\theta = -\frac{1}{r}\frac{\partial\varphi}{\partial\theta}$ , находим компоненты вектора напряженности и его модуль:

$$A_r = \frac{2p \cos\theta}{4\pi\epsilon_0 r^3}, \quad E_\theta = \frac{p \sin\theta}{4\pi\epsilon_0 r^3}, \quad E = \sqrt{E_r^2 + E_\theta^2} = \frac{p}{4\pi\epsilon_0 r^3} \sqrt{1 + 3\cos^2\theta}. \quad (4.3)$$

Напряженность поля диполя убывает обратно пропорционально кубу расстояния.

Найдем силу, действующую на диполь, помещенный в неоднородное электрическое поле. Пусть  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{E}'$  – напряженности поля в точках  $A$  и  $B$  расположения зарядов диполя, изображенного на рис. 4.2. Равнодействующая сил поля равна

$$F = q\mathbf{E}' - q\mathbf{E} = q(\mathbf{E}' - \mathbf{E}). \quad (4.4)$$

Разность в скобках есть приращение вектора напряженности на отрезке  $AB$ . Ввиду малости этого отрезка это приращение может быть выражено как

$$\mathbf{E}' - \mathbf{E} = l \frac{\partial\mathbf{E}}{\partial l} = (\mathbf{I}\nabla)\mathbf{E}. \quad (4.5)$$

В справедливости последнего равенства можно убедиться следующим образом.  $(\mathbf{I}\nabla)\mathbf{E} = l_x \frac{\partial\mathbf{E}}{\partial x} + l_y \frac{\partial\mathbf{E}}{\partial y} + l_z \frac{\partial\mathbf{E}}{\partial z}$ . Слагающая, например, по оси  $x$  этого соотношения равна  $((\mathbf{I}\nabla)\mathbf{E})_x = l_x \frac{\partial E_x}{\partial x} + l_y \frac{\partial E_x}{\partial y} + l_z \frac{\partial E_x}{\partial z}$ .

С другой стороны, производная вектора  $\mathbf{E}$  по направлению  $\mathbf{I}$  равна  $\frac{\partial\mathbf{E}}{\partial l} = \cos(x, \mathbf{I}) \frac{\partial\mathbf{E}}{\partial x} + \cos(y, \mathbf{I}) \frac{\partial\mathbf{E}}{\partial y} + \cos(z, \mathbf{I}) \frac{\partial\mathbf{E}}{\partial z}$ . Умножив это равенство на

$l$ , получим, что  $l \frac{\partial\mathbf{E}}{\partial l} = (\mathbf{I}\nabla)\mathbf{E}$ ,  $x$ -компонента здесь совпадает с приведенной выше. Подставив (4.5) в (4.4), получаем окончательно

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{I}\nabla)\mathbf{E} = (\mathbf{p}\nabla)\mathbf{E}. \quad (4.6)$$

В однородном поле вектор напряженности во всех точках одинаков. Поэтому на заряды диполя действуют силы, равные по величине и противоположные по направлению. Результирующая таких сил равна нулю. Момент такой конфигурации сил, называемой парой сил, отличен от нуля. В курсе механики показывается, что момент пары сил не зависит от положения точки, относительно которой он определяется. Момент относительно точки  $A$  равен  $\mathbf{N} = [\mathbf{l}q\mathbf{E}'] = [\mathbf{p}\mathbf{E}']$ . В пределе малого размера диполя точка  $B$  стремится к точке  $A$ . Тогда выражение для момента сил принимает вид:

$$\mathbf{N} = [\mathbf{p}\mathbf{E}]. \quad (4.7)$$

Величина вращательного момента равна нулю, если векторы напряженности и дипольного момента сонаправлены.

Энергия диполя складывается из энергии его зарядов во внешнем поле. Обозначим значения потенциала поля в точках  $A$  и  $B$  как  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ . Тогда энергия диполя равна  $W = q\varphi_2 - q\varphi_1$ . Но  $\varphi_2 - \varphi_1 = -El \cos(\mathbf{l}, \mathbf{E}) = -\mathbf{l}\mathbf{E}$ , если под напряженностью поля понимать ее среднее значение. В однородном внешнем поле это значение постоянно во всех точках. Из последних выражений получаем формулу для энергии диполя во внешнем поле.

$$W = -\mathbf{p}\mathbf{E}. \quad (4.8)$$

Наименьшую энергию имеет диполь, сонаправленный с напряженностью поля.

## 4.2. Электрическое поле в диэлектриках

Электрическое поле в диэлектриках удобно изучать, рассматривая такую физическую величину, как *электрическая индукция*, называемую также *электрическим смещением*. Вектор электрической индукции  $\mathbf{D}$  диэлектрической среды выражается через напряженность поля  $\mathbf{E}$  и вектор поляризованности  $\mathbf{P}$ :

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}. \quad (4.9)$$

*Поляризованностью* среды называется суммарный дипольный момент молекул единицы объема диэлектрика.

$$\mathbf{P} = \frac{\sum \mathbf{p}_i}{\Delta V}. \quad (4.10)$$

В большинстве случаев вектор  $\mathbf{P}$  линейно связан с напряженностью  $\mathbf{E}$  поля.

$$\mathbf{P} = \chi \epsilon_0 \mathbf{E}, \quad (4.11)$$

где  $\chi$  – *диэлектрическая восприимчивость* материала. Эту величину можно связать с параметрами, относящимися к молекулам или атомам, из которых состоит диэлектрик. Каждая молекула в среднем под воздействием электрического поля приобретает дипольный момент

$$\mathbf{p}_i = \alpha \epsilon_0 \mathbf{E}, \quad (4.12)$$

где  $\alpha$  – *поляризуемость* отдельной молекулы. Учитывая, что в единице объема диэлектрика находится  $n$  молекул, из (4.11) и (4.12) можно выразить  $\chi$  через  $\alpha$ .

$$\chi = n\alpha. \quad (4.13)$$

Тогда, используя (4.9), (4.11) и (4.13), получаем

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \chi \epsilon_0 \mathbf{E} = (1 + \chi) \epsilon_0 \mathbf{E} = \epsilon \epsilon_0 \mathbf{E}. \quad (4.14)$$

Здесь  $\epsilon = (1 + \chi)$  – *относительная диэлектрическая проницаемость* среды.

В процессе поляризации на поверхности образца возникает связанный заряд. Это происходит потому, что в каждой молекуле разноименные заряды разделены в пространстве. Молекулы, расположенные на поверхности образца, ориентированы так, что они своими смещенными связанными зарядами создают заряд на поверхности. Найдем поверхностную плотность  $\sigma'$  связанных зарядов. Поляризация выделенного на рис. 4.3 объема равна  $P = pV = pSd$ . С другой стороны эту поляризацию можно представить как дипольный момент двух

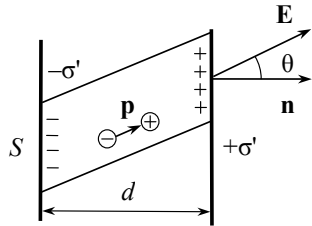


Рис. 4.3. Пластина диэлектрика в электрическом поле

связанных зарядов на поверхности  $P = S\sigma' \frac{d}{\cos\theta}$ . Приравнивая эти выражения, получаем:

$$\sigma' = p \cos\theta = p_n, \quad (4.15)$$

т. е. поверхностная плотность связанных зарядов равна нормальной составляющей поляризованности.

Определим физический смысл величины  $\epsilon$ . Для этого рассмотрим плоскопараллельную пластину диэлектрика, помещенную во внешнее поле напряженностью  $\hat{A}_0$  с направлением вдоль нормали  $\mathbf{n}$  к поверхности пластины. Под действием поля связанные заряды в пластине перераспределяются так, что на поверхности возникает их плотность  $\pm\sigma'$ . Это приводит к возникновению напряженности поля связанных зарядов внутри пластины, равной  $E' = \sigma'/\epsilon_0$ . Направление этой напряженности противоположно направлению внешнего поля. Тогда результирующее поле  $E$  в пластине определится суперпозицией внешнего и внутреннего полей:

$$\hat{A} = \hat{A}_0 - \hat{A}' = \hat{A}_0 - \frac{\sigma'}{\epsilon_0}. \quad (4.16)$$

Используем выражения (4.11), (4.15) и учтем, что  $p_n = p$ . Получаем:

$$E = E_0 - \chi E, \quad (1 + \chi)E = E_0, \quad E = \frac{E_0}{\epsilon}. \quad (4.17)$$

Таким образом, относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  показывает во сколько раз поле внутри диэлектрика слабее, чем в вакууме.

Предыдущие рассуждения относились к так называемой изотропной среде, свойства которой одинаковы во всех направлениях. Иной случай представляет анизотропная среда, характерная для кристаллических твердых тел. В такой среде векторы напряженности и индукции в общем случае не совпадают по направлению. Связь между ними осуществляется при помощи тензора второго ранга  $\epsilon_{ij}$ .

$$D_i = \epsilon_0 \sum_{i,j} \epsilon_{ij} E_j \quad (4.18)$$

Откликом диэлектрика на внешнее воздействие – приложение электрического поля – является возникновение в нем поляризованности. Причинами ее являются те или иные смещения частиц внутри молекул или самих этих молекул. Если такие смещения носят квазиупругий характер, то поляризация называется *упругой*. Ее еще называют *деформационной*, поскольку она возникает вследствие деформации электронных оболочек атомов или ионной решетки. Такие деформации крайне малы по абсолютной величине, потому что деформируемые элементы удерживаются в равновесии внутренней квазиупругой силой, весьма значительной по величине. Даже во внешнем поле, например  $10^7$  В/м, смещение электронов в атоме не превосходит  $10^{-15}$  м. Если же такие смещения связаны с преодолением энергетических барьеров за счет тепловой энергии, то поляризация называется *релаксационной* (*замедленной* или *тепловой*). Во всех случаях замедленной поляризации значительную роль играет тепловое движение, поэтому имеется значительная зависимость диэлектрической проницаемости от температуры.

#### 4.3. Расчет локального поля

Формула (4.12) имеет приближенный характер. Дело в том, что более точное рассмотрение должно учитывать, что истинное микроскопическое поле  $\mathbf{E}'$ , действующее на молекулу, на самом деле отличается от усредненного электрического поля, созданного внешним источником, а также и другими молекулами самого диэлектрика. Для более точного расчета поля  $\mathbf{E}'$  необходимо воспользоваться следующим приемом. Рассматриваемый далее метод в основном применим к газам, неполярным жидкостям и кристаллам кубической симметрии. Для упрощения рассмотрим бесконечно протяженную диэлектрическую среду. Внутри нее выделим небольшой шаровой объем. Он должен быть такой величины, чтобы мог включать в себя рассматриваемую молекулу, расположенную в его центре, и еще небольшое количество ее соседей. Локальное поле,

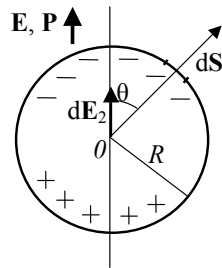


Рис. 4.4. Полость в диэлектрике

действующее на рассматриваемую молекулу, можно представить в виде следующей суммы.

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}_3. \quad (4.19)$$

Здесь первое слагаемое справа – поле, созданное диэлектрической средой, расположенной вне выделенного шара; второе слагаемое – поле в центре шара, созданное поверхностной плотностью связанного заряда на сфере, ограничивающей шар; третье слагаемое – поле в центре шара от ближайших соседних молекул, расположенных внутри этого шара.

Первое слагаемое в (4.19)  $\mathbf{E}_1$  можно считать усредненным полем всего диэлектрика. Влияние полости на это поле пренебрежимо мало, поскольку малы ее размеры в сравнении с объемом всего диэлектрика. Таким образом  $\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}$ . Второе слагаемое в (4.19) обусловлено суперпозицией полей элементов связанных зарядов  $\sigma' dS$ , размещенных на сфере – границе области радиуса  $R$ . Согласно закону Кулона вклад  $dE_2$  в полную напряженность от этого элемента равен (см. рис. 4.4)

$$dE_2 = \frac{\sigma' dS}{4\pi\epsilon_0 R^2} \cos\theta. \quad (4.20)$$

Поверхностная плотность связанных зарядов, как показано выше, равна нормальной к элементарной площадке  $dS$  компоненте вектора поляризованности.

$$|\sigma'| = |P_n| = P \cos\theta. \quad (4.21)$$

Элемент площади сферы можно записать в сферической системе координат как

$$dS = R^2 \sin\theta d\theta d\psi. \quad (4.22)$$

Здесь  $R$  – радиус сферы,  $\theta$  и  $\psi$  – полярный и азимутальный углы. Подставляя (4.21) и (4.22) в (4.20) после интегрирования по полусфере и удвоения результата с учетом второй полусферы, получаем:

$$E_2 = \frac{2P}{4\pi\epsilon_0} \int_0^{\pi/2} \cos^2\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\psi = \frac{P}{3\epsilon_0}. \quad (4.23)$$

Относительно слагаемого  $\mathbf{E}_3$  можно сказать следующее. В кристаллах с высокой симметрией, например, кубических, в силу соотношений симметрии поле молекул в центральной точке  $O$  равно нулю. Не станем здесь приводить более подробные выкладки, поясняющие роль высокой симметрии в получении этого результата. Аналогичным будет результат и в случае газов, где расположения и ориентации молекул хаотичны, а их поле в среднем равно нулю. Таким образом, выражение (4.19) принимает вид:

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0}. \quad (4.24)$$

Подставим (4.24) в (4.11) вместо  $\mathbf{E}$  и учтем (4.13). Получим

$$\mathbf{P} = n\alpha\epsilon_0 \left( \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0} \right). \quad (4.25)$$

Разрешая это уравнение относительно  $\mathbf{P}$ , имеем:  $\mathbf{P} = \frac{3n\alpha}{3-n\alpha} \epsilon_0 \mathbf{E}$ .

Для электрической индукции на основании (4.9) можно записать выражение

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \left( 1 + \frac{3n\alpha}{3-n\alpha} \right) \mathbf{E} = \epsilon \epsilon_0 \mathbf{E}. \quad (4.26)$$

Тогда  $\left( 1 + \frac{3n\alpha}{3-n\alpha} \right) = \epsilon$ . Выражаем отсюда  $n\alpha$  и получаем:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{n\alpha}{3}. \quad (4.27)$$

Это выражение называется формулой Р. Клаузиуса – Ф. Моссотти. Если выразить  $n$  через массовую плотность материала  $\rho_0$  и его молярную массу  $M$ , то получим:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho_0} = \frac{N_A \alpha}{3} = \text{const}, \quad (4.28)$$

где  $N_A$  – число Авогадро. Величина, стоящая справа в числителе, называется молярной восприимчивостью диэлектрика. Из формулы

(4.27) видно, что относительная диэлектрическая проницаемость неполярных диэлектриков не зависит от температуры, если только плотность, а значит и объем, не изменяются.

#### 4.4. Электронная упругая поляризация

В таком механизме поляризации происходит деформация и упругое смещение электронных оболочек атомов относительно ядер под действием электрического поля. В отсутствие поля усредненные центры отрицательного и положительного зарядов атомов совпадают.

Под действием поля происходит смещение отрицательного заряда относительно положительного, что приводит к появлению индуцированного дипольного момента атома или молекулы. На рис. 4.5 слева условно показано взаимное расположение ядра и электронной оболочки водородоподобного атома в отсутствие поля, а справа – строение деформированного полем атома. Продолжительность такого процесса порядка  $10^{-16}$  –  $10^{-17}$  с. Основной вклад в этот процесс вносят валентные электроны, слабее связанные с ядром, чем электроны внутренних оболочек. Поляризуемость атомов возрастает по мере увеличения их размера. Этот вид поляризации является наименее инерционным из всех и проявляется вплоть до частот оптического спектра электромагнитных волн. Такой вид поляризации встречается во всех без исключения диэлектриках.

Кратко рассмотрим теорию такого вида поляризации. При смещении электронной орбиты сила  $F$ , действующая со стороны ядра на электрон, имеет составляющую  $F_1$  вдоль отрезка, соединяющего центры положительного и отрицательного зарядов. Первый расположен в центре ядра, второй – в центре орбиты. Учитывая закон Кулона и простое геометрическое соотношение, имеем:

$$F = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(r^2 + x^2)}, \quad \sin \theta = \frac{x}{\sqrt{r^2 + x^2}} \quad (4.29)$$

$$F_1 = \frac{e^2 x}{4\pi\epsilon_0(r^2 + x^2)^{3/2}} \quad (4.30)$$

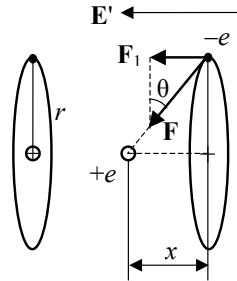


Рис. 4.5. Смещение электронной орбиты

Внешнее локальное электрическое поле обычно меньше внутреннего поля ядра. Поэтому смещение орбиты весьма мало в сравнении с ее радиусом, т.е.  $x \ll r$ . Тогда из (4.30) получаем:

$$F_1 = \frac{e^2 x}{4\pi\epsilon_0 r^3} = kx, \quad k = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3}. \quad (4.31)$$

Условие равновесия системы требует равенства внешней силы со стороны локального поля  $E'$  и внутренней квазиупругой силы.

$$eE' = kx, \quad (4.32)$$

Дипольный момент атома равен  $p = ex$ , откуда с учетом (4.31) и (4.32) получаем  $p = e^2/k \cdot E'$ . Учитывая выражение (4.12), находим упругую электронную поляризуемость атома

$$\alpha_{y\bar{e}} = \frac{e^2}{\epsilon_0 k}, \quad \alpha_{y\bar{e}} = 4\pi r^3. \quad (4.33)$$

Этот механизм может описываться формулой, подобной (4.27), где вместо диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  на оптических частотах записывается квадрат показателя преломления  $n_0^2$ , поскольку, как известно  $n_0^2 = \sqrt{\epsilon\mu}$ , а относительная магнитная проницаемость  $\mu$  на таких частотах равна 1. Получившаяся формула называется формулой Л. Лоренца – Х. Лоренца и имеет вид

$$\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = \frac{n\alpha_{y\bar{e}}}{3}. \quad (4.34)$$

Обозначения здесь такие же, как и в предыдущих параграфах. Формулу получили датский физик Л. Лоренц и голландский физик Х. Лоренц независимо друг от друга. Их статьи с сообщениями о получении формулы были опубликованы практически одновременно в 1880 году. Если вещество состоит из частиц нескольких сортов с поляризуемостями  $\alpha_i$  и объёмными концентрациями  $n_i$ , то формула принимает вид:

$$\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = \frac{1}{3} \sum_i n_i \alpha_i. \quad (4.35)$$

Как и (4.27) формулу Лоренца – Лоренца можно записать в виде:

$$\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \frac{M}{\rho_0} = \frac{N_A \alpha}{3}, \quad (4.36)$$

Для постоянных полей или в области низких частот эта формула переходит в (4.28).

#### 4.5. Ионная упругая поляризация

Такой вид поляризации возникает при индуцированном смещении двух подрешеток ионных кристаллов из положительных и отрицательных ионов. Смещения эти также очень малы. На рис. 4.6а схематически изображена решетка ионного кристалла в отсутствие внешнего поля. Включение поля взаимно смещает разноименно заряженные подрешетки (рис. 4.6б). При нагревании кристалла расстояния между ионами увеличиваются, силы связи между ними уменьшаются. Поэтому при нагревании смещение подрешеток и диэлектрическая проницаемость увеличиваются. Время установления такой поляризации примерно на три порядка больше по сравнению с предыдущей и составляет  $10^{-13} - 10^{-14}$  с. Это объясняется большей массой ионов. Диэлектрическая проницаемость остается постоянной вплоть до частот инфракрасного диапазона.

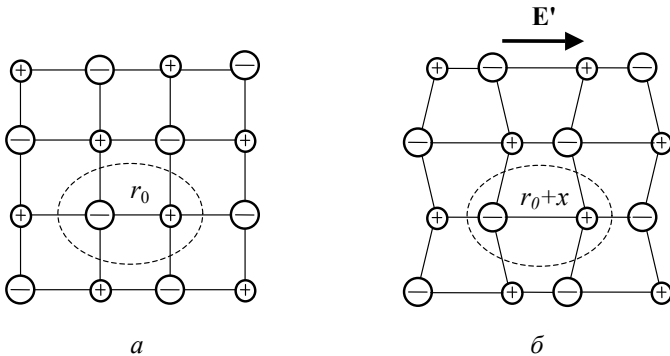


Рис. 4.6. Ионный кристалл: *а* – поля нет, *б* – поле включено.

Найдем поляризуемость, рассматривая пару разноименных соседних ионов в решетке. Энергия взаимодействия двух ионов зарядов

$Z_i e$  в зависимости от расстояния между ними равна сумме отрицательной энергии их притяжения с учетом постоянной Маделунга  $\alpha_M$  и положительной энергии отталкивания.

$$U(r) = -\frac{Z_1 Z_2 \alpha_M e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{C}{r^n}. \quad (4.37)$$

Значение показателя  $n$  для разных типов ионов составляет величину в диапазоне от 7 до 11. При равновесном расстоянии в решетке между ионами  $r_0$  энергия взаимодействия имеет минимум. Взяв производную по  $r$  и приравняв ее к нулю, найдем значение коэффициента  $C$ .

$$\tilde{N} = \frac{Z_1 Z_2 \alpha_M e^2 r_0^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n}. \quad (4.38)$$

Подставив (4.38) в (4.37), получаем:

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2 \alpha_M e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{r_0^{n-1}}{nr^n} - \frac{1}{r} \right). \quad (4.39)$$

Вблизи минимума функция (4.39) представляется параболой  $U(x) = kx^2/2$  в зависимости от смещения  $x = r - r_0$  (см. рис. 4.6,б). Приравняв вторую производную по  $x$  от этого выражения и вторую производную от (4.39), где вместо  $r$  подставляем  $r_0 + x$ , находим:

$$k = \frac{Z_1 Z_2 \alpha_M e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} (n-1). \quad (4.40)$$

Получение этой формулы использовало соотношение  $x \ll r_0$ , которое аналогично подобному соотношению в случае электронной упругой поляризации. Подставим (4.40) в первую формулу (4.33) и найдем ионную поляризуемость.

$$\alpha_\pm = \frac{4\pi r_0^3}{Z_1 Z_2 \alpha_M (n-1)}. \quad (4.41)$$

Часто ионы представляют жесткими шарами радиусов  $r_a$  (анион) и  $r_k$  (катион). Тогда их равновесное расстояние  $r_0 = r_a + r_k$ . Выражение (4.41) принимает вид:

$$\alpha_\varepsilon = \frac{4\pi(r_a + r_\varepsilon)^3}{Z_1 Z_2 \alpha_M (n-1)}. \quad (4.42)$$

По порядку величины ионная поляризуемость близка к электронной, даваемой второй формулой (4.33).

#### 4.6. Дипольная упругая поляризация

Молекулы многих диэлектриков имеют такое строение, что они обладают собственными дипольными моментами даже в отсутствие поля. Такие диэлектрики называются *полярными*. Существуют кристаллы, в узлах решетки которых дипольные молекулы достаточно сильно взаимодействуют, в результате чего дипольная структура упорядочивается. Результатом этого является наличие т.н. внутреннего электрического поля.

На рис 4.7 изображено направление такого внутреннего поля  $\mathbf{E}_{\text{вн}}$ . Пусть под углом  $\beta$  к нему включили внешнее поле с локальной напряженностью  $\mathbf{E}'$ . Молекула, имеющая собственный дипольный момент  $\mathbf{p}_0$ , первоначально направленный вдоль внутреннего поля, под действием поля повернулась на малый угол  $\gamma$ . Угол мал по той причине, что внутреннее поле гораздо сильнее внешнего.

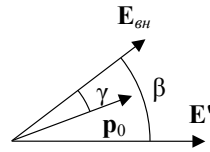


Рис. 4.7. Дипольная упругая поляризация

Вдоль направления внешнего поля возник избыточный дипольный момент, равный

$$p = p_0 \cos(\beta - \gamma) - p_0 \cos\beta = p_0 \left( \sin\beta \sin\gamma - 2 \cos\beta \sin^2 \frac{\gamma}{2} \right). \quad (4.43)$$

Поскольку угол  $\gamma$  мал по сравнению с  $\beta$ , в выражении (4.43) вторым слагаемым можно пренебречь. Тогда

$$p = p_0 \sin\beta \sin\gamma. \quad (4.44)$$

Ориентация диполя определяется равенством моментов сил, действующих со стороны каждого из полей.

$$p_0 E' \sin(\beta - \gamma) = p_0 E_{\text{вн}} \sin\gamma. \quad (4.45)$$

Считая  $\sin(\beta - \gamma) \approx \sin \beta$ , выразим  $\sin \gamma$  и подставим его в (4.44):

$$p = p_0 \frac{E'}{E_{ai}} \sin^2 \beta. \quad (4.46)$$

Можно избавиться от напряженности внутреннего поля в последней формуле, если записать энергию молекулярного диполя в этом поле (энергию межмолекулярной связи) как  $U_0 = -p_0 E_{ai} \cos \gamma \approx -p_0 E_{ai}$ . Выражая  $E_{вн}$  и подставляя в (4.46), окончательно получаем:  $p = p_0^2 \sin^2 \beta \frac{E'}{|U_0|}$ . Отсюда следует, что поляризуемость равна

$$\alpha_{\dot{a}0} = \frac{p_0^2 \sin^2 \beta}{\epsilon_0 |U_0|}. \quad (4.47)$$

Из формулы (4.47) видно, что поляризуемость в случае дипольной упругой поляризации анизотропна, поскольку в ее выражение входит угол между внешним и внутренним полем.

#### 4.7. Дипольная релаксационная поляризация

Как уже указывалось, молекулы полярных диэлектриков обладают собственным дипольным моментом, даже если внешнего электрического поля нет. Наличие дипольного момента обусловлено несимметричным строением молекул, когда центры положительного и отрицательного зарядов находятся в различных точках. Примером может служить молекула воды. Она напоминает треугольник, в одной вершине которого находится ион кислорода, а в двух других – ионы водорода. Угол при вершине с кислородом  $104^\circ 27'$ .

В случае отсутствия поляризующего поля все дипольные моменты молекул имеют хаотическую направленность в пространстве вследствие теплового разброса. Внешнее поле, в которое помещен диэлектрик, оказывает на молекулы и их дипольные моменты ориентирующее действие. На каждую молекулу с дипольным моментом  $\mathbf{p}_0$  действует момент сил  $\mathbf{N} = [\mathbf{p}_0 \mathbf{E}']$ , который стремится повернуть диполи по направлению поля. Такому процессу упорядочения диполей противодействует тепловое движение, оказывающее дезориентирую-

шее действие на систему диполей. Результирующая поляризованность материала определяется противоборством этих двух факторов.

Рассмотрим сферическую систему координат. В ее центр поместим диполь, которому эквивалентна полярная молекула. Окружим ее сферой, а линию диполя продлим до пересечения со сферой. Точка на сфере указывает ориентацию диполя данной молекулы. В отсутствие поля ориентации всех диполей равновероятны, поэтому точки, соответствующие ориентациям диполей вещества, равномерно распределены по сфере.

Выберем полярную ось вдоль направления поля. Построим два конуса с вершинами в центре сферы, оси которых совпадают с полярной осью, а образующие составляют с ней углы  $\theta$  и  $\theta + d\theta$ . Площадь сферического слоя равна  $dS = 2\pi R \sin \theta \cdot R d\theta$ , ей соответствует телесный угол  $d\Omega = \frac{dS}{R^2} = 2\pi \sin \theta d\theta$ . Вероятность попадания точки в указанном построении в слой пропорционально величине этого телесного угла.

$$w_0 = A \sin \theta d\theta, \quad (4.48)$$

где  $A$  – некоторая константа. Равномерное распределение точек нарушится после включения поля. Молекулы, обладающие дипольным моментом  $\mathbf{p}_0$ , имеют энергию в электрическом поле напряженности  $\mathbf{E}'$ , равную  $W = -\mathbf{p}_0 \mathbf{E}'$ . Распределение точек по сфере можно получить, воспользовавшись теоремой Больцмана. В формуле распределения должен появиться множитель  $\exp(-W/kT)$ . Это означает, что вероятность попадания точки в нужную область равна

$$w = A \exp(a \cos \theta) \sin \theta d\theta, \quad (4.49)$$

где введено обозначение  $a = p_0 E' / kT$ . Найдем статистическое среднее дипольного момента молекулы

$$\langle p \rangle = \langle p_0 \cos \theta \rangle = p_0 \frac{\int_0^\pi \cos \theta \exp(a \cos \theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta d\theta}. \quad (4.50)$$

После вычисления интегралов получаем

$$\langle p \rangle = p_0 L(a), \quad (4.51)$$

где введено обозначение функции П. Ланжевена  $L(a) = \text{cth } a - 1/a$ . При комнатных и более высоких температурах величина  $a$  обычно мала  $a \ll 1$ . В области малых  $a$  эта функция может быть разложена в ряд по аргументу. Оставляя только слагаемое первого порядка по аргументу (следующие слагаемые будут третьего, пятого и т. д. порядков), можно записать:  $L(a) \approx a/3$ . Это приводит к выражению

$$p = \frac{p_0^2 E'}{3kT}. \quad (4.52)$$

Здесь угловые скобки, означающие усреднение, опущены.

Смысл формулы (4.52) очевиден: чем больше напряженность поля, тем больше его ориентирующее действие, тем больше средняя величина дипольного момента. Температура оказывает дезориентирующее действие на систему диполей. Поэтому чем больше температура – тем меньше величина среднего момента. Коэффициент при  $E'$  играет роль поляризуемости молекулы.

$$\alpha_{\text{ад}} = \frac{p_0^2}{3\epsilon_0 kT}. \quad (4.53)$$

Поэтому сразу можно записать выражение, аналогичное (4.27).

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{p_0^2 n}{9\epsilon_0 kT}. \quad (4.54)$$

Если в диэлектрике молекулы обладают дипольным моментом и могут деформироваться в электрическом поле подобно деформации ионной молекулы, то эти эффекты суммируются. Согласно Ланжевене и Дебаю для этого случая можно записать

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{n}{3} \left[ \alpha_e + \frac{p_0^2}{3\epsilon_0 kT} \right]. \quad (4.55)$$

Для газов величина  $\epsilon$  очень мало отличается от 1, поэтому

$$\epsilon = 1 + n \left[ \alpha_e + \frac{P_0^2}{3\epsilon_0 kT} \right]. \quad (4.56)$$

#### 4.8. Ионная релаксационная поляризация

Этот вид поляризации может проявляться только в твердых диэлектриках с ионным характером связи, структура которых в значительной степени нерегулярна. Это неорганические стекла, керамика, аморфно-кристаллические материалы. В них имеются ионы обоих знаков, которые могут занимать несколько эквивалентных положений. Эти положения разделены потенциальным барьером, преодоление которого осуществляется термоактивационным путем.

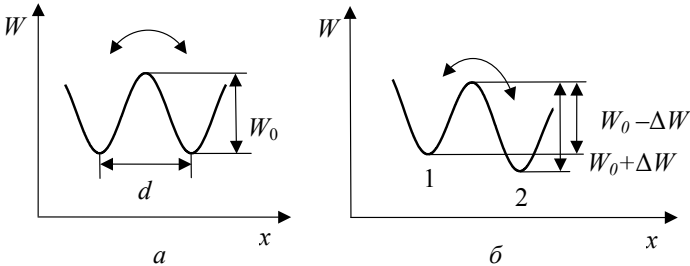


Рис. 4.8. Энергетический барьер без внешнего поля (а) и во внешнем поле (б)

На рис. 4.8а изображена соответствующая энергетическая конфигурация. Наличие внешнего электрического поля делает положения иона в этих ямах неэквивалентными, что изображено на рис. 4.8б. На исходную конфигурацию накладывается линейная зависимость энергии от координаты в направлении поля. При этом изменяются как энергия иона во второй яме, так и высота барьера. Возникают преимущественные перескоки в более глубокие ямы. Симметрия, присущая состоянию без электрического поля, когда вероятность перескоков во всех направлениях была одинаковой, нарушается. Ионы смещаются вдоль поля в новые положения так, что возникает результирующий дипольный момент.

Примером осуществления такого механизма может служить поляризация в кристаллическом материале, имеющем большую концентрацию вакансий обоих знаков. Отсутствие в ионной решетке иона какого-либо знака образует вакансию, которая имеет заряд, противоположный заряду отсутствующего иона. Требование электрической нейтральности всего кристалла приводит к ра-

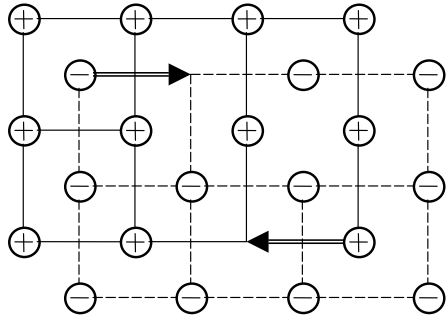


Рис. 4.9. Смещения ионов в электрическом поле

венству количества вакансий обоих знаков заряда. На рис. 4.9 изображены смещения ионов в описываемой ситуации. Кроме того, часть ионов может находиться в положениях междуузлий. Переходы в соседние междуузлия нарушает первоначально имевшийся баланс ориентаций локальных дипольных моментов. Диэлектрическая проницаемость с повышением температуры растет по двум причинам. Во-первых, ослабляются связи ионов в решетке, а во-вторых, при нагревании увеличивается число вакансий и ионов, участвующих в процессе. Ионно-релаксационная поляризация проявляется до частот порядка  $10^6 - 10^{10}$  Гц. Этот вид поляризации связан с рассеянием энергии в образце.

Считаем, что движение иона происходит в ограниченной области, перескоки осуществляются только в ближайшие положения равновесия вследствие кулоновского притяжения образовавшихся двух центров электрического заряда. Количество ионов, переходящих в такие положения вдоль выбранного направления, равно

$$n = \frac{n_0}{6} v \exp\left(-\frac{W_0}{kT}\right), \quad (4.57)$$

где  $n_0$  – полное число ионов в единице объема, способных совершать переходы, из них только шестая часть движется в выбранном направлении,  $v$  – частота колебаний ионов (порядка дебаевской  $10^{13}$  Гц),  $W_0$  – величина энергетического барьера. Экспоненциальный множитель в (4.57) дает долю удачных попыток перескоков.

Включение внешнего электрического поля  $E$  делает положения равновесия слева и справа от барьера неэквивалентными. Именно, справа на рис. 4.8,б глубина энергетической ямы больше. Это происходит потому, что на первоначальный энергетический рельеф из двух симметричных ям накладывается линейная функция энергии заряда в однородном поле. В этом случае величина энергетического барьера для скачков вправо уменьшается на  $\Delta W = qdE/2$ , а влево – увеличивается на эту же величину. Обозначим через  $\Delta n$  уменьшение числа ионов в левой яме, равное его увеличению в правой яме. Соответствующие концентрации будут следующими:

$$n_1 = \frac{n_0}{6} - \Delta n \quad \text{и} \quad n_2 = \frac{n_0}{6} + \Delta n. \quad (4.58)$$

Каждый сместившийся на расстояние между ямами  $d$  ион заряда  $q$  создает дипольный момент, поэтому возникает поляризованность  $P = \Delta nqd$ . Тогда поляризуемость равна

$$\alpha_{\text{эд}} = \frac{P}{\epsilon_0 n_0 E} = \frac{\Delta nqd}{\epsilon_0 n_0 E}. \quad (4.59)$$

Изменение во времени величины  $n_1$  определяется количеством уходящих из левой ямы ионов и приходящих в нее ионов из правой ямы

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1 v \exp\left(-\frac{W_0 - \Delta W}{kT}\right) + n_2 v \exp\left(-\frac{W_0 + \Delta W}{kT}\right). \quad (4.60)$$

Подставляя сюда (4.58), получаем

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} = v \exp\left(-\frac{W_0}{kT}\right) & \left[ \frac{n_0}{6} \left( \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right) - \exp\left(\frac{\Delta W}{kT}\right) \right) + \right. \\ & \left. + \Delta n \left( \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right) + \exp\left(\frac{\Delta W}{kT}\right) \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.61)$$

В случае слабых полей  $\Delta W \ll kT$ . Тогда, раскладывая экспоненты в ряд Б. Тейлора с оставлением первых двух слагаемых, получаем

$$\frac{dn_1}{dt} = 2\nu \exp\left(-\frac{W_0}{kT}\right) \left[ \Delta n - \frac{n_0 q d E}{12kT} \right]. \quad (4.62)$$

Введем обозначения

$$2\nu \exp\left(-\frac{W_0}{kT}\right) = \frac{1}{\tau}, \quad \frac{n_0 q d E}{12kT} = A. \quad (4.63)$$

Величина  $\tau$  имеет размерность времени и называется временем релаксации. Заменяя, согласно (4.58)  $\frac{d(n_1)}{dt} = -\frac{d(\Delta n)}{dt}$ , получаем для  $\Delta n$  дифференциальное уравнение

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -\frac{\Delta n - A}{\tau}. \quad (4.64)$$

Решение этого уравнения:

$$\Delta n = A + B \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (4.65)$$

Неизвестную постоянную  $B$  найдем из начального условия  $\Delta n = 0$  при  $t = 0$ .

$$\Delta n = \frac{n_0 q d}{12kT} E \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right). \quad (4.66)$$

Подставляем (4.66) в (4.59).

$$\varepsilon_{\dot{\omega}} = \frac{q^2 d^2}{12kT\varepsilon_0} \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right). \quad (4.67)$$

Через достаточно большое время устанавливается постоянное значение этой величины

$$\varepsilon_{\dot{\omega}} = \frac{q^2 d^2}{12kT\varepsilon_0}. \quad (4.68)$$

Применяемое здесь среднее поле в диэлектрике отлично от локального поля, использованного ранее. Более правильный вывод, основанный на использовании локального поля, несколько более громоздкий, но приводит почти к тому же результату.

#### 4.9. Электронная релаксационная поляризация

Первый механизм подобен описанному выше ионно-релаксационному. Отличие заключено в том, что перескоки осуществляют не ионы, а электроны, слабо связанные с точечными дефектами – вакансиями или примесными атомами. Этот механизм характерен для веществ, содержащих соединения переменной валентности. Примером являются оксиды титана, циркония, ниобия, тантала. Эти соединения входят в состав керамических материалов и имеют большую концентрацию кислородных вакансий, несущих положительный заряд. Эти эффективные заряды вакансий являются ловушками для электронов. На температурной зависимости диэлектрической проницаемости имеется максимум. Сама же величина  $\epsilon$  таких веществ имеет значительную величину.

#### 4.10. Миграционная и резонансная поляризации

Этот механизм свойственен твердым диэлектрикам при наличии в них макроскопически неоднородной структуры. Такими неоднородностями являются проводящие и полупроводящие включения, волокна, поры, слои с различной проводимостью. Во внешнем электрическом поле происходит перемещение свободных зарядов в таких включениях, что ведет к их поляризации. Образуются диполи макроскопических масштабов. В слоистых материалах, таких, например, как текстолит и гетинакс, возникающая поляризация называется межслойной. Время релаксации таких процессов занимает интервал  $10^{-4} - 10^5$  с. Это значит, что она проявляется в постоянных полях либо на низких частотах. При частоте, большей 500 Гц, она не проявляется. Увлажнение материала приводит к более интенсивному протеканию описанных процессов, потому и к возрастанию  $\epsilon$ . На рис. 4.10 изображена зависимость емкости конденсатора с электротехническим картоном от частоты для влажного образца 1 и для сухого 2. Емкость сухого образца от частоты не зависит. Емкость же влажного образца уменьшается с ростом частоты. Для контроля

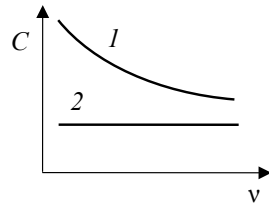


Рис. 4.10. Зависимость емкости конденсатора от частоты: 1 – влажный диэлектрик, 2 – сухой диэлектрик.

влажности изоляций кабелей, трансформаторов и т.п. измеряют емкость на частотах 2 и 50 Гц. Если их отношение  $C_2/C_{50} > 1,2 \div 1,3$ , то изоляция считается увлажненной и требуется ее сушка.

Резонансная поляризация наблюдается, если частота колебаний поля совпадает с одной из собственных частот молекул, атомов или валентных электронов. При резонансе увеличивается поглощение энергии. Такое явление может возникать в СВЧ или оптическом диапазонах. Вблизи линии поглощения наблюдается т.н. аномальная дисперсия, при которой показатель преломления среды  $n = \sqrt{\epsilon}$  уменьшается с частотой электромагнитного поля.

#### 4.11. Доменная поляризация

Этот вид поляризации встречается у т.н. *сегнетоэлектриков*. Некоторые кристаллы обладают весьма большими значениями относительной диэлектрической проницаемости, которая, в свою очередь, зависит от предыстории образца и значения напряженности внешнего поля. Первым веществом, где был обнаружен такой тип поляризации, была сегнетова соль, откуда и произошло название этого типа поляризации – *сегнетоэлектрическая*.

С точки зрения внутреннего строения сегнетоэлектрик представляется состоящим из совокупности областей, называемых сегнетоэлектрическими *доменами*. Молекулы каждого из доменов имеют строго параллельные моменты, а сам домен поляризован до насыщения. Домены образуются за счет взаимодействия между дипольными моментами соседних молекул. Это взаимодействие передается следующим соседям и т. д. Однако превращение всего кристалла в один домен энергетически невыгодно, поскольку такой кристалл создает в окружающем пространстве электрическое поле, что связано с дополнительной энергией. Поле это можно уменьшить, если кристалл разделится на несколько доменов с различной ориентацией поляризованности. Такое разделение сопровождается появлением границ между доменами, что несколько уве-

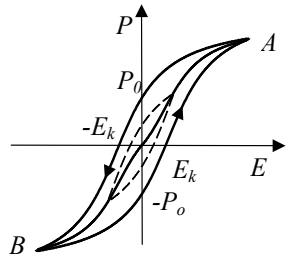


Рис. 4.11. Петля гистерезиса

личивает энергию системы. Дело в том, что границы доменов, как и любые границы раздела, имеют повышенную поверхностную энергию, например, как поверхностная пленка воды. Равновесная структура определяется конкуренцией двух факторов – уменьшением энергии при дроблении кристалла на домены и увеличением поверхностной энергии их границ. Моменты соседних доменов ориентированы в разных направлениях, так что угол между векторами их поляризованности составляет обычно  $90^\circ$  или  $180^\circ$ . Поэтому в целом макроскопический образец не поляризован. При включении внешнего поля происходит частичный поворот дипольных моментов доменов к ориентации поля, а также рост доменов с благоприятной ориентацией за счёт соседних доменов. Всё это приводит к резкому возрастанию поляризованности образца в целом.

Для сегнетоэлектриков характерно явление *гистерезиса* – запаздывания отклика его на внешнее воздействие и неоднозначность величины поляризованности. На рисунке 4.11 изображена петля гистерезиса. Из начального состояния (начало координат, точка 0, не показанная на рисунке) поляризация происходит по кривой  $OA$ . В точке  $A$  напряженность поля и поляризованность имеют максимальные значения. По мере уменьшения  $E$  поляризованность  $P$  уменьшается в соответствии с верхней кривой  $AB$ . При выключении поля, когда  $\dot{A} = 0$  образец имеет остаточную поляризованность  $P_0$ , убрать которую можно, только включив обратную напряженность величины  $-\dot{A}_e$ , называемую *коэрцитивной силой*. Из точки  $B$  возврат в точку  $A$  происходит по нижней кривой  $BA$ . Таким образом, весь цикл переполаризации изображается в виде петли. Пунктиром изображена петля, образующаяся при меньших величинах переменного электрического поля.

Можно показать, что площадь петли гистерезиса пропорциональна плотности энергии, израсходованной на переполаризацию диэлектрика за один цикл в единице объема, которая в конечном итоге уходит на его нагрев. Параметры некоторых сегнетоэлектриков приведены в таблице 4.1.

Сегнетоэлектрическое состояние существует только при температурах ниже некоторой критической  $T_c$ , называемой *температурой П. Кюри*. При этой температуре происходит фазовый переход из сегнетоэлектрического состояния в параэлектрическое, когда домены разрушаются, и тип поляризации сменяется на ориентационный. Лишь у сегнетовой соли таких температур две – сегнетоэлектриче-

ское состояние существует только при температурах между ними. Значения  $T_c$  приведены в третьем столбце табл. 4.1, а значения поляризованности насыщения в каждом домене  $P_s$  приведены в четвертом столбце.

Таблица 4.1

Параметры сегнетоэлектриков

Вещество	Химическая формула	$T_c$ , К	$P_s$ , Кл/м <sup>2</sup>
Триглицин-сульфат	$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	322	$2,8 \cdot 10^{-2}$ при 275 К
Титанат бария	$\text{BaTiO}_3$	393	$2,6 \cdot 10^{-1}$ при 300 К
Ниобат калия	$\text{KNbO}_3$	710	$3,0 \cdot 10^{-1}$ при 600 К
Сульфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	223	$4,5 \cdot 10^{-3}$ при 220 К
Сегнетова соль	$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	296/255	$2,5 \cdot 10^{-3}$ при 275 К

#### 4.12. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости

Включение и выключение электрического поля приводят к возникновению поляризованности диэлектрика. Но этот процесс происходит не сразу, а постепенно во времени с характерным для каждого механизма поляризации временем релаксации. Например, после выключения поля происходит разупорядочение в ориентациях диполей. Поляризованность материала уменьшается по экспоненциальному закону.

$$P(t) = P(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (4.69)$$

Здесь  $P(0)$  и  $P(t)$  – поляризованность в момент выключения поля и в любой последующий момент,  $\tau$  – время релаксации, т.е. время, в течение которого поляризованность уменьшается в  $e$  раз. Это время зависит от температуры, если механизм поляризации релаксационный.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{kT}\right). \quad (4.70)$$

В числителе под экспонентой стоит величина энергии активации  $W$ . При низких температурах поворот дипольных молекул связан с преодолением сил вязкости, которые уменьшаются при повышении температуры.

В постоянном поле работают все возможные для данного типа диэлектрика механизмы поляризации. Это относится и к переменному полю очень низкой частоты. По мере увеличения частоты происходит последовательное уменьшение роли наиболее медленных механизмов вплоть до их полного выключения. На рис. 4.12 показана частотная зависимость относительной диэлектрической проницаемости модельного диэлектрика, которому присущи все возможные механизмы поляризации. С увеличением частоты в результате последовательного исключения отдельных механизмов диэлектрическая проницаемость уменьшается. В пределе самых высоких частот все механизмы выключены. В этом предельном случае  $\epsilon = 1$ .

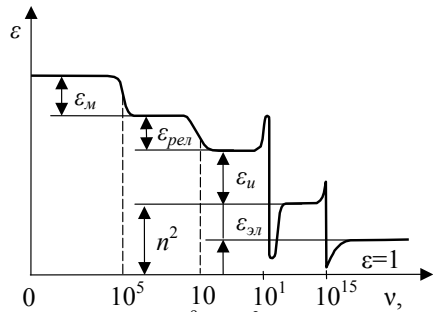


Рис. 4.12. Частотная зависимость  $\epsilon$

В этом предельном случае  $\epsilon = 1$ .

Для наглядного представления процессов поляризации в диэлектриках на рис. 4.13 изображена эквивалентная схема, включающая все виды поляризации.

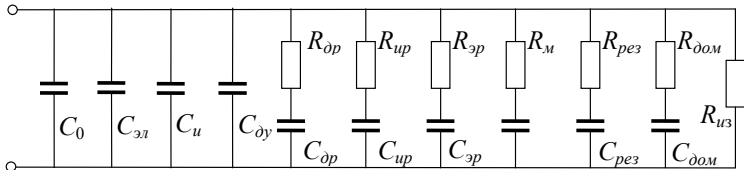


Рис. 4.13. Эквивалентная схема диэлектрика

Если данный вид связан с выделением тепла в диэлектриках, т.е. с потерями энергии, то последовательно с соответствующим конденсатором включен резистор. Одновременное присутствие всех механизмов в одном материале невозможно, поэтому рисунок имеет схе-

матический характер. Обозначения на рисунке ясны из предыдущего текста. Через  $C_0$  обозначена емкость вакуумного конденсатора, а через  $R_{\text{дс}}$  – сопротивление изоляции. Это соответствует существованию сквозного тока через диэлектрический материал.

#### 4.13. Электропроводность диэлектриков

Диэлектрики во всех агрегатных состояниях обладают очень малой электропроводностью. По сравнению с металлами, являющимися хорошими проводниками, проводимость диэлектриков на двадцать и более порядков меньше. Механизмы проводимости в диэлектриках отличаются от механизмов проводимости в металлах. Полную плотность тока в диэлектрике, называемую также плотностью тока утечки, можно в общем случае представить в виде суммы двух слагаемых.

$$j_{\text{дс}} = j_{\text{н\acute{e}а}} + j_{\text{а\acute{а}н}}. \quad (4.71)$$

Первое слагаемое справа называется плотностью тока *сквозной проводимости*. Это ток, который создается носителями заряда, проходящими макроскопические расстояния от одного электрода до другого. Носителями являются чаще всего ионы. В газах при обычных условиях свободные электроны почти отсутствуют. Это объясняется тем, что свободные электроны присоединяются к нейтральным молекулам, в особенности легко это происходит, если у атомов велика энергия сродства к электрону. *Энергией сродства к электрону* называется энергия, выделяющаяся при захвате атомом электрона и превращении его в ион. Такие отрицательно заряженные комплексы наряду с положительно заряженными ионами, потерявшими электроны при ионизации, осуществляют проводимость. В твердых диэлектриках электроны, как правило, захватываются дефектами. Захваченные электроны локализованы в малой области вблизи дефекта и участвовать в переносе заряда не могут. Реже или при более высоких значениях напряженности приложенного поля электроны высвобождаются и могут принимать участие в электропроводности.

Второе слагаемое справа называется плотностью *абсорбционных токов*. Под ними понимают все токи, обусловленные смещениями связанных в атомах и молекулах зарядов в процессе поляризации. Наиболее быстро происходят смещения при мгновенных (упругих ионной и электронной) видах поляризации. Время их существования порядка  $10^{-15} - 10^{-17}$  с настолько мало, что их не удается зарегистри-

ровать приборами. Более длительные процессы замедленных (релаксационных) видов поляризации приводят к протеканию кратковременных токов, которые удается зарегистрировать в моменты включения электрического поля.

В диэлектриках вследствие малой проводимости значительную роль играют токи смещения в начальный момент приложения поля. Эти токи равны производной по времени от вектора электрической индукции  $\partial \mathbf{D} / \partial t$ . Второе название величины  $D$  – электрическое смещение – происходит от механизма возникновения поляризации. В электродинамику токи смещения введены впервые Максвеллом. Поскольку  $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ , то  $\partial \mathbf{D} / \partial t = \epsilon_0 \partial \mathbf{E} / \partial t + \partial \mathbf{P} / \partial t$ . Первое слагаемое здесь связано с изменением электрического поля, оно имеется и в вакууме, а второе слагаемое возникает только в веществе и связано с процессами его поляризации. Токи смещения постоянно присутствуют в диэлектрике, если прикладываемое поле переменное во времени. Причем величина их может превосходить токи сквозной проводимости.

На рис. 4.14 показаны абсорбционный ток и ток сквозной проводимости. Поскольку процесс релаксационной поляризации протекает замедленно, то диэлектрическая проницаемость диэлектрика  $\epsilon$  и емкость конденсатора, в котором может использоваться диэлектрик, возрастают со временем, пока не установятся их стационарные значения. Абсорбционные токи при этом уменьшаются по величине. Время установления стационарного режима может составлять даже минуты и десятки минут. Такая картина характерна для диэлектрика в постоянном внешнем поле, когда к обкладкам конденсатора прикладывается постоянное напряжение. В переменном поле токи поляризации приводят к перезарядке обкладок конденсатора вследствие появления на поверхности диэлектрика связанных поляризационных зарядов. Это приводит к тому, что переменный ток в цепи конденсатора больше, чем постоянный ток при постоянном напряжении.

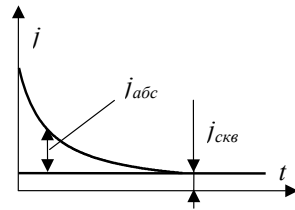


Рис. 4.14. Зависимость плотности тока в диэлектрике при включении постоянного электрического поля

Ток сквозной проводимости показан на рис. 4.14 неизменным во времени. В действительности по истечении довольно длительного периода этот ток изменяется. Он может возрастать или уменьшаться. Возрастание тока показывает, что проводимость обусловлена собственными структурными дефектами твердого тела. За очень продолжительное время нахождения диэлектрика в электрическом поле количество, расположение и взаимодействие этих дефектов изменяются. Происходит *старение* диэлектрика. В полях с большой напряженностью это может привести к разрушению твердого диэлектрика. Уменьшение величины тока сквозной проводимости связано с механизмом проводимости при участии примесных атомов. По истечении достаточно продолжительного времени количество примеси уменьшается, происходит электрическая очистка диэлектрика.

#### 4.14. Электрический ток в газах

В обычных условиях газы являются хорошими диэлектриками. Их проводимость обусловлена движением электронов, положительных ионов, а также нейтральных молекул, захвативших электрон и ставших отрицательными ионами. Возникновение в обычных условиях заряженных частиц в газе объясняется действием естественных процессов ионизации, таких как рентгеновское, ультрафиолетовое и радиоактивное излучение, а в некоторых ситуациях достаточный нагрев газов. Проводимость в таких условиях, когда для поддержания электрического тока необходимо наличие внешнего ионизирующего фактора, называется *несамостоятельной*.

Рассмотрим простую теорию самостоятельного разряда в газе. Пусть под воздействием внешних факторов в единице объема газа в единицу времени рождается одинаковое число пар ионов обоих знаков  $N$ . Наряду с процессами рождения существуют и процессы рекомбинации ионов противоположных знаков, когда два иона, встретившись, обмениваются электроном, и оба теряют заряды, становясь нейтральными молекулами. Число ионов  $n_i$ , рекомбинирующих в единице объема в единицу времени, пропорционально произведению существующей в данное время концентрации ионов  $n$  обоих типов.

$$n_i = bn^2, \quad (4.72)$$

где  $b$  – коэффициент рекомбинации. В условиях динамического равновесия  $N = n_i$ , иначе

$$N = bn^2. \quad (4.73)$$

Приложение внешнего поля приводит к появлению тока. При этом часть образующихся ионов совершает дрейфовое движение в поле и достигает электродов. Другая часть по-прежнему исчезает в результате рекомбинации. Уравнение баланса носителей в межэлектродном пространстве имеет вид

$$Nd = bn^2d + \frac{j}{q}. \quad (4.74)$$

Здесь  $d$  – расстояние между электродами,  $q$  – заряд одного иона (считаем все ионы, имеющие одинаковые по модулю величины зарядов).

В слабом поле скорость дрейфа мала, и в ионных процессах преобладает рекомбинация. Вторым слагаемым в (4.74) можно пренебречь по сравнению с первым. Тогда концентрация ионов практически остается неизменной и не зависит от напряженности поля. Для удельной проводимости с учетом (4.73) получаем

$$\gamma = q \sqrt{\frac{N}{b}} (\mu_1 + \mu_2), \quad (4.75)$$

где в скобках стоят подвижности положительных и отрицательных ионов.

В сильных полях скорость дрейфа становится большой настолько, что можно теперь пренебречь первым слагаемым в (4.74) по сравнению со вторым. Тогда

$$j = qNd. \quad (4.76)$$

В этом случае плотность тока не зависит от напряженности поля. Величина тока достигает насыщения. При расстоянии между электродами порядка сантиметров напряжение, при котором ток в воздухе при нормальных условиях достигает насыщения, составляет величину порядка единицы В, при этом плотность тока порядка  $10^{-15}$  А/м<sup>2</sup>. При очень больших напряженностях, порядка  $10^6$  В/м, в объеме газа развиваются процессы ударной ионизации, которые способны поддерживать разряд без участия ионизирующих факторов. Такой разряд переходит в *самостоятельный* и в дальнейшем приводит к пробую газового промежутка.

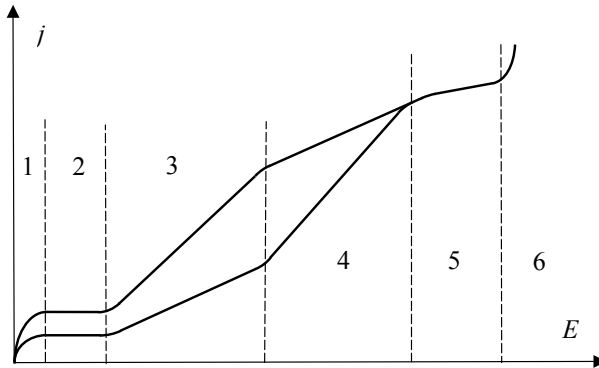


Рис. 4.15. Зависимость плотности тока в газе от напряженности поля

Под действием внешнего ионизатора электроны отрываются от атомов, становясь свободными и превращая атом или молекулу в ион. Газовый разряд, возникающий под действием ионизатора и прекращающийся после его устранения, как сказано выше, является несамостоятельным. От производительности внешнего ионизатора зависит величина тока. Если же во время разряда в газе происходят процессы, которые генерируют носители тока, и действие внешнего ионизатора не требуется, разряд становится самостоятельным. На рис. 4.15 представлены графики зависимости величины плотности тока в газе от приложенного напряжения для случаев двух ионизаторов разной производительности.

На графиках можно выделить шесть характерных областей. В области 1 ток возрастает от нулевого значения, достигая величины насыщения. В начале области имеется пропорциональность тока и напряжения, что соответствует выполнению закона Ома. Область 2 называется областью насыщения. Здесь величина тока определяется производительностью ионизатора. Область 3 называется областью пропорциональности. В этой области электроны ускоряются полем и приобретают энергию, достаточную для ударной ионизации нейтральных атомов. Количество возникающих при этом ионов и вторичных электронов зависит от величины напряжения. Величина увеличивающегося тока пропорциональна изменению напряжения. Коэффициент пропорциональности определяет коэффициент газового усиления. В области 4, называемой областью частичной пропорцио-

нальности, различие величин токов разных ионизаторов уменьшается так, что к концу области величина тока не зависит от производительности ионизатора. Область 5 называется областью Х. Гейгера, а область 6 – областью непрерывного разряда. Здесь разряд является самостоятельным и для его прекращения необходимо разорвать цепь.

Элементарную теорию процессов, происходящих в газовом разряде, разработал Д. Таунсенд. Основными процессами, происходящими в газовом разряде, являются ударная ионизация и вторичная электронная эмиссия. Ускоренный полем электрон приобретает энергию, достаточную для выбивания другого электрона из нейтрального атома. В результате возникает положительно заряженный ион и еще один электрон. Вторичная электронная эмиссия заключается в том, что высокоэнергетичные положительно заряженные ионы ударяются о катод и выбивают из него вторичные электроны.

Рассмотрим слой газа  $dx$ , удаленный на расстояние  $x$  от катода  $K$ , как это изображено на рис. 4.16. В результате ударной ионизации в этом слое создается  $dn_e$  электронов, причем

$$dn_e = \alpha n_e dx. \quad (4.77)$$

Здесь  $n_e$  – число электронов, влетающих в сечение  $x$ ,  $\alpha$  – коэффициент ударной ионизации. Величина  $\alpha$  определяет количество пар электронов и ионов, образуемых одним электроном при ударной ионизации на единице длины. Его величина зависит от приложенного напряжения. Решая дифференциальное уравнение (4.77), получаем:

$$n_e = n_1 \exp(\alpha x), \quad (4.78)$$

где  $n_1$  – количество электронов у катода. Эта величина складывается из  $N_e$  электронов, образованных ионизатором, и вторичных электронов, образуемых при соударении ионов с катодом. Количество электронов, достигающих анода  $A$ , удаленного от катода на расстоянии  $d$  согласно (4.78) равно

$$n_a = n_1 \exp(\alpha d). \quad (4.79)$$

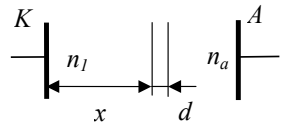


Рис. 4.16. Газовый промежуток между электродами

Тогда количество возникающих в объеме газа ионов равно количеству возникающих в нем электронов  $n_a - n_1$ . Эти ионы, бомбардируя катод, создают  $\gamma(n_a - n_1)$  вторичных электронов. Здесь  $\gamma$  – коэффициент поверхностной ионизации. Полное количество электронов у катода

$$n_1 = N_e + \gamma(n_a - n_1) = N_e + \gamma n_1 (\exp(\alpha d) - 1). \quad (4.80)$$

Решая (4.80) относительно  $n_1$ , получаем:

$$n_1 = \frac{N_e}{1 - \gamma(\exp(\alpha d) - 1)}. \quad (4.81)$$

Подставляя (4.81) в (4.80), окончательно получаем число электронов, достигающих анода:

$$n_a = \frac{N_e e^{\alpha d}}{1 - \gamma(\exp(\alpha d) - 1)}. \quad (4.82)$$

При увеличении напряженности поля знаменатель уменьшается. В случае, когда его величина обращается в нуль, значение  $n_a$  математически стремится к бесконечности. В реальности оно, оставаясь конечным, становится достаточно большим. В случае прекращения работы ионизатора правая часть (4.82) имеет вид неопределенности типа  $\frac{0}{0}$ . Ее предел – конечная величина. Эта ситуация соответствует самостоятельному разряду в газе, когда внешний ионизатор уже больше не нужен.

Явление газового разряда используется в газоразрядных счетчиках и ионизационных камерах, предназначенных для регистрации высокоэнергетических элементарных частиц. Такие частицы, попадая в область газа между электродами с достаточно высоким напряжением на них, создают разряд, который усиливается внешними приборами и регистрируется.

#### 4.15. Электропроводность жидких диэлектриков

Проводимость жидких диэлектриков в основном имеет ионный характер. Ионогенная примесь, присутствующая в полярной жидкости, диссоциирует на ионы. Механизм диссоциации заключается в следующем. Полярные молекулы растворителя (им является сам жидкий диэлектрик) ориентируются вокруг ионов или молекул с по-

лярной ковалентной связью, присущей примесным частицам. Их ориентация при этом такова, что связи между диссоциируемыми ионами частиц или их молекулами ослабляются, что в конечном итоге приводит к отрыву ионов или молекул (с дальнейшим разъединением на ионы) от частиц примеси. Ионы оказываются в растворе, окруженными частицами жидкости.

Наряду с диссоциацией наблюдается также процесс ассоциации, когда ионы восстанавливают связи между собой, образуют вновь частицы примеси, большего или меньшего размера. Численной характеристикой процесса является так называемая константа диссоциации, равная отношению концентрации продиссоциировавших молекул к исходному их количеству.

Степень диссоциации зависит от трех факторов: диэлектрической проницаемости примеси, диэлектрической проницаемости диэлектрика и температуры. С ростом значений величин, соответствующих этим факторам, концентрация ионов проводимости увеличивается. Поставщиком ионов может быть также и сам диэлектрик, если он полярный. В любом случае перенос заряда при протекании тока осуществляется ионами.

Кратко рассмотрим модель ионной проводимости. Каждый ион, находясь вблизи положения равновесия, совершает колебательное движение во всех направлениях. Ближайшее положение равновесия удалено от него в среднем на некоторое расстояние  $l$ . Чтобы попасть в него, ион должен термоактивационным путем преодолеть энергетический барьер величины  $W_0$ . В выбранном направлении способны перескочить в единицу времени ионы в количестве

$$n' = \frac{n_0}{6} \nu \exp\left(-\frac{W_0}{kT}\right). \quad (4.83)$$

Здесь  $n_0$  – общее число способных к прыжковому перемещению ионов,  $\nu$  – частота колебаний ионов вблизи положения равновесия, множитель  $\frac{1}{6}$  выделяет одно направление из шести независимых равновероятных направлений в пространстве. Экспонента дает долю результативных скачков в соответствии с общими принципами вероятности активационных процессов.

Если в данном направлении приложено электрическое поле  $\mathcal{A}$ , то высота барьера для перескока иона уменьшается на величину

$\Delta W = q l E / 2$  (см. рис. 4.8). Тогда избыточное число ионов, движущихся в выделенном направлении равно:

$$\begin{aligned} \Delta n &= \frac{n_0}{6} v \left[ \exp\left(-\frac{W_0 - \Delta W}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{W_0 + \Delta W}{kT}\right) \right] = \\ &= \frac{n_0 v}{6} \exp\left(-\frac{W_0}{kT}\right) \left[ \exp\left(\frac{\Delta W}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right) \right]. \end{aligned} \quad (4.84)$$

С учетом того, что в обычных полях  $\frac{\Delta W}{kT} \ll 1$ , разложим обе экспоненты в квадратной скобке по формуле Тейлора с оставлением слагаемых, линейных по  $\Delta W$ , тогда получим:

$$\Delta n = \frac{n_0 q E l v}{6 k T} \exp\left(-\frac{W_0}{k T}\right). \quad (4.85)$$

В среднем число избыточных перескоков  $Z$  в направлении  $\mathbf{E}$  для одного иона равно

$$Z = \frac{\Delta n}{n_0} = \frac{q l v}{6 k T} E \exp\left(-\frac{W_0}{k T}\right). \quad (4.86)$$

Скорость дрейфа таких ионов

$$v = Z l = \frac{q l^2 v}{6 k T} E \exp\left(-\frac{W_0}{k T}\right). \quad (4.87)$$

Подвижность ионов  $b = \frac{v}{E}$ . Если подвижность всех ионов принять одинаковой, то удельная проводимость может быть представлена на выражением

$$\gamma = n_0 q b = \frac{n_0 q^2 l^2 v}{6 k T} \exp\left(-\frac{W_0}{k T}\right). \quad (4.88)$$

Иначе, после введения новой константы  $\gamma_0 = \frac{n_0 q^2 l^2 v}{6 k T}$ , получаем:

$$\gamma = \gamma_0 \exp\left(-\frac{W_0}{kT}\right). \quad (4.89)$$

Проводимость в такой ситуации экспоненциально зависит от температуры. Согласно кинетической теории жидкости, ее вязкость  $\eta$  имеет зависимость от температуры, подобную (4.89), но со знаком «+» под экспонентой:

$$\eta = \frac{6kT}{vl^3} \exp\left(\frac{W_0}{kT}\right), \quad (4.90)$$

где  $W_0$ ,  $v$ ,  $l$  имеют тот же смысл и значения. Перемножив (4.89) и (4.90), получаем:

$$\gamma\eta = \frac{n_0 q^2}{l} \quad \text{или} \quad \gamma = \frac{n_0 q^2}{l\eta}. \quad (4.91)$$

Выражение (4.91) показывает, что произведение удельной электропроводности и вязкости жидкого диэлектрика не зависит от температуры. Выражение (4.89) позволяет определить величину барьера  $W_0$  для перескока ионов, если построить график зависимости  $\ln \gamma$  от обратной температуры  $1/T$ . Эта энергия определяется по тангенсу угла наклона полученной прямой.

Для жидких диэлектриков специфичен электрофоретический тип электропроводности. При старении многих жидких диэлектриков наряду с разрушением молекул, их деструкцией, протекают также процессы структурирования, заключающиеся в следующем. Окисление исходных молекул приводит к химическим реакциям, одним из конечных продуктов которых являются длинные цепочки молекул, сворачивающихся в плотные клубки, ядра коллоидных частиц. Ядрами могут служить также и другие примесные частицы. Эти ядра притягивают к себе ионы преимущественно одного знака, образуя адсорбционный слой. Ядра с адсорбционным слоем образуют коллоидные частицы. К ним примыкают ионы противоположного адсорбционному слою знака. Этот внешний слой называется диффузионным. Во внешнем электрическом поле диффузионный слой отделяется от коллоидной частицы, так что она и этот диффузионный слой, имея противоположные по знаку заряды, приходят в дрейфовое движение. Такого рода проводимость называется *электрофоретической* или *молионной*.

Примерами коллоидных систем являются эмульсии (две несмешивающиеся жидкости в мелкодисперсном состоянии) и суспензии (взвесь твердых частиц в жидкости). Они являются основами лаков, эмалей, компаундов.

#### 4.16. Электропроводность твердых диэлектриков

Проводимость твердых диэлектриков связана с движением ионов примеси, собственных ионов, а при высоких значениях напряженности поля проводимость может иметь электронный характер. В твердых полярных и неполярных диэлектриках молекулярного строения проводимость осуществляется только за счет дрейфа ионов, создаваемых диссоциацией ионогенной примеси. Причем степень диссоциации возрастает в случае полярных диэлектриков. Длительное прохождение ионного тока через диэлектрик приводит к очистке его от ионов примеси, при этом проводимость со временем уменьшается.

В диэлектриках ионного строения проводимость осуществляется движением ионов, вырванных из узлов решетки за счет термофлуктуаций. Движение ионов происходит либо по межузлиям, либо с участием вакансий. Вакансии как места отсутствия ионов несут электрический заряд. Количество ионов, участвующих в дрейфе, определяется как концентрация точечных дефектов

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{W_f}{kT}\right), \quad (4.92)$$

где  $n_0$  – общее количество ионов в единице объема,  $W_f$  – энергия образования дефекта, т.е. перевода иона в состояние, при котором возможно его участие в движении. Подвижность ионов определяется подобной формулой, поскольку и в этом случае она обусловлена термоактивационными процессами преодоления энергетических барьеров величины  $W_m$ . Учитывая, что удельная проводимость определяется произведением заряда ионов, их концентрации и подвижности, можем записать

$$\gamma = \gamma_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right), \quad (4.93)$$

где  $W = W_f + W_m$ . Если диэлектрик содержит примеси, то общий вклад от ионов каждой примеси и собственных ионов суммируется. Как правило, примесные ионы имеют меньшую энергию  $W$ , поэтому при невысоких температурах основной вклад дает примесный тип проводимости. При более высоких температурах увеличивается концентрация собственных дефектов, и вклад их в электропроводность становится доминирующим. На рис. 4.17 изображена зависимость (4.93) в координатах  $\lg \gamma - T^{-1}$ . Низкотемпературные участки 1 и 2 обусловлены примесной проводимостью и имеют меньший угол наклона к оси абсцисс. Это связано с меньшей энергией активации процесса примесной проводимости. Положение этих прямых определяется концентрацией примеси. Линия 2 на рис. 4.17 соответствует диэлектрику с большей концентрацией примеси, в отличие от линии 1. Высокотемпературная часть графика изображается прямой 3 и соответствует проводимости с участием собственных дефектов.

Ионная электропроводность преобладает также и в аморфных структурах твердых диэлектриков. Если в структуре присутствуют кристаллическая и аморфная фазы, то проводимость обусловлена главным образом аморфной составляющей. Такая смешанная структура характерна для керамических материалов. Проводимость твердых пористых материалов сильно зависит от влажности окружающего воздуха. Влага, проникшая в поры, сильно увеличивает проводимость. Представление о пористости материалов дает таблица 4.2.

Даже поры малых размеров играют роль в увеличении влажности материала и влиянии ее на электропроводность, потому что эффективный диаметр молекулы воды очень мал и составляет 0,276 нм. С целью защиты от влаги пористые материалы подвергают пропитке различными лаками, маслами, воскоподобными веществами. Наиболее часто такой пропитке подвергаются бумага и текстильные материалы.

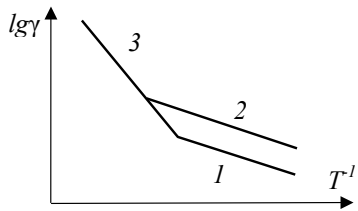


Рис. 4.17. Зависимость электрической проводимости от обратной температуры в полулогарифмических координатах

Материал	Размер пор, нм
Поры в керамике	$10^2 - 10^5$
Капилляры в волокнах целлюлозы	100
Поры в стенках волокна	1 - 10
Межмолекулярная пористость разных материалов	1 - 5
Внутримолекулярная пористость	до 1

В сильных электрических полях напряженностью  $10^7 - 10^8$  В/м появляется электронный тип проводимости. Его возникновение обязано процессам ударной ионизации. В этом случае проводимость можно определить из эмпирической формулы Пуля

$$\gamma = \gamma_0 \exp(\beta E), \quad (4.94)$$

где  $\beta$  – коэффициент. При напряженностях, близких к пробивным, более точной является формула Френкеля:

$$\gamma = \gamma_0 \exp(\beta_1 \sqrt{E}). \quad (4.95)$$

Кроме объемной, твердые диэлектрики обладают также и поверхностной проводимостью. Она обусловлена наличием влаги, загрязнением и различными дефектами поверхности. Достаточно очень тонкого слоя влаги на поверхности, чтобы зашунтировать объемную проводимость. Адсорбция воды на поверхности тела зависит от относительной влажности воздуха. Все вещества по отношению к взаимодействию с водой делятся на два типа – гидрофильные и гидрофобные.

*Гидрофильными* называются вещества с хорошей смачиваемостью поверхности. Угол смачивания  $\theta$  у них острый (рис. 4.18а). На этом рисунке обозначены также коэффициенты поверхностного натяжения (удельная поверхностная энергия) межфазных границ в комбинациях твердое тело –

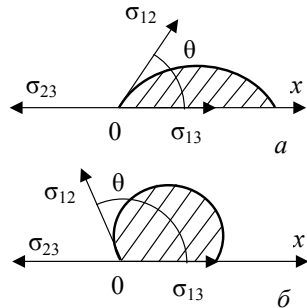


Рис. 4.18. Форма капель жидкости на твердой поверхности: а – хорошее смачивание, б – плохое смачивание.

вода – воздух. Это вещества с сильнополярными молекулами. На их поверхности легко образуется тонкая пленка воды, которая сильно уменьшает поверхностное электрическое сопротивление. Кроме того, что на поверхности твердого диэлектрика возникает пленка самой воды, возможны также процессы частичного растворения поверхностного слоя диэлектрика в воде. Тогда образуется пленка раствора электролита, проводимость которого еще более высока. Такой эффект характерен для большинства технических стекол. Большое значение имеет пористость поверхности.

*Гидрофобными* являются вещества, взаимодействие поверхностных молекул которых с молекулами воды слабое. Их поверхность не смачивается водой. К этой группе относятся вещества с неполярными или слабополярными молекулами. Угол смачивания  $\theta$  у них тупой (рис. 4.18б). В условиях высокой влажности вода собирается на поверхности в виде отдельных капель, так что сплошной пленки не образуется. Электрическое сопротивление таких веществ почти не зависит от влажности воздуха.

Для очистки поверхности применяют различные методы: промывку спиртом, ацетоном и др. растворителями, кипячение в дистиллированной воде с последующей сушкой.

Чтобы уменьшить влияние влажности на проводимость диэлектриков, их поверхность покрывают гидрофобными пленками. Наиболее часто с этой целью применяют кремнийорганические лаки. Их полярные группы ориентируются относительно поверхности твердого тела так, что неполярные углеводородные радикалы располагаются снаружи, образуя гидрофобную пленку.

#### 4.17. Пробой газообразных диэлектриков

При действии на диэлектрик внешнего электрического поля большой величины наблюдается явление пробоя диэлектрика. При этом в его объеме возникает канал, по которому протекает ток большой величины. В твердом диэлектрике происходит электрическое и тепловое разрушение. Восстанавливать свою нормальную работоспособность могут только жидкие и газообразные диэлектрики. Устойчивость диэлектрика к пробоям называют его *электрической прочностью*. Максимальные напряжение и напряженность поля называют пробивными  $U_{пр}$  и  $E_{пр}$ . Пробой бывает полным, когда проводящий канал проходит через всю толщину слоя, неполным, если он не доходит

до одного из электродов, и частичным, если пробой происходит во включениях (газовых или жидкостных).

Практически во всех ситуациях газы подвержены воздействию естественных ионизирующих факторов, таких как потоки энергетических частиц в атмосфере, ультрафиолетовое и рентгеновское излучение, радиоактивные излучения земли. Поэтому в газах в любом состоянии всегда имеются в малом количестве свободные заряженные частицы. Например, в обычных условиях в каждом кубическом сантиметре воздуха ежесекундно рождаются несколько пар заряженных частиц разных знаков, так что концентрация их составляет от 600 до 1000 в кубическом сантиметре. Если газ находится в электрическом поле, то свободные заряженные частицы в промежутке между двумя последовательными столкновениями ускоряются силами поля. Этот эффект наиболее ярко проявляется у электронов, поскольку их подвижность из-за малой массы гораздо больше, чем подвижность тяжелых ионов. В зависимости от величины напряженности поля и длины свободного пробега электроны приобретают добавочную кинетическую энергию  $q\Delta\phi$ . Здесь  $q$  – заряд электрона (иона, если речь идет об ионах),  $\Delta\phi$  – разность потенциалов поля на длине свободного пробега. Если эта энергия превосходит пороговое значение энергии  $W_e$ , необходимой для выбивания электрона из нейтрального атома, то происходит его ионизация. Условие возможности ионизации записывается в виде  $q\Delta\phi \geq W_e$ .

В газах, в зависимости от произведения давления на расстояние между электродами  $ph$ , различают лавинный и лавинно-стримерный пробои. При малых значениях  $ph$  пробой является лавинным. Ускоренные до необходимого значения энергии электроны, соударяясь с нейтральными атомами, выбивают из них электроны. При этом образуется один положительный ион и добавочный электрон. Отсюда видно, что при каждом акте ионизации количество свободных электронов возрастает, в результате чего образуется электронная лавина. Концентрация электронов в лавине возрастает по мере увеличения ее длины и определяется выражением

$$n = n_0 \exp(\alpha h), \quad (4.96)$$

где  $\alpha$  – коэффициент ударной ионизации,  $h$  – длина лавины. Образование лавины не приводит к пробую, поскольку электроны быстро уходят на анод и разряд не возникает. Чтобы он возник, нужен про-

цесс, который постоянно добавлял бы в газовый промежуток электроны. Таким процессом может быть вторичная электронная эмиссия с катода. Она заключается в том, что катод бомбардируют ускоренные полем положительные ионы и выбивают из него вторичные электроны. Таким образом, для возникновения лавинного пробоя необходимо осуществление двух процессов – ударной ионизации в газе с возникновением электронных лавин и вторичной электронной эмиссии с катода. Лавины увеличиваются в размерах, перекрываются и создают проводящий канал, в котором проскакивает искра. Время развития этого процесса порядка  $10^{-5} - 10^{-4}$  с.

При больших значениях  $ph$  в газе развивается лавинно-стримерный пробой. Сущность этого явления заключается в следующем. Многие электроны, ускоряясь в электрическом поле, сталкиваются с нейтральными атомами, но не ионизируют их, а возбуждают. Иначе говоря, в результате столкновений электроны с низких энергетических уровней переходят на более высокие. Атом в таком возбужденном состоянии находится в течение времени порядка  $10^{-8}$  с. По истечении его атом возвращается в нормальное состояние, излучая фотон. Излученные фотоны со световой скоростью движутся во всех направлениях. Излучение фотонов может также происходить, если рекомбинируют положительно заряженный ион и электрон. В этой ситуации, как и в описанной ранее, возникают и растут электронные лавины. В них весьма подвижные электроны направляются к аноду. Более медленно движущиеся положительные ионы образуют зону избыточного положительного заряда. Излученные фотоны достаточно больших энергий способны ионизировать нейтральные атомы. Такой процесс называется фотоионизацией. Как уже сказано, фотоионизация возникает в различных областях газа из-за всевозможных направлений распространения фотонов. В том числе и в областях пространственного положительного заряда этот вид ионизации приводит к появлению дополнительных электронов. В этом случае возникают области с повышенной концентрацией, как ионов, так и электронов. Такие области обладают высокой проводимостью. Падение напряжения в них небольшое, поэтому поле увеличивается по величине в областях, обедненных носителями. Это, в свою очередь, приводит к увеличению скорости образования новых лавин и увеличению проводимости новых областей пространства. Области высокой проводимости представляют собой высокоионизированную плазму. Когда плазма захватывает весь газовый промежуток, возникает стример, соеди-

няющий оба электрода. По его каналу происходит разряд, который при достаточной мощности источника может перейти в дуговой. Время развития такого процесса на два порядка меньше и составляет  $10^{-7}$ – $10^{-6}$  с.

Пробивная напряженность поля в воздухе зависит от расстояния между электродами, как это показано на рис. 4.19. Измерения проводились на частоте 50 Гц. При малом расстоянии образование лавин затруднено тем, что электрон может не набрать нужной энергии в процессе разгона. Кроме того, в малом промежутке может оказаться недостаточно атомов для ионизации. В воздухе при нормальных условиях смена механизмов пробоя лавинного на лавинно-стримерный происходит примерно при расстоянии 1 мм. В воздухе при расстоянии между электродами 1 см пробивная величина напряженности при атмосферном давлении равна 3,2 МВ/м.

Для газов существует т.н. эмпирический закон Пашена, который показывает зависимость пробивного напряжения от произведения  $ph$ . На рис. 4.20 представлены соответствующие кривые для двух газов – воздуха (кривая 1) и водорода (кривая 2). Измерения проводились на частоте 50 Гц. Из рисунка видно, что при определенных величинах давления и расстояния между электродами пробивное напряжение достигает минимума. Такие кривые характерны для всех газов. Минимальные величины пробивного напряжения имеют значения в интервале 280 – 420 В. Это значение для воздуха 330 В. Ему соответствует значение  $ph = 0,6$  мм.рт.ст.·см.

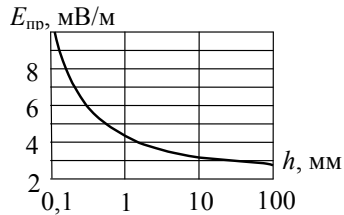


Рис. 4.19. Зависимость пробивной напряженности от межэлектродного расстояния в воздухе

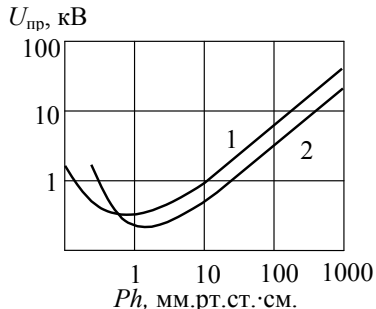


Рис. 4.20. Зависимость пробивного напряжения от величины  $ph$ :

1 – воздух, 2 – водород.

До сих пор речь шла в основном об однородном поле. В случае, когда поле неоднородно, ситуация несколько меняется. Неоднородное поле создается вокруг электродов с большой кривизной, например, в парах: острое и плоская пластина, два провода малого диаметра на достаточно большом расстоянии. В этом случае пробую предшествует возникновение коронного разряда у электрода с большой кривизной. По мере увеличения напряжения между электродами корона растет в размерах, после чего происходит пробой. Здесь различают начальное напряжение  $U_{i\dot{a}^+}$ , при котором появляется корона, и пробивное напряжение  $U_{i\dot{o}}$ . Чем более неоднородно поле, тем больше величина отношения  $U_{i\dot{o}}/U_{i\dot{a}^+}$ .

Обычно пробой исследуют при постоянном или переменном напряжении с частотой 50 Гц. При этом для пробоя имеет значение не действующее напряжение, а амплитудное. В случае воздействия импульса напряжения его пробивная величина становится больше. Такое увеличение обычно характеризуется коэффициентом импульса  $\beta = U_{i\dot{o}}/U_{i\dot{o}50}$ , где в числителе стоит напряжение в импульсе, а в знаменателе – пробивное напряжение при частоте 50 Гц.

Таблица 4.3

## Свойства газов, применяемых в электроэнергетике

Газ	Хим. формула	Молек. масса	Темп. кипения, °С	Относит. прочность $E_{np} \text{ } \nu / E_{np}$ <small>возд</small>
Гелий	He	4	-268,8	0,06
Водород	H <sub>2</sub>	2	-252,6	0,6
Диоксид углерода	CO <sub>2</sub>	44	-78,3	0,9
Азот	N <sub>2</sub>	28	-195,6	1,0
Элегаз	SF <sub>6</sub>	146	-163,8	2,9
Гексафторциклобутан	C <sub>4</sub> F <sub>6</sub>	162	-5	3,9
Декафторциклопентан	C <sub>5</sub> F <sub>10</sub>	250	22	4,3
Перфтордиметилциклогексан	C <sub>8</sub> F <sub>16</sub>	400	101	8,5

В одинаковых внешних условиях различные по химической природе газы имеют различную электрическую прочность. В табл. 4.3

приведены соответствующие свойства часто применяемых в энергетике изолирующих газов. В последнем столбце таблицы приведена величина электрической прочности по отношению к воздуху. Из таблицы видно, что с увеличением молекулярной массы электрическая прочность возрастает. Это особенно проявляется, если в химическую формулу входят фтор или хлор.

Одним из наиболее удобных в использовании и имеющих достаточно высокие характеристики в электроэнергетике является элегаз. Он химически инертен, не имеет запаха, его нагревостойкость  $800^{\circ}\text{C}$ . Его пробивная напряженность в 2,9 раза выше, чем у воздуха, а при давлении 0,3 – 0,4 ат выше, чем у нефтяного масла. Он применяется в коммутационных установках от 6 до 1150 кВ.

#### **4.18. Пробой жидких диэлектриков**

Электрическая прочность жидких диэлектриков примерно на один-два порядка превосходит прочность газообразных, в особенности, если жидкость является очищенной. Обычно в таких диэлектриках рассматривают два вида пробоя – электротепловой и электрической.

Механизм электротеплового пробоя заключается в следующем. Технически чистая жидкость всегда имеет очень малое количество примеси в виде эмульсии или суспензии, а также взвешенных волокон. Под действием поля они выстраиваются в линии, втягиваясь в область более сильного поля. Происходит это по той причине, что указанные частицы поляризуются. Мельчайшие капли жидкости в электрическом поле вытягиваются, принимая форму, близкую к эллипсоиду. На межфазных границах раздела основной жидкости и включений электрическое поле становится очень неоднородным. Возникают области высокой напряженности. Образовавшиеся цепочки подобны проводящим каналам. По ним начинает протекать электрический ток. Они довольно быстро разогреваются, жидкость, контактирующая с ними, вскипает. Далее происходит характерный для газовой среды разряд. Газовые области кроме паров собственного диэлектрика включают также растворенные в нем газы и пары воды, практически всегда присутствующие в жидком диэлектрике. Время развития таких процессов порядка секунды или чуть больше.

В случае электрического пробоя совершенно чистых жидкостей происходят процессы, во многом схожие с пробоем газа. Инициато-

рами пробоя являются электроны, инжектированные из катода. Происходят также ударная ионизация молекул диэлектрика и их фотоионизация. Поскольку расстояние между молекулами жидкости на один-два порядка меньше, чем в газах, то и напряженность поля, необходимая для нужного разгона электронов на длине пробега тоже больше примерно во столько же раз.

Очень сильно сказывается на электрической прочности жидких диэлектриков загрязненность примесями, среди которых важное значение имеет вода. Жидкий диэлектрик контактирует с воздухом, в котором всегда имеется некоторое количество водяных паров. Они проникают вглубь жидкости, так же, как и газы – кислород и азот. Еще более вредное действие на электрическую прочность оказывает вода в состоянии эмульсии. Часто загрязнение жидкого диэлектрика происходит со временем в процессе длительной эксплуатации. Проявляется т.н. эффект старения, когда под действием протекающих токов происходят процессы, аналогичные электролизу. При этом происходят химическое разложение и модифицирование исходных молекул. Появляются вещества, которые аналогичны примесям. В том числе одним из продуктов распада органических жидкостей может являться вода.

#### **4.19. Пробой твердых диэлектриков**

В развитии пробоя твердых диэлектриков различают две стадии: предварительную и завершающую. На предварительной стадии нарушается стационарный режим работы, теряется электрическая прочность и происходит резкое нарастание величины тока. Завершающая стадия заключается в образовании проводящего канала и разрушении диэлектрика. Различают следующие механизмы пробоя: электрический, тепловой и электрохимический.

В *электрическом пробое* основную роль играет электронная ударная ионизация. Иницирующие процесс электроны возникают путем эмиссии из катода. Наиболее энергетические электроны, находящиеся внутри катода, преодолевают энергетический барьер, чтобы выйти наружу. В полях очень низкой напряженности этот барьер равен работе выхода электрона из металла катода. В полях высокой напряженности, характерной для явлений пробоя, величина барьера вследствие наличия поля становится меньше. Эта картина подобна рассматривавшемуся ранее снижению высоты барьера для прыжко-

вой проводимости ионов. Такое уменьшение барьера приводит к возрастанию тока с катода (полевая эмиссия Шоттки). Другая причина возникновения начальных электронов в объеме диэлектрика – это освобождение их из ловушек под действием поля. Ловушками для электронов являются дефекты, захватывающие электроны и понижающие при этом энергию системы.

Ускоренные полем электроны приобретают энергию, большую, чем ширина запрещенной зоны диэлектрика. Каждый такой электрон переводит другой электрон из валентной зоны в зону проводимости. Оба электрона оказываются вблизи дна зоны проводимости с малой энергией. Дальнейшее действие поля приводит к их ускорению, и далее процесс повторяется. При развитии электронной лавины у анода появляется большое число движущихся к нему электронов, за ними остается след из положительных медленно движущихся ионов. Затем происходят процессы, описанные ранее в газах, когда от анода к катоду идет встречное потоку электронов движение стримера. Достигнув катода, он создает плазменный канал низкого сопротивления, по которому устремляется разряд. Время развития процесса порядка  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  с. Такой вид пробоя происходит, когда исключено влияние электропроводности и диэлектрических потерь, приводящих к разогреву материала.

Имеется ряд характерных признаков электрического пробоя [1].

1. В сильных полях перед электрическим пробоем доминирует электронная электропроводность, наблюдается нарушение закона Ома с резким возрастанием тока.

2. Пробивная напряженность различных твердых диэлектриков изменяется в сравнительно узких пределах (от  $10^8$  до  $10^9$  В/м).

3. Значение пробивной напряженности для данного диэлектрика при электрическом пробое намного выше, чем при других видах пробоя.

4. Электрическая прочность материала несколько возрастает с температурой, что можно объяснить уменьшением длины свободного пробега электронов.

5. Значения пробивной напряженности не зависят от длительности воздействия и частоты поля.

6. Электрический пробой наблюдается у большинства диэлектриков при импульсном воздействии напряжения, так как в условиях короткого импульса не успевают развиваться другие виды пробоя.

#### 4.20. Электротепловой пробой твердых диэлектриков

На практике такой вид пробоя встречается наиболее часто. Он характерен только для твердых диэлектриков. Его причиной является нарушение баланса выделяющейся в диэлектрике тепловой мощности диэлектрических потерь и отводимой от него тепловой мощности. Для него характерны меньшие величины пробивного напряжения и существенно большие времена, чем для электрического пробоя.

Уравнение теплового баланса имеет вид:

$$U^2 \omega C t g \delta = \sigma S (T_\delta - T_0), \quad (4.97)$$

где слева стоит выражение для диэлектрических потерь, а справа – мощность теплоотдачи с поверхности диэлектрика площади  $S$  с коэффициентом теплоотдачи  $\sigma$ . Левая и правая части изображены графиками 2 и 1 на рис. 4.21, где по оси ординат отложена тепловая мощность. Эти кривые пересекаются в двух точках – при температурах  $T_\delta$  – рабочей температуре диэлектрика и  $T_{кр}$  – критической температуре. Малое изменение температуры вблизи первой точки возвращает со временем систему назад к ней, т.е. эта точка устойчивого равновесия. Вторая же точка является неустойчивой по отношению к превышению температуры. Разность этих значений температур указывает на допустимый интервал изменения рабочей температуры. Из формулы (4.97) можно рассчитать допустимое рабочее напряжение

$$U = \sqrt{\frac{\sigma S (T_\delta - T_0)}{\omega C t g \delta}}, \quad (4.98)$$

где  $tg \delta$  – тангенс угла потерь при рабочей температуре (и напряжении).

По кривой 3 на рис. 4.21 и уравнению (4.97) можно рассчитать пробивное напряжение изолятора. В точке  $T_I$  кривые 1 и 3 касаются. Зависимость тангенса угла потерь от температуры приближенно имеет вид

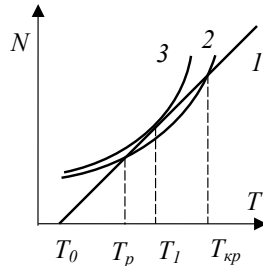


Рис. 4.21. Мощность диэлектрических потерь (2, 3) и теплоотдачи с поверхности (1).

$$\operatorname{tg}\delta = \operatorname{tg}\delta_0 \exp(\alpha'(T_\delta - T_0)). \quad (4.99)$$

Подставив (4.99) в (4.97) и затем приравняв производные по температуре слева и справа в точке касания, а также воспользовавшись вновь (4.97), получаем

$$U_{i\delta} = \sqrt{\frac{\sigma S}{\omega C \operatorname{tg}\delta_0 \epsilon \alpha'}}. \quad (4.100)$$

В случае плоского конденсатора  $C = \epsilon \epsilon_0 S / h$ , тогда имеем:

$$U_{i\delta} = \sqrt{\frac{\sigma h}{\omega \epsilon \epsilon_0 \operatorname{tg}\delta_0 \epsilon \alpha'}}. \quad (4.101)$$

где  $h$  – толщина диэлектрика,  $\epsilon$  – его диэлектрическая проницаемость.

Эта модель предполагает, что температура во всех точках диэлектрика одинакова. На самом деле это не так, поэтому изложенная модель неоднократно уточнялась. Вообще, надо заметить, что получение аналитических выражений в большинстве случаев для изоляторов конкретных форм невозможно. Расчет ведут численно либо определяют нужные параметры экспериментально.

#### 4.21. Электрохимический пробой твердых диэлектриков

Этот вид пробоя обусловлен химическими реакциями, которые под воздействием тока протекают в диэлектрике. Другое название этого процесса – электрическое старение материала. Старение диэлектрика может быть естественным, происходящим под действием кислорода, воздуха, озона, повышенной температуры, излучения солнца и др. Такое старение происходит даже без нахождения диэлектрика в электрическом поле.

Электрическое старение диэлектрика происходит под воздействием электрического поля. Одной из его причин является ионный перенос заряда, что подобно электролизу в жидкостях. При этом химическое строение диэлектрика со временем изменяется. Пробивная напряженность поля, присущая этому виду пробоя, наименьшая из всех других типов пробоя. Процесс развивается во времени очень долго, и в зависимости от приложенной напряженности может составлять дни, месяцы и годы. При слишком высоких напряженностях он может

пройти за минуты. Фактически это время составляет продолжительность жизни диэлектрика, поскольку процессы, протекающие в нем при электрохимическом пробое необратимы. Реальные диэлектрические материалы всегда имеют внутренние поры открытого или закрытого типа, микротрещины, скопления вакансий. В таких полостях могут находиться газы или жидкости. Эти включения имеют более низкую электрическую прочность. В достаточно сильных полях в них возникают электрические разряды. Образующиеся при этом электроны ударяются о стенки полостей и разрушают их. В результате объем полостей растет, в основном вдоль направления силовых линий поля, а эффективная толщина диэлектрика уменьшается. Это приводит также к росту напряженности поля в твердой части диэлектрика.

Процессы могут носить и несколько иной характер. Примером диэлектриков здесь могут служить некоторые виды конденсаторной керамики на основе соединений титана, такие как  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ . Действие поля приводит к тому, что атомы кислорода выходят из этих соединений и попадают на поверхность. Оставшиеся вакансии имеют положительный знак заряда. В дальнейшем они связывают электрон, становясь донорными центрами. Поэтому постепенно диэлектрик приобретает электронный тип проводимости.

Среди органических диэлектриков широкое распространение получили полимеры. Неизбежное наличие малых пор, заполненных газом, чаще воздухом, приводит к возникновению в них плазменного разряда. В переменном поле эти разряды образуются и исчезают множество раз. При этом происходят химические реакции в плазме, такие как взаимодействие с озоном, окислами азота. Кроме того, поверхности пор испытывают электронные удары. Разряды в полимере приводят к появлению и разрастанию подобных областей в виде дендритов. Их форма может быть подобна разветвленному корню растения, дереву или кусту. Стенки дендритов могут расти вследствие разрушения материала под действием газообразных продуктов деструкции полимера. Все это приводит к процессам старения.

#### **4.22. Поверхностный пробой твердых диэлектриков**

В готовых изоляторах часто возникает пробой по его поверхности. При этом пробивная напряженность поля оказывается меньшей, чем при объемном пробое. Данному виду пробоя способствуют такие параметры окружающего воздуха, как повышенные температура,

давление и влажность. Процессы поверхностной проводимости подробнее были рассмотрены ранее. Для предотвращения поверхностного пробоя изоляторы изготавливают такими, чтобы длина поверхностного пути между электродами была большой. Изоляторы изготавливают ребристыми, с определенными проточками, канавками для электродов и т. д. (рис. 4.22). Значительно уменьшить вероятность поверхностного пробоя можно, расположив изолятор в среде жидкого диэлектрика, поскольку он имеет всегда более высокую электрическую прочность, чем газы.

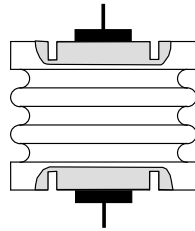


Рис. 4.22. Ребристый изолятор

### 5.1. Основные характеристики магнитного поля

Как известно из общего курса физики, основной силовой характеристикой магнитного поля является *магнитная индукция*  $\mathbf{B}$ . Этой величиной определяется силовое действие поля на проводник с током  $I$  длины  $d\mathbf{l}$ :

$$d\mathbf{F} = I[d\mathbf{l}\mathbf{B}]. \quad (5.1)$$

Здесь вектор  $d\mathbf{l}$  направлен вдоль скорости движения положительных зарядов, т. е. вдоль плотности тока. Магнитной индукцией определяется также момент сил, действующих со стороны магнитного поля на контур с током:

$$\mathbf{N} = [\mathbf{M}\mathbf{B}], \quad (5.2)$$

где  $\mathbf{M} = I\mathbf{S}$  – магнитный момент контура, направленный нормалью к его плоскости и связанный правилом правого винта с направлением тока в нем,  $\mathbf{S}$  – вектор, по величине совпадающий с площадью, ограниченной контуром.

Под действием магнитного поля внутри всех веществ наводится внутреннее поле, которое может различаться как по величине, так и по направлению. Оно может быть параллельно или антипараллельно внешнему полю. Состояние вещества можно характеризовать суммарным магнитным моментом молекул единицы его объема, называемым *намагниченностью*:

$$\mathbf{J} = \frac{\sum_i \mathbf{M}_i}{V}. \quad (5.3)$$

Эта величина в отсутствие ферромагнетиков (см. далее) линейно связана с напряженностью. Это в особенности справедливо для малых по величине полей.

$$\mathbf{J} = \chi_m \mathbf{H}. \quad (5.4)$$

Индукция магнитного поля в веществе записывается в виде:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{J}). \quad (5.5)$$

Из (5.4) и (5.5) видно, что индукция магнитного поля  $\mathbf{B}$  связана с его напряженностью  $\mathbf{H}$  следующим образом

$$\mathbf{B} = \mu\mu_0\mathbf{H}, \quad (5.6)$$

где  $\mu = 1 + \chi_m$  – магнитная проницаемость среды, а коэффициент  $\chi_m$  называется магнитной восприимчивостью.

Описание магнитного поля формально аналогично описанию электрического поля. В обоих случаях вводятся вектора напряженности и индукции поля.  $\mathbf{D} = \epsilon\epsilon_0\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{B} = \mu\mu_0\mathbf{H}$ . Однако по своим свойствам имеется подобие напряженности магнитного поля и индукции электрического поля с одной стороны и напряженности электрического поля и индукции магнитного поля с другой. Последние две величины зависят от свойств вещества, его относительных диэлектрической и магнитной проницаемостей. Подробнее об этом рассказывается в общем курсе физики.

Для расчета магнитного поля токов часто применяют закон полного тока, который в интегральной форме имеет вид:

$$\oint_L \mathbf{H}d\mathbf{l} = I. \quad (5.7)$$

Здесь интегрирование проводится по любому замкнутому контуру  $L$ . Такой интеграл называется циркуляцией вектора напряженности магнитного поля. Справа в (5.7) стоит величина полного тока, протекающего через поверхность, ограниченную контуром. В дифференциальной форме этот закон имеет вид:

$$\text{rot}\mathbf{H} = \mathbf{j}, \quad (5.8)$$

где справа стоит плотность тока проводимости. Соотношение (5.8) показывает, что в тех областях, где имеется отличная от нуля плотность тока  $\mathbf{j}$ , магнитное поле является вихревым, его ротор не равен нулю. В тех областях, где ток отсутствует и  $\mathbf{j} = 0$ , поле является безвихревым, поскольку ротор напряженности равен нулю. Обобщением уравнения (5.7) является одно из уравнений Максвелла, в котором в правой части стоит плотность тока проводимости и плотность тока смещения.

$$\operatorname{rot}\mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial\mathbf{D}}{\partial t}. \quad (5.9)$$

Отсутствие в природе магнитных зарядов приводит к соотношениям

$$\oint\mathbf{B}d\mathbf{S} = 0, \quad \operatorname{div}\mathbf{B} = 0. \quad (5.10)$$

Соотношения (5.10) показывают, что линии индукции магнитного поля замкнуты. Поле с замкнутыми силовыми линиями называется соленоидальным. Этого нельзя сказать относительно линий напряженности магнитного поля. В самом деле, с учетом (5.6) последнее соотношение в (5.10) можно переписать в виде:

$$\operatorname{div}\mathbf{H} = -\operatorname{div}\mathbf{J}. \quad (5.11)$$

Это означает, что концы линий напряженности являются началами линий намагниченности. Линии намагниченности проходят внутри магнита, начинаясь на южном его полюсе и заканчиваясь на северном полюсе. Линии напряженности наоборот начинаются на северном полюсе и, проходя внутри и вне магнита, заканчиваются на южном полюсе. С этим формально связывают размагничивающее действие полюсов магнита, поскольку внутри него линии этих векторов направлены в противоположные стороны.

## 5.2. Магнитные свойства атомов

Согласно планетарной модели Э. Резерфорда каждый атом состоит из положительно заряженного массивного ядра и обращающихся вокруг него отрицательно заряженных электронов. В теории Н. Бора движение электронов осуществляется по орбитам. Если частота обращения  $\nu$ , то движение одного электрона по круговой орбите радиуса  $r$  эквивалентно току величины  $I = -e\nu$ . Соответствующий ему магнитный момент равен  $M_l = -e\nu\pi r^2$ , но частота обращения связана со скоростью электрона на орбите  $\nu = \frac{v}{2\pi r}$ . Тогда  $M_l = -\frac{evr}{2}$ . Магнитный момент электрона, обусловленный таким его движением, называется орбитальным магнитным моментом.

Механический момент импульса в этом случае равен  $P_l = m\nu r$ , где  $m$  – масса электрона. Их отношение называется *гиромагнитным отношением*.

$$\gamma_l = \frac{M_l}{P_l} = -\frac{e}{2m}. \quad (5.12)$$

Согласно квантовой механике  $P_l$  и его проекция на направление поля, вдоль которого направим ось  $z$ ,  $P_{lz}$  могут иметь лишь следующие дискретные значения.

$$P_l = \hbar\sqrt{l(l+1)}, \quad (5.13)$$

$$P_{lz} = \hbar m_l \quad (5.14)$$

где  $l$  – орбитальное квантовое число, принимающее лишь значения  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ . Здесь  $n$  – главное квантовое число, нумерующее оболочку и определяющее энергию электрона.  $m_l$  – магнитное квантовое число, принимающее значения  $m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$ . Поэтому магнитный момент и его проекция могут принимать следующие значения:

$$M_l = -\frac{e\hbar}{2m}\sqrt{l(l+1)} = -\mu_B\sqrt{l(l+1)}, \quad (5.15)$$

$$M_{lz} = -\mu_B m_l. \quad (5.16)$$

Здесь  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ \AA} \cdot \text{и}^2$  – магнетон Бора. Эта величина принимается за единицу измерения атомных магнитных моментов.

Кроме орбитального момента каждый электрон обладает собственным моментом импульса, называемым спином. Он квантуется так же, как и орбитальный момент:

$$P_s = \hbar\sqrt{s(s+1)}, \quad (5.17)$$

$$P_{sz} = \hbar m_s. \quad (5.18)$$

Здесь  $s$  – спиновое квантовое число, равное для электронов  $s = \frac{1}{2}$ ,  $m_s$  – магнитное спиновое число, принимающее значения  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ .

Опытным путем было установлено, что спиновый магнитный момент в проекции на направление поля принимает значения  $M_{sz} = \pm\mu_B$ . Спиновое гиромагнитное отношение равно

$$\gamma_s = \frac{M_{sz}}{P_{sz}} = -\frac{e}{m}. \quad (5.19)$$

Оно в два раза превышает полученное ранее орбитальное гиромагнитное отношение. Говорят, что спин обладает удвоенным магнетизмом.

Электроны в атоме имеют орбитальные и спиновые моменты импульса. Результирующий момент определяется их суммой. Существует правило суммирования моментов. Например, пусть имеются два момента импульса с орбитальными числами  $l_1$  и  $l_2$ . Результирующий момент определяется формулой  $P_L = \hbar\sqrt{L(L+1)}$ , где квантовое число  $L$  принимает следующие целочисленные значения:  $l_1 + l_2$ ,  $l_1 + l_2 - 1$ , ...  $l_1 - l_2$  (если  $l_1 > l_2$ ). Если суммируются несколько моментов, то сначала это делается для двух из них, затем с полученным результатом суммируется третий момент по тому же правилу и т. д. В большинстве атомов имеет место так называемая связь Рёсселя-Саундерса между спиновыми и орбитальными моментами. При этом отдельно суммируются орбитальные моменты электронов  $P_L = \hbar\sqrt{L(L+1)}$ , отдельно – спиновые моменты  $P_S = \hbar\sqrt{S(S+1)}$ , а затем уже суммируются найденные моменты. Полный момент импульса  $P_J = \hbar\sqrt{J(J+1)}$  определяется квантовым числом  $J$ , принимающим значения  $L + S$ ,  $L + S - 1$ , ...  $|L - S|$ . Буквами  $L$ ,  $S$ ,  $J$  обозначаются квантовые числа результирующих орбитального, спинового и полного моментов.

Поскольку орбитальный и спиновый моменты обладают различными гиромагнитными отношениями, полный магнитный момент атома находится по формуле

$$M_J = -g\mu_B\sqrt{J(J+1)}, \quad (5.20)$$

а его проекция по формуле

$$M_{Jz} = -m_J g\mu_B, \quad (5.21)$$

где  $m_J = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J$ .

В формулах (5.20) и (5.21)  $g$  – фактор А. Ланде.

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (5.22)$$

Если орбитальный момент отсутствует, т. е.  $L = 0$ , то  $g = 2$ , если отсутствует спиновый момент, т. е.  $S = 0$ , то  $g = 1$ . В остальных случаях  $g$  может принимать дробные значения, даже меньшие единицы.

В многоэлектронном атоме полностью заполненная оболочка имеет нулевые значения  $L$ ,  $S$ ,  $J$ , следовательно, нулевое значение момента импульса и орбитального магнитного момента. Лишь только незаполненные оболочки могут дать отличный от нуля магнитный момент. Если речь идет о внутренних достраивающихся оболочках, то вследствие близкого расположения атомов в кристаллической решетке энергия взаимодействия этих оболочек велика. Поэтому орбитальные магнитные моменты настолько трудно ориентируются в магнитном поле, что практически не принимают участие в проявлении магнитных свойств атома. Говорят, что такие орбитальные моменты «заморожены». Тогда магнитные свойства атома определяются только спиновым магнитным моментом. Такая ситуация характерна для переходных металлов, у которых незаполненной является подоболочка  $d$  или  $f$ .

### 5.3. Диамагнетизм

Любое вещество, которое рассматривается с точки зрения его магнитных свойств, называется *магнетиком*. В зависимости от структуры и свойств атомов или молекул, а также величины магнитной проницаемости, все магнетики делятся на три основных типа: диамагнетики, парамагнетики и ферромагнетики.

Диамагнетики представляют собой вещества, атомы которых в отсутствие поля не обладают собственным магнитным моментом. Это означает, что суммарный магнитный момент всех электронов, движущихся вокруг ядра, равен нулю. В магнитном поле каждый атом или молекула приобретает магнитный момент, направленный против поля. Это означает, что магнитная восприимчивость диамагнетика отрицательна  $\chi_m < 0$ , а относительная магнитная проницаемость слегка меньше единицы  $\mu < 1$ . К диамагнетикам относятся: инертные газы, водород, азот, вода, нефть, глицерин, ряд металлов (золото, серебро, медь, цинк), большинство полупроводников (германий, кремний, соединения третьей и пятой, второй и шестой групп), многие ор-

ганические соединения, щелочно-галоидные кристаллы, неорганические стекла и др.

Изложим здесь простую классическую модель диамагнитного эффекта. Для этого рассмотрим движение одного электрона в атоме вокруг ядра. Будем считать, что он движется по круговой орбите в плоскости, перпендикулярной вектору магнитной индукции  $\mathbf{B}$  внешнего поля. Первоначальное равновесие центробежной и кулоновской силы притяжения электрона к ядру  $\mathbf{F}_K$  в магнитном поле нарушается в результате появления дополнительного фактора – силы Лоренца (рис. 5.1).

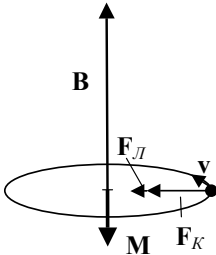


Рис. 5.1. Атом в магнитном поле

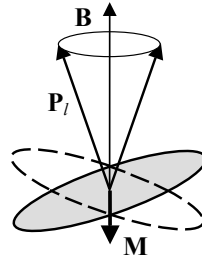


Рис. 5.2. Прецессия электронных орбит

Запишем уравнения второго закона Ньютона в проекции на радиальную ось для случаев, когда магнитного поля нет и когда оно есть.

$$F_K = m\omega_0^2 R, \quad F_K + F_E = m\omega^2 R. \quad (5.23)$$

Здесь  $\omega_0$  и  $\omega$  – соответствующие угловые скорости вращения электрона,  $m$  – его масса. Вычтем первое уравнение из второго с учетом того, что  $F_E = e\omega R B$ , и обозначим  $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ . В не очень сильных полях  $\omega + \omega_0 \cong 2\omega$ . Получаем:

$$\Delta\omega = \frac{eB}{2m}. \quad (5.24)$$

Этот результат является частным случаем теоремы Д. Лармора, которая гласит, что электроны, движущиеся по своим орбитам и имеющие орбитальный магнитный момент  $\mathbf{M}_l$  во внешнем магнитном поле, со-

вершают прецессию (вращение вектора  $\mathbf{P}_l$  вокруг направления  $\mathbf{B}$ ) с угловой частотой  $\Delta\omega = e\mathbf{B}/2m$  (рис. 5.2).

Наличие прецессии орбит электронов приводит во всех случаях (независимо от направления движения электронов) к появлению названного магнитного момента  $\Delta\mathbf{M}_l$ , противонаправленного к  $\mathbf{B}$ .

$$\Delta M = \Delta I S_{\perp}. \quad (5.25)$$

Здесь  $S_{\perp}$  – проекция площади орбиты электрона на плоскость, перпендикулярную  $\mathbf{B}$ ,  $\Delta I$  – связанный с прецессией ток. Используя для последней величины выражение  $\Delta I = -e \frac{\Delta\omega}{2\pi} = -\frac{e^2 B}{4\pi m}$  и умножая (5.25) на количество электронов в атоме  $Z$  и на концентрацию атомов  $n$  в веществе, получаем значение намагниченности в векторном виде

$$\mathbf{J} = -\frac{e^2 n Z S_{\perp}}{4\pi m} \mathbf{B}. \quad (5.26)$$

Отличие индукции поля в диамагнетике от индукции поля в вакууме очень мало. Поэтому в (5.26) под индукцией можно понимать индукцию внешнего поля. С учетом выражения (5.4), получаем:

$$\chi_m \cong -\frac{\mu_0 e^2 n Z S_{\perp}}{4\pi m}. \quad (5.27)$$

Таким образом, в диамагнетиках намагниченность направлена в противоположную сторону по отношению к внешней магнитной индукции. Это объясняется, как следует из результата, полученного выше, тем, что частота орбитального движения электрона, обладающего орбитальным моментом, параллельным полю, увеличивается, а частота орбитального движения электрона с орбитальным моментом, антипараллельным полю, уменьшается. Отрицательное значение  $\chi_m$  приводит к тому, что диамагнетик выталкивается из неоднородного магнитного поля в область с меньшим значением индукции.

#### 5.4. Парамагнетизм

Каждый парамагнитный атом обладает собственным магнитным моментом  $\mathbf{M}$ . Если внешнее поле отсутствует, то ориентация всех моментов в пространстве имеет хаотический характер, так что их

суммарный векторный момент равен нулю. Включение поля приводит к тому, что атомные моменты стараются ориентироваться вдоль поля, что продиктовано уменьшением их энергии. Процессу ориентации препятствует тепловое движение, разориентирующее моменты. Противодействие этих двух факторов приводит к установлению некоторой макроскопической намагниченности  $\mathbf{J}$ . Ситуация подобна дипольной релаксационной поляризации в диэлектриках. Средний магнитный момент атома находится аналогично тому, как найдено выражение (4.51). Результат имеет вид:

$$\langle M \rangle = ML(\beta), \quad \beta = \frac{MB}{kT}. \quad (5.28)$$

Намагниченность выражается в виде знаменитой формулы Ланжевена:

$$J_m = nML(\beta). \quad (5.29)$$

Если  $\beta \ll 1$ , что соответствует слабым полям, то  $L(\beta) \approx \beta/3$ . Тогда для единицы объема парамагнетика с концентрацией атомов  $n$  в нем получаем

$$J_m = \frac{nM^2}{3kT} B. \quad (5.30)$$

Для парамагнитной восприимчивости имеем выражение

$$\chi_m = \frac{n\mu_0 M^2}{3kT}. \quad (5.31)$$

Если же  $\beta \gg 1$ , что соответствует сильным полям, то  $L(\beta) \approx 1$ . В этом случае происходит *магнитное насыщение* парамагнетика, при котором магнитные моменты всех атомов выстраиваются вдоль направления поля. Тогда намагниченность принимает постоянное значение, не зависящее от напряженности поля  $J_m = nM$ .

Приведенные рассуждения имеют классический характер. В области низких температур необходим квантово-механический подход, учитывающий пространственное квантование магнитных моментов. Согласно (5.21) проекции магнитного момента атома на направление поля по величине равны  $M_{J_z} = -m_J g \mu_B$ . Тогда среднее значение этой проекции необходимо записать в виде

$$\langle M_{z} \rangle = \frac{-g\mu_B \sum_{m_J=-J}^{+J} m_J \exp\left(\frac{g\mu_B B}{kT} m_J\right)}{\sum_{m_J=-J}^{+J} \exp\left(\frac{g\mu_B B}{kT} m_J\right)}. \quad (5.32)$$

Вычисление суммы приводит к результату

$$\langle M_{z} \rangle = g\mu_B J B_J(\beta), \quad \beta = \frac{g\mu_B B}{kT}. \quad (5.33)$$

Здесь  $B_J(\beta) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth}\left(\frac{2J+1}{2J}\beta\right) - \frac{1}{2J} \operatorname{cth}\left(\frac{\beta}{2J}\right)$  – обобщенная функция

Ланжевена, называемая также функцией Бриллюэна. Из (5.33) находим намагниченность

$$J_m = n g \mu_B J B_J(\beta). \quad (5.34)$$

При  $J \rightarrow \infty$  (5.34) переходит в классическую формулу Ланжевена (5.29).

В случае  $\beta \ll 1$  выражение (5.33) дает

$$\chi_m = \frac{n\mu_0\mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3kT}. \quad (5.35)$$

Принимая во внимание формулы (5.31) и (5.35), зависимость магнитной восприимчивости от температуры можно представить в виде

$$\chi_m = \frac{C}{T}, \quad (5.36)$$

что соответствует закону Кюри, где  $C$  – постоянная Кюри. Она имеет соответствующие значения  $\tilde{N} = \frac{nM^2}{3k}$  или  $C = \frac{n\mu_0\mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3k}$ .

Парамагнетизмом обладают атомы и молекулы, имеющие нечетное число электронов, когда их спины не могут быть скомпенсированными; свободные атомы с недостроенными внутренними оболочками; дефекты кристаллической решетки с нечетным числом электронов; металлы. Такой тип магнетизма проявляют кислород, оксид азота, щелочные и щелочно-земельные металлы, соли железа, кобальта, никеля и большинство редкоземельных элементов и соли на их основе.

## 5.5. Парамагнетизм твердых тел

Полученные выше результаты в полной мере справедливы для не взаимодействующих между собой атомов. Такая ситуация характерна для газов. В твердых телах она несколько иная. Что касается полностью заполненных внутренних оболочек атомов, находящихся в кристаллической решетке, то их магнитный момент равен нулю, взаимодействие таких оболочек, принадлежащих разным атомам также пренебрежимо мало. Поэтому диамагнитные свойства уединенных атомов с полностью застроенными оболочками не отличаются от таковых свойств атомов в решетке. Иначе говоря, диамагнитные свойства атомов в этих двух случаях не изменяются.

Если атомы имеют недостроенные внутренние оболочки, то их парамагнитные свойства различны в тех случаях, когда они между собой не взаимодействуют (находятся в составе газа) или находятся в решетке. Дело в том, что атомы кристаллической решетки находятся на малых расстояниях друг от друга, поэтому испытывают действие соседей. Создается неоднородное кристаллическое поле. Рассмотрим диэлектрические материалы с недостроенными  $4-f$  и  $3-d$  подоболочками. Первая из них обуславливает парамагнетизм ионов редкоземельных элементов и лежит глубоко внутри электронного облака под  $5-s$  и  $5-p$  подоболочками. Воздействие кристаллического поля на нее минимально. Вторая же, т. е.  $3-d$  подоболочка, обуславливающая парамагнетизм ионов группы железа, является практически внешней, поэтому испытывает сильное действие кристаллического поля. Это поле снимает вырождение состояний атома с одинаковым значением орбитального момента, т. е. с одинаковым  $l$ . Теперь первоначально вырожденное состояние расщепляется на  $2l + 1$  состояний с разными орбитальными магнитными числами. В поле точечного заряда ядра атома согласно квантовой механике определенную величину имеют квадрат момента импульса  $P_l^2$  и одна из его проекций (на направление магнитного поля)  $P_{lz}$ . В случае действия кристаллического поля электроны в атоме уже не находятся в центрально-симметричном поле. Первую из этих величин в хорошем приближении еще можно считать постоянной, а вот вторая в среднем равна нулю. Равенство проекции момента  $P_{lz}$  нулю означает, что орбитальный магнитный момент атома не участвует в создании полного магнитного момента атома. В этом случае говорят, что он «заморожен».

Согласно классификации Д. Ван-Флека можно различать три типа кристаллических парамагнетиков неметаллов [3].

1. Вещества, в которых силы межатомного взаимодействия столь слабы, что парамагнитная восприимчивость может быть вычислена в предположении, что атомы в твердом состоянии столь же свободны в магнитном отношении, как и в идеальном газе. Общий парамагнитный момент может быть найден суммированием моментов свободных атомов. Этому условию удовлетворяют многие соли редкоземельных элементов.

2. Кристаллы, в которых межатомные силы «замораживают» орбитальные моменты, а спиновые моменты остаются практически свободными. Такая ситуация имеет место в большей части солей металлов переходной группы железа.

3. Кристаллы, в которых имеет место столь сильная внутренняя магнитная связь, «замороженными» оказываются орбитальные и спиновые моменты. Эта ситуация наблюдается в солях переходных металлов группы платины и группы палладия.

В отличие от диэлектриков металлы содержат большое количество свободных электронов, которые вносят свой вклад в их магнитные свойства.

<http://mtdata.ru/u24/photo9F38/20425127388-0/original.jpg>

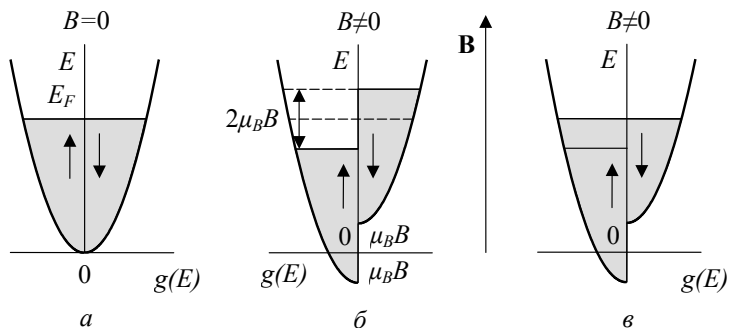


Рис. 5.3. Переход электронов между подзонами

Рассмотрим газ свободных электронов в металле. Каждый электрон имеет спиновый магнитный момент, равный магнетону Бора  $\mu_B$ . В отсутствие внешнего магнитного поля вероятности ориентации спинов вдоль и против оси, по которой впоследствии будет включено

поле, одинаковы. Все электроны в зоне проводимости можно разделить на две подзоны с такими ориентациями спина.

На рис. 5.3,*а* изображены эти подзоны. Электроны заполняют состояния с плотностью  $g(E)$  вплоть до энергии Ферми  $E_F$  при нулевой температуре. При включении внешнего магнитного поля электроны, имеющие направление спина вдоль поля понижают свою энергию  $E$  на величину  $\mu_B B$ . Электроны с ориентацией спина против направления поля свою энергию увеличивают на ту же величину. Происходит взаимное смещение энергии подзон на величину  $2\mu_B B$ , как это показано на рис. 5.3,*б*. В равновесии электроны должны заполнять все состояния ниже уровня Ферми, поэтому происходит переход электронов из правой подзоны с энергией, большей энергии Ферми, в левую подзону, где имеются состояния с энергией, меньшей энергии Ферми, как это показано на рис. 5.3,*в*. Это приводит к увеличению количества электронов со спином вдоль поля по сравнению с количеством электронов с противоположно направленным спином. В результате возникает суммарный магнитный момент электронов, направленный вдоль внешнего поля. Так объясняется наличие парамагнетизма свободных электронов в металле.

Намагниченность равна

$$J = \mu_B (n_+ - n_-). \quad (5.37)$$

где  $n_+$  и  $n_-$  — концентрации электронов со спинами, направленными вдоль и против поля. Используя выражение для плотности состояний (2.48), из (5.37) можно получить парамагнитную восприимчивость электронного газа

$$\chi'_{me} = \frac{3n\mu_0\mu_B^2}{2kT}. \quad (5.38)$$

Л.Д. Ландау показал, что электронный газ обладает также и диамагнетизмом с восприимчивостью

$$\chi''_{me} = -\frac{n\mu_0\mu_B^2}{2kT}. \quad (5.39)$$

В результате учета этих двух эффектов парамагнитная восприимчивость электронного газа определяется выражением

$$\chi_{me} = \frac{n\mu_0\mu_B^2}{kT}. \quad (5.40)$$

Численные оценки этой величины показывают, что она такого же порядка, что и диамагнитная восприимчивость ионных остовов металла. Сумма этих величин может иметь различные знаки у различных металлов. Поэтому часть из них являются диамагнетиками, другая часть – парамагнетиками. В табл. 5.1 приведена магнитная восприимчивость металлов, обладающих диа- и парамагнитными свойствами.

Таблица 5.1

Магнитная восприимчивость диа- и парамагнитных металлов

Вещество	$\chi_m \cdot 10^6$	Вещество	$\chi_m \cdot 10^6$	Вещество	$\chi_m \cdot 10^6$
Li	+1,89	Ba	+0,56	Cu	-0,76
Na	+0,68	Al	+1,67	Ag	-2,1
K	+0,47	Sn (белое)	+0,28	Au	-29
Mg	+0,95	Pb	-1,36	Zn	-1,24
Ca	+1,7	Cd	-1,52	Be	-1,83

Адиабатическое размагничивание парамагнетиков приводит к понижению их температуры. Найдем изменение температуры парамагнетика в квазистатическом процессе. Для этого запишем дифференциал энтропии  $S$  как функции температуры  $T$  и напряженности магнитного поля  $H$ , считая давление в системе постоянным.

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH. \quad (5.41)$$

В адиабатическом процессе этот дифференциал равен нулю. Приравнявая (5.41) к нулю, находим

$$dT = - \frac{(\partial S / \partial H)_T}{(\partial S / \partial T)_H} dH. \quad (5.42)$$

Выражение для теплоемкости единицы объема магнетика при постоянной напряженности поля имеет вид

$$c_H = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H. \quad (5.43)$$

Запишем дифференциал потенциала Д. Гиббса  $G$  как функции температуры и напряженности в изобарном процессе  $dG = -SdT - BdH$ . Из равенства смешанных производных имеем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_H = \mu_0 \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_H. \quad (5.44)$$

Последнее равенство записано с учетом (5.5). Принимая во внимание (5.4) и (5.36), для последней производной в (5.44) получим выражение

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_H = -\frac{\chi_m H}{T}. \quad (5.45)$$

Тогда (5.42) принимает вид  $dT = \mu_0 \chi_m / c_H dH$ . При выключении магнитного поля изменение его напряженности равно  $-H$ . Интегрируя последнее выражение по  $H$  в пределах от  $H$  до нуля, считая, что теплоемкость не зависит от напряженности поля, получаем:

$$\Delta T = -\frac{\mu_0 \chi_m}{2c_H} H^2. \quad (5.46)$$

Температура понижается при выключении поля. Этот эффект называется *магнитокалорическим*. Его применяют при размагничивании парамагнитных солей для получения сверхнизких температур. Таким способом можно достичь температур порядка 0,001 К, если предварительно другими способами охладить образец ниже 1 К. Дальнейшее охлаждение до температур порядка  $10^{-6}$  К осуществляется подобным способом в системе ядерных спинов.

## 5.6. Магнитное упорядочение

Кроме описанных выше существуют магнетики, которые имеют упорядоченную структуру. Это означает, что магнитные моменты атомов таких материалов расположены параллельно или антипараллельно друг другу. Подобная ситуация возникает в ферромагнетиках, антиферромагнетиках и ферримагнетиках.

К *ферромагнетикам* относятся вещества с большой магнитной восприимчивостью и проницаемостью, величина которых доходит до  $10^6$ . Объем ферромагнетика разделен на области, внутри которых мо-

менты всех атомов параллельны. Такие области намагничены до насыщения, и называются они *магнитными доменами*. Зависимость индукции магнитного поля от его напряженности в этих магнетиках имеет неоднозначный характер и зависит от предистории образца.

Магнитные свойства ферромагнетиков экспериментально исследовались в опытах А. Эйнштейна и А. де Гааза. В них был установлен *магнитомеханический эффект*, заключающийся в том, что намагничивание железного стержня, расположенного по оси соленоида, вызывало появление у него механического момента импульса. В других опытах, выполненных С. Барнетом, наблюдался обратный эффект, а именно, намагничивание железного стержня при его быстром вращении. А.Ф. Иоффе и П.Л. Капица наблюдали появление момента импульса стержня из железа при нагревании его выше температуры исчезновения ферромагнитного состояния. Обработка данных этих опытов привела к тому, что отношение магнитного к механическому моменту у ферромагнетиков имеет значение, характерное для спинового гиромагнитного отношения. Это свидетельствует о том, что магнитные моменты атомов ферромагнетика имеют спиновую природу. Они обусловлены наличием в атомах недостроенных внутренних  $d$ - или  $f$ -подоболочек. Ферромагнитные свойства проявляют кристаллы девяти химических элементов. Это  $3-d$  металлы Fe, Co, Ni и  $4-f$  металлы Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, а также множество соединений и сплавов на основе магнитных элементов и магнитных с немагнитными элементами. Существуют сплавы, не содержащие вообще магнитных элементов, но проявляющие ферромагнитные свойства.

Магнитные свойства ферромагнетиков существенно зависят от температуры. При нагревании энергия теплового движения возрастает, в упорядоченной системе магнитных моментов возникают тепловые возмущения, которые уменьшают намагниченность образца. Зависимость намагниченности от температуры имеет вид:

$$J(T) = J_s \left[ 1 - \beta \left( \frac{T}{T_K} \right)^{3/2} \right], \quad (5.47)$$

где  $J_s$  – намагниченность насыщения (при нулевой температуре),  $\beta$  – постоянная, зависящая от природы материала.  $T_K$  – температура Кюри, выше которой материал становится парамагнетиком. Выражение (5.47) называют законом Блоха. Выражение справедливо при низких температурах. Если температура приближается к температуре Кюри,

то вместо (5.47) более правильным становится выражение

$$J(T) = J_s \beta_1 \left( 1 - \frac{T}{T_K} \right)^{1/2}. \quad (5.48)$$

где  $\beta_1$  – константа. В парамагнитном состоянии зависимость магнитной восприимчивости от температуры имеет вид закона П. Кюри – П. Вейсса:

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_K}, \quad (5.49)$$

где  $C$  – постоянная Кюри – Вейсса.

В табл. 5.2 приведены значения температуры Кюри  $T_K$  и Л. Нееля  $T_N$  для антиферромагнитного состояния) элементарных ферромагнетиков.

Таблица 5.2  
Температуры Кюри и Нееля некоторых ферромагнетиков

Материал	$T_K$ ( $T_N$ ), К	Материал	$T_K$ ( $T_N$ ), К
Кобальт	1404	Диспрозий	85 (179)
Железо	1041	Гольмий	20 (133)
Никель	631	Эрбий	20 (85)
Гадолиний	298	Тулий	20 (60)
Тербий	219 (230)		

Схематическое изображение ориентации атомных магнитных моментов в пределах одного домена ферромагнетика представлено на рис. 5.4а.

К антиферромагнетикам относятся вещества доменного строения с одинаковыми, но противоположно направленными атомными магнитными моментами в соседних узлах решетки. Схематически это изображено на рис. 5.4б. Поскольку магнитные моменты двух подрешеток друг друга сильно компенсируют, магнитная восприимчивость антиферромагнетиков очень мала и составляет величину порядка  $10^{-5} - 10^{-6}$ . При нагревании до некоторой температуры антиферромагнитное состояние разрушается, и вещество переходит в парамагнитное состояние. Температура этого фазового перехода называется температурой Нееля  $T_N$  (антиферромагнитная точка Кюри).

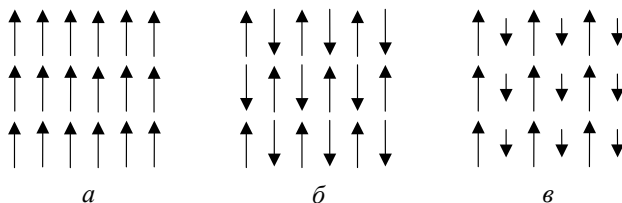


Рис. 5.4. Упорядочение магнитных моментов: *а* – в ферромагнетике, *б* – в антиферромагнетике, *в* – в ферримагнетике.

Антиферромагнетиками являются Cr, Mn, ряд редкоземельных элементов, таких как Ce, Nd, Sm, Pr, Eu. Редкоземельные элементы Tb, Dy, Ho, Er, Tm при нагревании выше точки Кюри переходят в антиферромагнитное состояние. К антиферромагнетикам относятся также простые соединения на основе металлов переходной группы – оксиды NiO, MnO, FeO, CoO, фториды NiF<sub>2</sub>, MnF<sub>2</sub>, хлориды CoCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, сульфиды MnS<sub>2</sub>, FeS, сульфаты NiSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, карбонаты CoCO<sub>3</sub>, FeCO<sub>3</sub> и другие.

К *ферримагнетикам* относятся вещества, кристаллическая решетка которых образована двумя подрешетками с антипараллельным расположением атомных магнитных моментов разной величины. Схематически это изображено на рис. 5.4в. Эти магнетики обладают высокой магнитной восприимчивостью, зависящей от напряженности поля и температуры. Ферримагнетики также имеют доменную структуру. При нагревании подобно предыдущим классам магнетиков ферримагнетики испытывают фазовый переход, превращающий их в парамагнетики. Температура этого фазового перехода также называется температурой Нееля (ферримагнитная точка Кюри). Ферримагнетики получили свое название от ферритов. Под ними понимают соединения оксида железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с оксидами других металлов. Общая их формула имеет вид MO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где M – двухвалентный металл (Mg, Zn, Cu, Ni, Fe, Mn). Количество различных марок ферритов достигает нескольких сотен. Большинство ферримагнетиков относятся к ионным кристаллам, поэтому обладают низкой электропроводностью. В сочетании с хорошими магнитными свойствами это серьезное преимущество перед обычными ферромагнетиками. Это преимущество проявляется, например, на сверхвысоких частотах, где применение обычных ферромагнетиков невозможно из-за их высоких потерь на образование вихревых токов.

### 5.7. Природа ферромагнетизма

Первым шагом на пути создания теории ферромагнетизма была теория молекулярного поля, созданная П. Вейссом. Он предположил, что величина эффективного молекулярного поля  $H_e$  пропорциональна намагниченности

$$H_e = \gamma J, \quad (5.50)$$

где  $\gamma$  – коэффициент молекулярного поля или коэффициент Вейсса. Если вещество находится в ферромагнитном состоянии, то  $H_e$  и  $J$  очень велики, так что внешнего поля для упорядочения моментов не требуется. При температуре, большей критической, когда имеет место парамагнитное состояние, для создания намагниченности необходимо приложить внешнее поле  $H$ . Теперь величина намагниченности определяется суммой обеих полей – внутреннего и внешнего

$$J = \chi_0 (H + H_e). \quad (5.51)$$

Здесь  $\chi_0 = C/T$  – магнитная восприимчивость в слабом поле, подчиняющаяся закону Кюри (5.36). Но эта величина меньше, чем наблюдаемая восприимчивость  $\chi_m = J/H$ , определяемая только через внешнее поле. После подстановки (5.50) в (5.51) намагниченность можно выразить как

$$J = \chi_m H = \frac{\chi_0 H}{1 - \gamma \chi_0}. \quad (5.52)$$

Тогда наблюдаемая магнитная восприимчивость

$$\chi_m = \frac{\chi_0}{1 - \gamma \chi_0} = \frac{C}{T - \gamma C} = \frac{C}{T - T_K}, \quad T_K = \gamma C. \quad (5.53)$$

Таким образом, теория молекулярного поля приводит к закону Кюри – Вейсса (5.49) для восприимчивости при температуре выше критической. Коэффициент Вейсса для ферромагнитного состояния определяется второй формулой (5.53). Подстановка типичных для ферромагнетиков значений приводит к оценкам  $\gamma \sim 10^4$ ,  $H_e \sim 10^{10}$  А/м. Приближение молекулярного поля позволяет также получить температурную зависимость спонтанной намагниченности вблизи температу-

ры Кюри в виде (5.48). Однако оценки внутреннего поля показали, что оно не может иметь магнитную природу, поскольку в этом случае его величина слишком мала.

Квантовая теория упорядоченных магнетиков была разработана Я. И. Френкелем и В. Гейзенбергом. Согласно этой теории внутреннее поле имеет квантовую природу электростатического происхождения. Проиллюстрировать его можно, рассмотрев взаимодействие двух атомов водорода. Волновые функции электронов атомов перекрываются, и каждый из них взаимодействует с тремя частицами – с другим электроном и с двумя ядрами. Причем из-за перекрытия волновых функций и тождественности электронов они могут обмениваться местами. Поэтому кроме кулоновской энергии возникает дополнительная энергия взаимодействия, называемая обменной энергией. Корректное описание обменной энергии достаточно сложно. Так в приведенном примере ее можно представить в виде

$$E_{ex} = -A \mathbf{s}_1 \mathbf{s}_2. \quad (5.54)$$

Здесь  $A$  – обменный интеграл,  $\mathbf{s}_i$  – единичные векторы спинов.

$$A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \right) \psi_A^*(1) \psi_B(1) \psi_B^*(2) \psi_A(2) dV_1 dV_2, \quad (5.55)$$

где  $r$  – расстояние между электронами,  $r_{1A}$  – расстояние между первым электроном и ядром  $A$ ,  $\psi_B(1)$  – волновая функция первого электрона в поле ядра  $B$  и т. д. Цифры нумеруют электроны, буквы – ядра. Если рассматривается кристаллическая решетка, то обменную энергию необходимо вычислять как сумму подобных (5.54) слагаемых, учитывающих всевозможные пары атомов.

Из формулы (5.54) видно, что понижение энергии системы параллельных спиновых моментов атомов имеет место при положительном значении обменного интеграла. Для антипараллельного расположения спиновых моментов знак обменного интеграла должен быть отрицательным. Обменное взаимодействие электронов атомов, расположенных в соседних узлах решетки получило название *прямого обмена*. Если взаимодействие магнитных атомов осуществляется через расположенный между ними немагнитный атом, то такой вид обмена получает название *сверхобмена*. И, наконец, если взаимодействие осуществляется через электроны проводимости, то этот вид называется *косвенным обменом*. Все эти виды обменного взаимодей-

вия могут реализоваться в ферромагнетиках, антиферромагнетиках и ферримагнетиках. Говоря здесь о взаимодействующих атомах, на самом деле подразумевается, что речь идет об ионах.

На рис. 5.5 изображена зависимость обменного интеграла от относительного расстояния между атомами  $r/a$ , где  $r$  – расстояние между атомами,  $a$  – диаметр недостроенной электронной подболочки. Из этого рисунка видно, что из переходных металлов группы железа положительное значение обменного интеграла имеет у  $\alpha$ -железа, имеющего ОЦК решетку, кобальта и никеля. Эти материалы являются ферромагнитными. Отрицательное значение обменного интеграла приводит к антипараллельной ориентации магнитных моментов. Из рисунка видно, что это имеет место у марганца и хрома. Эти материалы являются антиферромагнетиками. Критическое значение параметра  $r/a$ , при котором меняется знак обменного интеграла, равно 1,5. Если это значение превышает величину примерно 3 – 4, то материал является парамагнетиком. Области существования состояний магнетика обозначены на рисунке как А – антиферромагнитное, Ф – ферромагнитное, П – парамагнитное.

Относительное расстояние между ионами марганца в решетке равно 1,47. Поэтому он является антиферромагнетиком. Если увеличить это расстояние, то можно получить в материале ферромагнитное состояние. Такая картина наблюдается в сплавах Г. Гейслера Mn – Cu – Al, а также в соединениях MnSb, MnBi и т. д.

Влияние внутреннего поля на магнитные моменты приводит к тому, что эффективный магнитный момент ионов в решетке не равен магнитному моменту изолированного атома. Объяснение этому может быть дано на основе зонной структуры подболочек.

Намагничивание кристаллов ферромагнетиков имеет анизотропные свойства. Каждый тип ферромагнетика имеет свою кристаллическую решетку и в ней направления, вдоль которых намагничивание происходит наиболее легко, т. е. с малой затратой энергии. Кроме того, имеются направления среднего и трудного намагничивания. Так в ОЦК решетке  $\alpha$ -железа направлениями легкого, среднего и трудно-

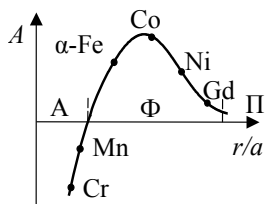


Рис. 5.5. Зависимость обменного интеграла от относительного меж-атомного расстояния

го намагничивания являются направления  $[100]$ ,  $[011]$  и  $[111]$  соответственно. В ГЦК решетке никеля такими направлениями являются  $[111]$ ,  $[011]$  и  $[010]$ , а в ГПУ решетке кобальта направление легкого намагничивания  $[0001]$ , трудного –  $[1120]$ ,  $[1010]$ . Ось легкого намагничивания является ось гексагональной призмы, остальные направления – направления трудного намагничивания. Такие кристаллы имеют одноосную магнитную анизотропию. Энергию, затрачиваемую внешним полем на поворот вектора намагниченности из ориентации легкого намагничивания к ориентации трудного намагничивания, называют энергией *естественной магнитной кристаллографической анизотропии*.

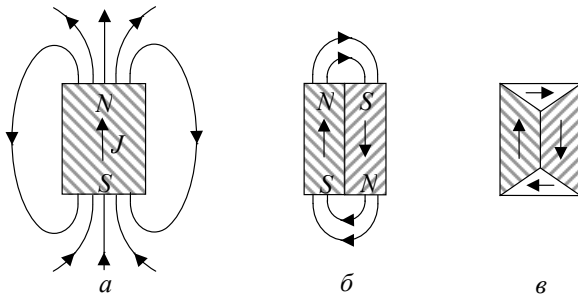


Рис. 5.6. Разбиение ферромагнетика на домены

Однородная намагниченность ферромагнитного образца, если он не слишком малого размера, энергетически невыгодна. Дело в том, что такое состояние образца связано с возникновением в окружающем пространстве магнитного поля, как это изображено на рис. 5.6а. Более выгодно разделить весь объем на две части, как это показано на рис. 5.6б. Каждая такая часть образца намагничена максимальным образом до насыщения и называется *магнитным доменом*. В каждом домене имеет место спонтанная намагниченность, обусловленная действием обменных сил. Энергия поля вне образца уменьшается, поскольку силовые линии, выходящие из одного домена, почти сразу входят в соседний с ним домен, как это показано на рис. 5.6б. Еще меньшая энергия поля будет, если образец разобьется на четыре домена, как показано на рис. 5.6в. Здесь силовых линий поля вне образца почти нет, поскольку к исходным доменам с параллельной ориентацией намагниченности добавились домены с перпендикулярной ориентацией намагниченности. Силовые линии поля в этом случае

замыкаются внутри образца. Векторы намагниченности внутри каждого домена показаны стрелками.

При разбиении образца на домены кроме понижения энергии поля происходит также процесс повышения энергии вследствие образования границ раздела между доменами внутри образца. Эти границы называются блоховскими стенками. В них происходит поворот магнитных моментов от одной к другой ориентации. При этом в самой границе моменты ориентируются вдоль невыгодных с точки зрения легкого или трудного намагничивания направлений. Поэтому каждая единица площади доменной границы имеет определенную энергию подобно энергии поверхностного натяжения жидкости. Результирующая доменная структура в ферромагнетике определяется конкуренцией двух процессов – понижения энергии поля при разбиении на домены и повышения энергии за счет образования доменных границ. Если образец очень малых размеров, то образование доменной границы в нем невыгодно. Поэтому такие образцы остаются однодоменными, как например, опилки железа. Даже если железный образец не намагничен, то его мелкие опилки взаимно притягиваются – они намагничены.

Зависимость магнитной индукции  $B$  от напряженности магнитного поля  $H$  у ферромагнетиков неоднозначна. Намагничивание описывается петлей магнитного гистерезиса, подобной петле диэлектрического гистерезиса, характерной для сегнетоэлектриков. На рис. 5.7 изображена петля магнитного гистерезиса. На рисунке пунктиром изображена петля, получающаяся при малых амплитудах напряженности. По мере роста напряженности поля верхняя точка малой петли движется по кривой, исходящей из начала координат и доходящей до точки  $a$ . Эта кривая называется *основной кривой намагничивания*. Она практически совпадает с *начальной кривой намагничивания*, которая возникает при намагничивании первоначально размагниченного образца, помещенного в нарастающее внешнее поле.

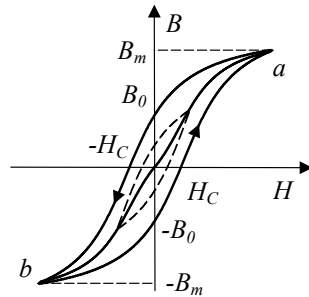


Рис. 5.7. Петля магнитного гистерезиса

При малых амплитудах напряженности петля гистерезиса не обрывается. Это происходит потому, что доменные границы под действием внешнего магнитного поля смещаются так, чтобы увеличить объем доменов с благоприятной ориентацией, т. е. с острым углом между ориентацией намагниченности доменов и направлением внешнего поля. Домены с неблагоприятной ориентацией уменьшаются в объеме. В этом процессе малые смещения доменных границ обратимы. Снятие внешнего поля приводит к возвращению границ в исходное положение. Смещения доменных границ носят упругий характер.

При более сильных внешних полях смещения доменных границ уже становятся необратимыми. Это происходит потому, что в объеме кристалла всегда имеются различного рода структурные дефекты – точечные, линейные, поверхностные и объемные, рассмотренные в гл. 1. Смещающаяся граница домена отрывается от одних дефектов и прикрепляется к другим. Движущей силой смещения границ является наличие внешнего поля достаточной напряженности. Уменьшение его напряженности приводит к уменьшению движущей силы. Граница, закрепившаяся на новых дефектах, оторваться от них и вернуться назад не может. Поэтому кривая размагничивания идет иначе, чем кривая намагничивания. Так возникает гистерезис. Следует отметить, что более детальное рассмотрение кривой при необратимом смещении границ показывает, что линия намагничивания не является плавной, а состоит из множества мелких ступенек. Эти ступеньки соответствуют остановкам и отрывам границ от дефектов. Ступенчатый характер процесса намагничивания называется эффектом Г. Баркгаузена.

При еще более сильных напряженностях поля происходит поворот векторов магнитных моментов в каждом домене к направлению поля. В точках  $a$  и  $b$  на рис. 5.7 наступает состояние *технического насыщения*. Соответствующее значение индукции  $B_m$  называется индукцией насыщения. Далее индукция в магнетике слегка изменяется линейно по  $H$  благодаря наличию в ее выражении через напряженность слагаемого  $\mu_0 H$ , как это видно из (5.5). Кроме того, остается так называемый парапроцесс. Дело в том, что при отличной от нуля температуре в состоянии спонтанной намагниченности доменов имеются отдельные атомные моменты, ориентированные в противоположную сторону по отношению к направлению намагниченности вследствие наличия тепловой энергии. Парапроцесс заключается в выстраивании этих моментов вдоль поля, что немного увеличивает намагничен-

ность доменов. Петля гистерезиса, полученная при насыщении индукции, называется предельной.

После выключения внешнего поля в ферромагнетике остается остаточная индукция  $B_0$ . Чтобы индукция обратилась в ноль, необходимо приложить магнитное поле с противоположным направлением величины  $H_C$ . Величина этой напряженности называется *коэрцитивной силой*. Обе величины определяются по предельной петле гистерезиса. Петля гистерезиса, полученная при медленном изменении поля, практически при постоянном его значении, называется *статической*. Если внешнее поле является переменным и изменяется с некоторой частотой, то петля называется *динамической*. Она тем шире, чем выше частота изменения поля, поскольку наряду с потерями на гистерезис имеются также потери, связанные с вихревыми токами. Если теперь построить кривую, по вершинам малых динамических петель, изображенных пунктиром, то получим *динамическую кривую намагничивания*.

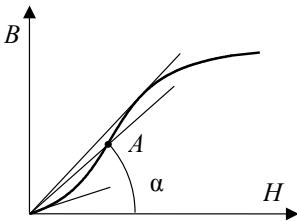


Рис. 5.8. Основная кривая намагничивания

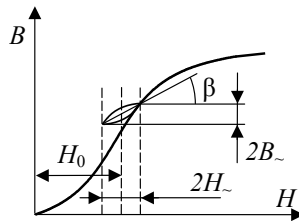


Рис. 5.9. К определению реверсивной магнитной проницаемости

Важной характеристикой ферромагнетика, зависящей от напряженности поля и температуры, является магнитная проницаемость  $\mu$ . Различают несколько видов этой величины.

*Статической магнитной проницаемостью* называется величина

$$\mu = \frac{B}{\mu_0 H}. \quad (5.56)$$

На рис 5.8 изображена основная кривая намагничивания. Если на ней выбрать некоторую точку  $A$  и провести через нее секущую, выходящую из начала координат, то тангенс угла  $\alpha$  между этой секущей и осью абсцисс, деленный на  $\mu_0$ , равен статической магнитной

проницаемости при напряженности поля, соответствующей выбранной точке. Начальной магнитной проницаемостью  $\mu_{нач}$  называется проницаемость материала при очень малых значениях напряженности. Она определяется тангенсом угла между касательной к основной кривой намагниченности в начале координат и осью абсцисс. На рис. 5.8 это нижняя прямая. Подобным образом определяется максимальная магнитная проницаемость  $\mu_{макс}$ . Для этого проводится касательная к основной кривой намагничивания из начала координат и определяется тангенс угла этой касательной к оси абсцисс. На рис. 5.8 это верхняя прямая. *Дифференциальная магнитная проницаемость*  $\mu_{diff}$  определяется в произвольной точке кривой путем проведения касательной к ней в этой точке.

$$\mu_{diff} = \frac{1}{\mu_0} \frac{dB}{dH}. \quad (5.57)$$

Часто ферромагнетик используется при помещении его в постоянное подмагничивающее поле  $H_0$ . Одновременно с ним на ферромагнетик действует и переменное поле амплитуды  $H_{\sim}$ . Образуется так называемая *частная петля гистерезиса*, изображенная на рис. 5.9. Отношением амплитуды индукции  $B_{\sim}$  к амплитуде переменного поля, когда она стремится к нулю, определяется *реверсивная магнитная проницаемость*.

$$\mu_{\delta a \delta a} = \frac{1}{\mu_0} \left. \frac{B_{\sim}}{H_{\sim}} \right|_{H_{\sim} \rightarrow 0}. \quad (5.58)$$

На рис. 5.9 реверсивная магнитная проницаемость определяется тангенсом угла  $\beta$ .

Динамическая магнитная проницаемость определяется точно так же, как и статическая, но при этом используется динамическая кривая намагничивания.

Магнитная проницаемость ферромагнетиков зависит от температуры. При ее повышении увеличивается интенсивность теплового движения атомов, облегчается движение доменных границ, поэтому магнитная проницаемость увеличивается. Это происходит вплоть до температу-

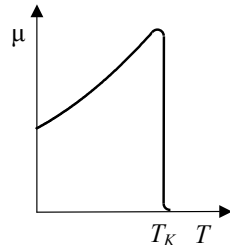


Рис. 5.10. Зависимость магнитной проницаемости ферромагнетика от температуры

ры Кюри, после чего материал становится парамагнитным, и магнитная проницаемость его резко уменьшается до единицы. На рис. 5.10 приведена схематическая зависимость магнитной проницаемости ферромагнетика от температуры.

При намагничивании ферромагнетика его размер изменяется. Это явление имеет название *магнитострикции*. Относительное удлинение образца при техническом насыщении называется *константой магнитострикции*  $\lambda_s = \Delta l/l$ . При увеличении размеров в одном направлении, размеры в поперечных направлениях уменьшаются.  $\lambda_s$  имеет порядок величины  $10^{-4} - 10^{-6}$ . У редкоземельных ферромагнитных элементов он имеет большую величину и достигает значения  $2 \cdot 10^{-2}$  у монокристаллического Tb. Существует и обратный эффект. При механической деформации изменяется состояние намагниченности образца. Этот эффект применяется, например, при изготовлении ультразвуковых излучателей.

### 5.8. Магнитомягкие ферромагнетики

Все ферромагнетики можно разделить на два класса – *магнитомягкие* и *магнитотвердые*. Первые из них имеют малую коэрцитивную силу и высокую магнитную проницаемость. Они обладают узкой петлей гистерезиса, поэтому имеют малые потери энергии на перемагничивание. Такие ферромагнетики используются в качестве сердечников трансформаторов, дросселей, электромагнитов. Вторые имеют большую коэрцитивную силу, у них большая величина остаточной намагниченности. Эти материалы применяют для изготовления постоянных магнитов. Магнитомягкими условно считаются материалы с коэрцитивной силой, меньшей, чем 800 А/м, магнитотвердыми – с коэрцитивной силой, большей, чем 4 кА/м.

Для уменьшения потерь на вихревые токи магнитопроводы трансформаторов изготавливают из ферромагнетиков с низкой электропроводностью. Если материал имеет достаточно высокое значение электрической проводимости, то сердечники либо изготавливают наборными из пластин определенной формы, либо навивают из тонкой ленты. В обоих случаях для исключения вихревых токов большого диаметра пластины или витки ленты изолируются друг от друга, например, лаком.

Основным компонентом большинства используемых в энергетике ферромагнетиков является железо. Особо чистыми сортами яв-

ляются электролитическое и карбонильное железо. Первое получают путем электролиза сернокислого или хлористого железа, второе – термическим разложением пентакарбонила железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Свойства железа зависят от содержания примесей, размера зерен, механических напряжений и температуры. Чаще всего используют технически чистое железо, являющееся, по существу, малоуглеродистой нелегированной сталью с содержанием углерода не более 0,05% и минимальным количеством марганца, серы, кремния, фосфора и др. элементов. Его изготавливают рафинированием чугуна в мартеновских печах и конверторах. В энергетике используют следующие магнитомягкие материалы.

**Кремнистая электротехническая сталь.** Это наиболее массовый материал, применяемый в электротехнике. Такая сталь сочетает достаточно высокие магнитные свойства, низкую стоимость и хорошую технологичность. Кремний, содержащийся в стали, уменьшает ее электропроводность, коэрцитивную силу и увеличивает магнитную проницаемость. Такая сталь имеет малую константу магнитострикции, практически равную нулю. Содержание кремния не превышает 5%, хотя несколько большее его содержание улучшает магнитные свойства стали. Однако при этом значительно увеличивается ее хрупкость, что затрудняет в дальнейшем ее механическую обработку, штамповку и навивание ленточного сердечника. При изготовлении листа применяется холодная прокатка, что приводит к образованию текстуры. Кристаллографическое направление [100] в зернах преимущественно выстраивается вдоль направления прокатки. После прокатки свойства стали становятся анизотропными. Направление легкого намагничивания совпадает с направлением прокатки. Магнитопроводы изготавливают с таким расчетом, чтобы магнитная индукция была параллельна этому направлению.

Сталь выпускается в виде листов толщиной от 0,05 до 1 мм. Сталь различных классов используется при изготовлении магнитопроводов дросселей, трансформаторов, магнитных систем электродвигателей и генераторов.

Маркировка электротехнической стали производится четырьмя цифрами. Первая цифра в обозначении марки электротехнической стали характеризует класс по структурному состоянию и виду прокатки: 1 – горячекатаная изотропная; 2 – холоднокатаная изотропная; 3 – холоднокатаная анизотропная. Вторая цифра характеризует содержание кремния: 0 – до 0,4%; 1 – от 0,4 до 0,8%; 2 – от 0,8 до

1,8%; 3 – от 1,8 до 2,8%; 4 – от 2,8 до 3,8%; 5 – от 3,8 до 4,8%. Третья цифра характеризует группу по основной нормируемой характеристике: 0 – удельные потери при магнитной индукции  $B=1,7$  Тл и частоте  $f=50$  Гц; 1 – удельные потери при  $B=1,5$  Тл и  $f=50$  Гц; 2 – удельные потери при  $B=1,0$  Тл и  $f=400$  Гц; 6 – магнитная индукция в слабых магнитных полях при  $B=0,4$  А/м; 7 – магнитная индукция в средних магнитных полях при  $B=10$  А/м. Четвертая цифра указывает порядковый номер типа стали. В табл. 5.2 приведены магнитные свойства некоторых электротехнических сталей.

Таблица 5.2

## Магнитные свойства некоторых электротехнических сталей

Маркировка		Магнитная проницаемость		$H_c$ , А/м	$B$ при $H=2000$ А/м, Тл
новая	старая	начальная	максимальная		
1411	Э31	250	5500	44	1,52
1511	Э41	300	6000	36	1,49
1512	Э42	400	7000	32	1,49
3411	Э310	500	16000	20	1,81
3412	Э320	800	33000	12	1,73

**Пермаллой.** Среди низкокоэрцитивных сплавов выделяются сплавы железа с никелем – пермаллой. Они обладают очень большой магнитной проницаемостью и очень малой коэрцитивной силой. Выделяют высоконикелевые пермаллои с содержанием никеля около 70–80% и низконикелевые с содержанием его около 40–50%. Высокая способность к сильному намагничиванию в слабых полях объясняется почти полным отсутствием у них магнитной анизотропии и магнитострикции. Это облегчает поворот векторов намагниченности доменов к направлению поля и уменьшает деформацию, которая обычно препятствует движению стенок магнитных доменов. Высоконикелевые пермаллои имеют магнитную проницаемость, большую, чем низконикелевые и еще большую, чем кремнистая электротехническая сталь.

Пермаллои могут содержать легирующие элементы, улучшающие некоторые их свойства. Например, молибден и хром увеличивают удельное сопротивление и начальную магнитную проницаемость, медь увеличивает удельное сопротивление и улучшает способность к механической обработке, кремний и марганец большей частью уве-

личивают удельное сопротивление. Пермаллои изготавливаются в виде листов и лент толщиной от 0,005 до 2,5 мм.

Для маркировки легированных сталей, а также пермаллоев используются следующие буквенные обозначения легирующих элементов. Н – никель, Х – хром, К – кобальт, М – молибден, Г – марганец, Д – медь, Р – бор, Б – ниобий, Ц – цирконий, С – кремний, П – фосфор, Ч – редкоземельные металлы, В – вольфрам, Т – титан, А – азот, Ф – ванадий, Ю – алюминий. Например, обозначения пермаллоев могут иметь вид: 45Н (45% никеля, остальное – железо), 79НМ (79% никеля, легирующий элемент марганец), 80ХНХС, 72НМДХ и т. д. Пермаллои используются при изготовлении сердечников импульсных и звуковых трансформаторов, малогабаритных трансформаторов и дросселей, головок магнитной записи, тепловых реле и магнитных экранов. Магнитные параметры некоторых пермаллоев приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Магнитные параметры некоторых пермаллоев

Марка	Магнитная проницаемость		Коэрцитивная сила, А/м	Индукция насыщения, Тл	Удельное сопротивление, Ом·мм <sup>2</sup>
	начальн.	максим.			
45Н	1700-2800	(16-25) · 10 <sup>3</sup>	16-32	1,5	0,45
50Н	1800-3000	(20-35) · 10 <sup>3</sup>	10-24	1,5	0,45
42НС	2500-3000	(20-25) · 10 <sup>3</sup>	8	1,0	0,85
78НХ	(10-12) · 10 <sup>3</sup>	(30-35) · 10 <sup>3</sup>	2	1,07	0,16
79НМ А	(18-50) · 10 <sup>3</sup>	(8-30) · 10 <sup>4</sup>	0,8-4,8	0,75	0,56
80НМ	(10-12) · 10 <sup>4</sup>	(3-,5) · 10 <sup>5</sup>	0,48-0,72	-	-
Супермаллой	10 <sup>5</sup>	1,5 · 10 <sup>5</sup>	0,3	0,8	0,6

**Супермаллой.** Это сплав состава 79% Ni, 5% Mo, 15% Fe, 0,5% Mn. Он имеет очень высокие магнитные свойства в слабых полях.

Эти свойства достигаются при точном соблюдении состава сплава и достаточно многошаговой термообработке.

**Альсиферы.** Это тройные сплавы железа с кремнием и алюминием. Сплав отличается твердостью и хрупкостью. Их свойства близки к высоконикелевым пермаллоям. Начальная и максимальная магнитные проницаемости равны 35 400 и 117 000 соответственно. Коэрцитивная сила 1,8 А/м. Из альсифера изготавливают литые магнитные экраны, корпуса приборов.

**Альферы.** Это сплавы железа с алюминием. Их свойства близки к низконикелевым пермаллоям. Начальная и максимальная магнитные проницаемости равны 1000 и 10 000 соответственно. Сплавы имеют высокую прочность, жаростойкость и коррозионную стойкость, рабочие температуры доходят до 1000°С. Их применяют при изготовлении сердечников электромагнитов, силовых трансформаторов, телефонных мембран, роторов и статоров электрических машин.

**Магнитодиэлектрики.** Это, по существу, композиционные материалы, в которых наполнителем являются мелкие частицы ферромагнетика, а связующим – электроизоляционный материал. В качестве последнего применяют бакелит, фенолформальдегидную смолу, полистирол и др. Из ферромагнетиков наиболее часто применяют карбонильное железо, альсифер или молибденовый пермаллой. Такие магнетики обладают очень высоким электрическим сопротивлением, поэтому практически не имеют потерь на вихревые токи. Кроме того, из-за малых размеров частиц ферромагнетика они часто бывают однодоменными, поэтому малы потери на гистерезис. Магнитодиэлектрики имеют не слишком высокие значения магнитной проницаемости, меньшие, чем у входящего в их состав ферромагнетика.

**Ферриты.** Состав ферритов рассматривался выше. Они имеют высокую твердость и хрупкость, по механическим свойствам близки к керамике. Их плотность меньше, чем у металлических магнитных материалов. Их удельное сопротивление может быть очень большим (до  $10^{12}$  Ом·м). Это обуславливает очень малые потери на вихревые токи. Их можно применять в полях высокой частоты. Свойства магнитомягких ферритов существенно зависят от частоты, напряженности поля и температуры. Современные магнитомягкие ферриты делят на шесть групп.

1. Термостабильные ферриты для слабых магнитных полей.
2. Нетермостабильные ферриты для слабых магнитных полей.

3. Термостабильные ферриты для импульсных магнитных полей.
4. Высокодобротные ферриты с высокой индукцией для сильных магнитных полей.
5. Плотные ферриты для магнитных головок.
6. Специальные ферриты.

Магнитомягкие ферриты применяются в качестве сердечников катушек индуктивности, сердечников импульсных и широкополосных трансформаторов, магнитных экранов, стержневых магнитных антенн в радиоприемниках, магнитных головок в устройствах записи информации и др.

### 5.9. Магнитотвердые ферромагнетики

Магнитотвердые материалы имеют большое значение коэрцитивной силы и широкую петлю гистерезиса. Эти материалы делятся на две группы – для применения в качестве постоянных магнитов и для записи и хранения информации.

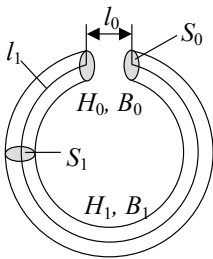


Рис. 5.11. Кольцевой сердечник с зазором

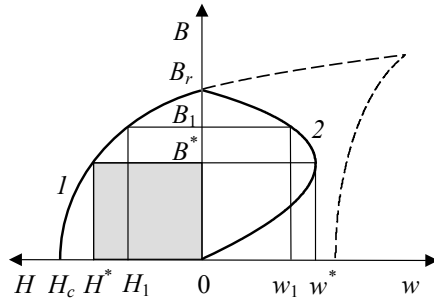


Рис. 5.12. Кривые размагничивания ферромагнетика (1) и энергии в воздушном зазоре (2)

Магнитные цепи с постоянными магнитами должны быть разомкнутыми, т. е. иметь зазор. В этом случае можно использовать энергию намагниченного материала. Рассмотрим кольцевой сердечник длины  $l_1$  и площади  $S_1$ , имеющий зазор с соответствующими размерами  $l_0$  и  $S_0$ . На рис. 5.11 показан такой сердечник. В отсутствие обмоток с током закон полного тока имеет вид

$$\oint Hdl = 0, \quad (5.59)$$

где интеграл берется по замкнутому контуру, включающему сердечник и зазор. Разрыв сердечника приводит к появлению на его торцах магнитных полюсов. Эти полюса создают размагничивающее поле внутри магнетика. Направления этого поля внутри магнетика и в зазоре противоположны. Обозначим напряженность и индукцию поля в сердечнике как  $H_1$  и  $B_1$ , а в зазоре  $H_0$  и  $B_0$ . Тогда (5.59) можно переписать в виде

$$H_1 l_1 - H_0 l_0 = 0. \quad (5.60)$$

Наилучшее использование цепей с постоянными магнитами состоит в том, чтобы получить максимально возможную энергию поля в зазоре  $W_0$ .

$$W_0 = \frac{B_0 H_0}{2} V_0, \quad (5.61)$$

где  $V_0 = l_0 S_0$  – объем зазора. Дробь в выражении (5.61) равна объемной плотности энергии магнитного поля в зазоре. Если пренебречь потоком рассеяния, то с учетом граничного условия для индукции поля, согласно которому индукция не меняется при переходе из одной среды в другую, получаем

$$B_1 S_1 = B_0 S_0. \quad (5.62)$$

Принимая во внимание выражения (5.60) – (5.62), имеем:

$$W_0 = \frac{B_1 H_1}{2} V_1. \quad (5.63)$$

где  $V_1 = l_1 S_1$  – объем сердечника. Удельная энергия в зазоре (энергия поля в зазоре, отнесенная к объему магнита) равна

$$w = \frac{W_0}{V_1} = \frac{B_1 H_1}{2}. \quad (5.64)$$

Величина, стоящая справа в этом выражении, зависит от выбора рабочей точки на кривой размагничивания. На рис. 5.12 показана часть размагничивающей кривой петли гистерезиса магнитотвердого

ферромагнетика (кривая  $I$ ) в координатах  $H, B$ . Эта кривая построена до полупетли гистерезиса пунктирной линией, если бы справа от оси ординат тоже откладывалась напряженность поля в магнетике. Но на рис. 5.12 справа откладывается удельная энергия в зазоре (кривая 2). Как видно из рисунка, эта энергия различна при различном выборе точки на кривой размагничивания  $I$ . На этой кривой существует точка, в которой произведение в правой части (5.64) максимально. Соответствующие значения напряженности и индукции обозначены как  $H^*$  и  $B^*$ . Величина  $w$  равна площади прямоугольника, выделенного на рис. 5.12.

Форму кривой размагничивания принято характеризовать коэффициентом выпуклости

$$\eta_a = \frac{(B^* H^*)}{B_r H_c}. \quad (5.65)$$

Чем больше остаточная индукция, коэрцитивная сила и коэффициент выпуклости, тем больше максимальная энергия магнита.

**Легированные стали, закаленные на мартенсит.** Эти стали являются наиболее простым и доступным материалом для постоянных магнитов. Они имеют низкие магнитные свойства. Большая коэрцитивная сила в них достигается максимальным деформированием решетки, что резко снижает подвижность доменных границ. Они легируются вольфрамом, хромом, молибденом или кобальтом. Их коэрцитивная сила не менее 7–12 кА/м, а остаточная индукция примерно 1 Тл. Из-за низких магнитных свойств эти материалы используются все реже.

**Литые высококоэрцитивные сплавы.** Большую магнитную энергию имеют сплавы Fe–Al–Ni. Их старое название альни. Содержание никеля в них 20–33%, алюминия – 11–17%. Сплав альни с добавкой кремния называли альниси, кобальта – альнико, сплав с наибольшим содержанием кобальта имел название магнико. Современная маркировка этих материалов начинается с букв Ю и Н, обозначающих, как сказано выше, алюминий и никель. Затем стоят буквы легирующих элементов. После буквы стоит число, показывающее содержание этих элементов. В конце ставятся буквы А или АА, означающие либо столбчатую кристаллическую структуру, либо монокристаллическое состояние.

Эти сплавы получают наилучшие магнитные свойства после специальной термической обработки, приводящей к дисперсионному твердению и появлению однодоменных столбчатых кристаллов. Это требует определенной скорости охлаждения. Рассматриваемые сплавы являются основными промышленными материалами для изготовления постоянных магнитов. Их коэрцитивная сила 36–110 кА/м, остаточная индукция 0,5–1,4 Тл, удельная энергия 3,6–32 кДж/м<sup>3</sup>. Недостатком сплавов является трудность изготовления из них изделий с заданной точностью размеров, из-за их высокой твердости и хрупкости.

**Металлокерамические и металлопластические магнитотвердые материалы.** Эти материалы изготавливаются либо прессованием порошков высококоэрцитивных сплавов системы Fe–Al–Ni методами порошковой металлургии, либо прессованием тех же порошков с полимерным связующим. Если связующие имеют высокую эластичность, то полученный материал легко можно изгибать, всячески деформировать. Например, связующим веществом может быть резина. В этих случаях наполнителем являются обычно порошки феррита бария или стронция. Эти композиционные материалы используют для изготовления акустической аппаратуры, магнитных уплотнителей, например, в холодильниках, защелок, ключей, изделий медицинской техники и т. д.

**Магнитотвердые ферриты.** Это материалы с большой кристаллографической анизотропией. Они изготавливаются по керамической технологии. Размеры частиц порошка близки к тому, чтобы они были однодоменными. Наибольшее распространение получили ферриты бария, стронция и кобальта. Для получения нужных свойств в них вводят оксиды алюминия, кремния и др. Коэрцитивная сила таких ферритов достигает значений 300–400 кА/м. Их плотность в 1,5 раза меньше, чем плотность литых высококоэрцитивных сплавов. К недостаткам следует отнести их малую механическую прочность, большую хрупкость и сильную зависимость магнитных свойств от температуры.

**Магнитные материалы для записи и хранения информации.** Такие материалы должны иметь высокие значения остаточной индукции, коэффициент выпуклости кривой размагничивания. В современных носителях магнитной записи используются магнитные по-

рошки гамма-оксида железа  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , который может быть модифицирован кобальтом, диоксида хрома  $\text{CrO}_2$ , феррита бария  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , а также порошки железа и его сплавов.

Эти материалы используются при записи на ленту или диски аналоговой или цифровой информации. Основой для нанесения магнитного слоя является ацетилцеллюлозная, лавсановая или полиэтилентерефталатовая пленка либо гибкий диск. В жестких магнитных дисках применяется основа из алюминиевых сплавов.

### 6.1. Релаксационные процессы в диэлектриках

Как сказано выше, механизмы поляризации диэлектриков можно разделить на две группы: мгновенные (упругие) и замедленные (релаксационные). В обоих случаях возникновение поляризованности в материале является откликом его на внешнее воздействие, заключающееся в изменении электрического поля. В случае упругих механизмов поляризации время отклика и установления результирующей поляризации весьма мало и составляет порядка  $10^{-16} - 10^{-13}$  с. Релаксационные механизмы характеризуются гораздо большим по величине временем установления равновесного состояния поляризации, которое в различных случаях может изменяться в широких пределах –  $10^{-10} - 10^4$  с. Под *релаксацией* понимают процесс перехода системы из одного равновесного состояния в другое равновесное состояние. Каждое из этих состояний определяется только внешними условиями, в которых система находится.

Рассмотрим линейный диэлектрик, в котором величина отклика является линейной функцией внешнего воздействия. Пусть электрическое поле вначале отсутствовало, а в момент времени  $t=0$  мгновенно включилось и имеет величину  $E_0$ . Начальное значение поляризованности было нулевым. Скорость изменения поляризованности во времени пропорциональна отклонению этой величины в данный момент времени от того значения, которое будет равновесным при постоянном значении напряженности поля и достигнет через достаточно большой промежуток времени. В этом случае для поляризованности  $P$  можно записать кинетическое уравнение:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\epsilon_0 \chi E - P}{\tau}, \quad (6.1)$$

где  $\tau$  – время релаксации,  $\chi$  – диэлектрическая восприимчивость. В случае нулевого начального условия  $P(0)=0$  и ступенчатого воз-

никновения напряженности  $E(t) = E_0 \Theta(t)$ , где  $\Theta(t)$  – единичная функция О. Хевисайда, решение уравнения (6.1) запишется в виде:

$$P(t) = \varepsilon_0 \chi E_0 \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right). \quad (6.2)$$

Значение поляризованности экспоненциально приближается к равновесному значению  $P(\infty) = \varepsilon_0 \chi E_0$ . Если же диэлектрик находится в этом состоянии достаточно долго, то выключение поля в некоторый момент  $t = 0$  приведет к экспоненциальному уменьшению поляризованности

$$P(t) = \varepsilon_0 \chi E_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (6.3)$$

Из формулы (6.3) виден физический смысл времени релаксации  $\tau$ . Оно равно времени, в течение которого после выключения поля поляризованность уменьшается в  $e = 2,71$  раз. На основе выражений (6.2) и (6.3) можно ввести функцию отклика диэлектрического материала как зависящую от времени диэлектрическую восприимчивость

$$\chi(t) = \frac{P(t)}{\varepsilon_0 E_0} = \chi \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \text{ или } \chi(t) = \chi \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (6.4)$$

Поскольку в каждом случае такая функция определяется при постоянном значении напряженности электрического поля, она называется *квазистатической*.

Пусть теперь диэлектрик находится в переменном электрическом поле. В установившемся гармоническом режиме уравнение (6.1) для комплексных амплитуд принимает вид:

$$\dot{P} + i\omega\tau\dot{P} = \varepsilon_0 \chi \dot{E}. \quad (6.5)$$

Здесь  $\dot{P}$  и  $\dot{E}$  – комплексные амплитуды поляризованности и напряженности поля. Напомним, что переход от действительных величин к комплексным является просто удобным математическим приемом. Поскольку все измеряемые физические величины являются действительными, в качестве решения уравнения необходимо брать только действительную часть полученного комплексного решения. Производная по времени записывается в виде

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{d}{dt} (\dot{P} \exp(i\omega t)) = i\omega \dot{P} \exp(i\omega t). \quad (6.6)$$

После сокращения на экспоненту в комплексных уравнениях приходим к тому, что взятие производной сводится к умножению комплексной амплитуды на  $i\omega$ . Решение уравнения (6.5) имеет вид:

$$\dot{P} = \frac{\varepsilon_0 \chi}{1 + i\omega\tau} \dot{E}. \quad (6.7)$$

Электрическая индукция в комплексной форме запишется в виде:

$$\dot{D} = \varepsilon_0 \dot{E} + \dot{P} = \varepsilon_0 \left( \frac{1 + \chi + i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} \right) \dot{E}. \quad (6.8)$$

Выражения (6.7) и (6.8) можно записать, используя комплексные восприимчивость и проницаемость:

$$\dot{P} = \varepsilon_0 \tilde{\chi} \dot{E}, \quad \tilde{\chi} = \frac{\chi}{1 + i\omega\tau} = \chi' - i\chi'', \quad (6.9)$$

$$\chi' = \frac{\chi}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad \chi'' = \frac{\chi\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}.$$

$$\dot{D} = \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon} \dot{E}, \quad \tilde{\varepsilon} = \frac{1 + \chi + i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} = \varepsilon' - i\varepsilon'', \quad (6.10)$$

$$\varepsilon' = 1 + \frac{\chi}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad \varepsilon'' = \frac{\chi\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}.$$

Из выражений (6.9) и (6.10) видно, что действительные и мнимые части восприимчивости и проницаемости зависят от частоты, т. е. имеет место дисперсия этих величин. Зависимости типа (6.9) показаны на рис 6.1. Функция под номером 1 плавно спадает в зависимости от аргумента  $\omega\tau$  в пределах от единицы до нуля, что соответствует предельно низким и высоким частотам, либо малым и большим временам релаксации соответственно. Функция под номером 2 имеет максимум, который называется пиком Дебая. Обе функции построены в логарифмическом масштабе по аргументу. Подобные функции характерны для многих релаксационных процессов с единственным временем релаксации.

Если пренебречь временем установления электронной упругой поляризации, считая ее происходящей мгновенно, то соотношения (6.10) для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости следует записать в виде

$$\varepsilon'(\omega) = 1 + \chi_0 + \frac{\chi_1}{1 + (\omega\tau_1)^2}, \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{\chi_1\omega\tau_1}{1 + (\omega\tau_1)^2}. \quad (6.11)$$

Здесь индексы 0 и 1 относятся к мгновенной (упругой) и замедленной (релаксационной) поляризациям соответственно. Время релаксации первой из них принято равным нулю, а второй обозначено как  $\tau_1$ . Подобное поведение имеет стандартное неупругое тело по отношению к действующему на него механическому напряжению и проявляющееся в его деформации. В механике для описания поведения такого тела используется трехэлементная реологическая модель, изображенная на рис. 6.2.

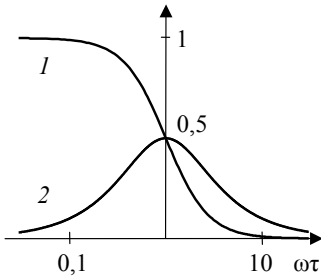


Рис. 6.1. Графики функций:  
 $1 - 1/(1 + \omega^2\tau^2)$ ,  $2 - \omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2)$ .

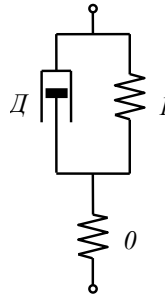


Рис. 6.2. Стандартное неупругое тело

На этом рисунке изображены две пружины – упругие элементы  $\theta$  и  $I$ , а также демпфер  $D$  в виде поршня в цилиндре. Мгновенная поляризация аналогична мгновенной деформации пружины  $\theta$ . Замедленная поляризация подобна задемпфированной пружине  $I$ , растягивающейся замедленно.

В пределе, когда частота электрического поля стремится к нулю, все процессы поляризации успевают протекать вслед за изменением поля. Поэтому

$$\varepsilon'(0) = 1 + \chi_0 + \chi_1, \quad \varepsilon''(0) = 0. \quad (6.12)$$

В другом предельном случае высоких частот, когда электронный механизм поляризации успевает пройти, а замедленный нет, эти соотношения имеют вид

$$\epsilon'(\infty) = 1 + \chi_0, \quad \epsilon''(\infty) = 0. \quad (6.13)$$

В обоих случаях диэлектрическая проницаемость является величиной действительной. На частотах еще более высоких ни один механизм поляризации пройти не успевает, и тогда действительная часть проницаемости обращается в единицу.

Принимая во внимание формулы (6.12) и (6.13), выражение для комплексной диэлектрической проницаемости можно записать в виде

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}. \quad (6.14)$$

Задавая определенное значение частоты, по формуле (6.14) можно найти значение  $\tilde{\epsilon}$ . Эта величина представлена на комплексной плоскости в виде диаграммы Арганда [4] и изображена на рис. 6.3а.

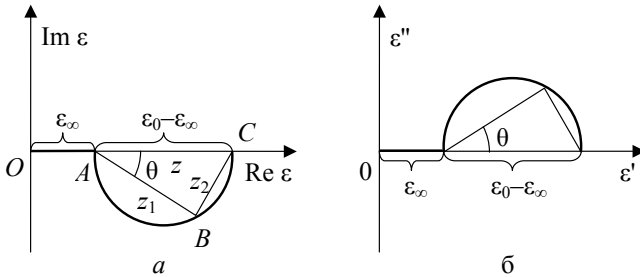


Рис. 6.3: а – диаграмма Арганда для комплексной диэлектрической проницаемости; б – обычное представление.

Здесь действительная величина  $\epsilon_\infty$  изображена отрезком  $OA$ , а действительная величина  $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$  – в виде отрезка  $AC$ .  $ABC$  представляет собой полуокружность, а  $\theta$  – угол, тангенс которого равен  $\omega\tau$ . Пусть  $z$ ,  $z_1$  и  $z_2$  – комплексные величины, изображенные на диаграмме соответственно отрезками  $AC$ ,  $AB$ , и  $BC$ . Тогда  $z = z_1 + z_2 = z_1(1 + i\omega\tau)$ , поэтому  $z_1 = \frac{z}{1 + i\omega\tau} = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}$ . Следовательно, величина отрезка  $OB$  или

точка  $B$  представляет собой комплексную диэлектрическую проницаемость. Чаще всего диаграмму изображают так, как показано на рис. 6.3б, где по осям откладываются  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ .

Действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости связаны между собой интегральными соотношениями Р. Кронига – Х. Крамерса

$$\epsilon'(\omega) - \epsilon(\infty) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \epsilon''(\Omega) \frac{\Omega d\Omega}{\Omega^2 - \omega^2}, \quad (6.15)$$

$$\epsilon''(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} [\epsilon'(\Omega) - \epsilon(\infty)] \frac{\omega d\Omega}{\Omega^2 - \omega^2}. \quad (6.16)$$

Если одновременно действуют несколько релаксационных механизмов поляризации с различными временами релаксации  $\tau_i$ , где  $i = 1, 2, \dots$ , то число слагаемых в соотношениях (6.11) возрастает, как и число задемпфированных пружин на рис. 6.2. Часто возможны ситуации, когда имеется непрерывный спектр времен релаксации с относительным распределением  $f(\tau)$ . В этом случае соотношения (6.11) заменяются на следующие:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon(\infty) + [\epsilon(0) - \epsilon(\infty)] \int_0^{\infty} \frac{f(\tau) d\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (6.17)$$

$$\epsilon''(\omega) = [\epsilon(0) - \epsilon(\infty)] \int_0^{\infty} \frac{\omega\tau f(\tau) d\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (6.18)$$

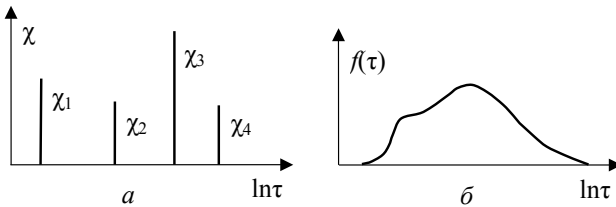


Рис. 6.4. Спектры времен релаксации:  $a$  – дискретный;  $b$  – непрерывный.

На рис. 6.4 изображены дискретный спектр (а) и непрерывный спектр (б) времен релаксации в логарифмическом масштабе. Возможны также ситуации, когда спектр является комбинированным.

Графики функций  $\epsilon'(\omega)$  и  $\epsilon''(\omega)$  в случаях спектрального распределения времен релаксаций получаются соответственным наложением графиков с одним временем релаксации.

## 6.2. Плотность полного тока в переменном поле. Диэлектрические потери.

Закон полного тока, входящий в систему уравнений Максвелла, можно записать для комплексных амплитуд.

$$\operatorname{rot} \dot{\mathbf{H}} = \dot{\mathbf{j}} + i\omega\epsilon_0 \tilde{\epsilon} \dot{\mathbf{E}}, \quad (6.19)$$

где  $\dot{\mathbf{j}}$  – плотность тока проводимости. Второе слагаемое в (6.19) называется плотностью тока смещения. Здесь предполагается, что диэлектрическая среда однородна и изотропна, поэтому  $\epsilon = \text{const}$ . С учетом выражений (6.10) плотность тока смещения можно записать в виде:

$$\dot{j}_{\text{ш}} = i\omega\epsilon_0 \tilde{\epsilon} \dot{\mathbf{E}} = (i\omega\epsilon_0 \epsilon' + \omega\epsilon_0 \epsilon'') \dot{\mathbf{E}}. \quad (6.20)$$

Первое слагаемое в (6.20) опережает напряженность поля по фазе на  $\frac{\pi}{2}$  и является реактивной составляющей плотности тока смещения. Второе слагаемое по фазе совпадает с напряженностью и является активной составляющей плотности тока смещения  $j_a$ . Следует отметить, что эта составляющая есть даже в идеальном диэлектрике, проводимость которого равна нулю. Наличием активной составляющей обусловлено рассеяние мощности в диэлектрике. Выражение для плотности активной мощности  $n = \frac{N}{V}$ , где в числителе записана активная мощность, выделяющаяся в объеме диэлектрика  $V$ , имеет вид

$$n = j_a E = \omega\epsilon_0 \epsilon'' E^2. \quad (6.21)$$

Отношение  $\frac{\epsilon''}{\epsilon'}$  называется тангенсом угла диэлектрических потерь:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}. \quad (6.22)$$

Угол  $\delta$  на векторной диаграмме дополняет угол между напряженностью и плотностью тока смещения до  $\frac{\pi}{2}$ . В случае очень малого  $\text{tg}\delta$ :  $\varepsilon'' \ll \varepsilon' \approx \varepsilon$ . Тогда:

$$n = \omega \varepsilon_0 \varepsilon E^2 \text{tg}\delta. \quad (6.23)$$

Мощность  $n$  выделяется в диэлектрике даже в случае полного отсутствия электрической проводимости  $\gamma = 0$ . Существование такой мощности связано с относительным смещением связанных зарядов в молекулах в переменном поле. Согласно (6.23) плотность выделяющейся мощности, т. е. нагрев диэлектрика тем больше, чем выше частота или напряженность поля либо то и другое одновременно.

Полная величина плотности тока с учетом тока проводимости в переменном поле согласно (6.19) принимает вид:

$$\mathbf{j}_r = \mathbf{j} + \mathbf{j}_{ni} = (\gamma + i\omega \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon}) \dot{\mathbf{E}} = (\gamma + \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon') \dot{\mathbf{E}}. \quad (6.24)$$

Любые диэлектрики не являются идеальными, они в той или иной степени проводят электрический ток. Весь множитель при  $\dot{\mathbf{E}}$  в правой части уравнения Максвелла можно представить одним комплексным множителем, рассматривая среду как проводящую или как диэлектрическую:

$$\text{rot}\dot{\mathbf{H}} = \tilde{\gamma}_{y\dot{e}a} \dot{\mathbf{E}}, \quad \tilde{\gamma}_{y\dot{e}a} = \gamma_1 + i\gamma_2, \quad (6.25)$$

$$\gamma_1 = \gamma + \omega \varepsilon_0 \varepsilon'', \quad \gamma_2 = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'.$$

$$\text{rot}\dot{\mathbf{H}} = i\omega \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon}_{y\dot{e}a} \dot{\mathbf{E}} \quad \tilde{\varepsilon}_{y\dot{e}a} = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2, \quad (6.26)$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon'; \quad \varepsilon_2 = \varepsilon'' + \frac{\gamma}{\varepsilon_0 \omega}.$$

В этом случае тангенс угла полных потерь среды с эквивалентной проницаемостью  $\tilde{\varepsilon}_{y\dot{e}a}$  можно записать так:

$$\text{tg}\delta_{y\dot{e}a} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \frac{\gamma + \varepsilon_0 \varepsilon'' \omega}{\varepsilon_0 \varepsilon' \omega} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}. \quad (6.27)$$

В зависимости от частоты среда проявляет свойства либо проводника, либо диэлектрика. В случае низкой частоты  $\omega$  из (6.25) вид-

но, что величина  $\gamma_2$  мала, а  $\gamma_1$  стремится к  $\gamma$ , т. е. среда имеет свойства проводящей, пусть даже с весьма малой проводимостью. В случае высокой частоты из (6.26) видно, что  $\epsilon_2$  стремится к  $\epsilon''$ , а эквивалентная диэлектрическая проницаемость стремится к значению  $\tilde{\epsilon}$ , определяемому выражением (6.10), что характерно для диэлектрика.

### 6.3 Эквивалентные схемы диэлектрика с потерями

Потери энергии в диэлектрике происходят независимо от того, находится ли он в постоянном или переменном полях. В первом случае наличие потерь связано со сквозной электропроводностью материала как объемной, так и поверхностной. Во втором случае кроме сквозной электропроводности в материале может происходить ряд других процессов, приводящих к превращению электрической энергии в тепловую.

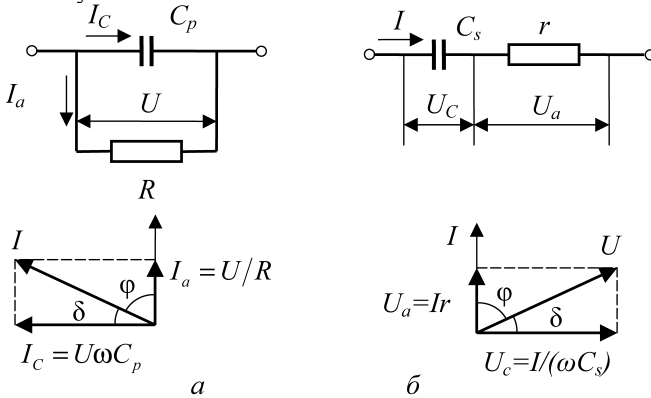


Рис. 6.5. Эквивалентные схемы и векторные диаграммы диэлектрика с потерями: *a* – параллельная схема, *б* – последовательная схема.

Как сказано выше, углом диэлектрических потерь  $\delta$  называется угол, дополняющий до  $\pi/2$  угол  $\phi$  сдвига фаз между током и напряжением в емкостной цепи. В случае идеального диэлектрика, в котором нет процессов проводимости или переполаризации, сдвиг фаз между током и напряжением равен  $\pi/2$ . Неидеальность материала

приводит к отклонению величины этого угла от приведенного значения, что и связывается с наличием потерь.

Описание потерь можно осуществить, рассматривая эквивалентные схемы диэлектрика с потерями. Таких схем можно предложить две. Они состоят из идеального конденсатора и резистора, включенного параллельно конденсатору или последовательно с ним. На рис. 6.5 представлены эти схемы и соответствующие им векторные диаграммы.

Активная мощность определяется формулой

$$N = UI_a = UI \cos \varphi. \quad (6.28)$$

Рассмотрение диаграмм на рис. 6.5 приводит к следующим результатам.

Параллельное соединение:

$$N = U \frac{U}{R} = \frac{U^2 C_p \omega}{C_p \omega R} = U^2 C_p \omega \operatorname{tg} \delta, \quad (6.29)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I_a}{I_c} = \frac{1}{C_p \omega R}. \quad (6.30)$$

Последовательное соединение:

$$N = U \frac{U r}{Z Z} = \frac{U^2 r}{r^2 + \frac{1}{(\omega C_s)^2}} = \frac{U^2 r C_s^2 \omega^2}{1 + \omega^2 C_s^2 r^2} = \frac{U^2 \omega C_s \operatorname{tg} \delta}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta}, \quad (6.31)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{U_a}{U_c} = C_s \omega r. \quad (6.32)$$

Любая из схем должна правильно описывать величины потерь и углов. Поэтому можно приравнять выражения (6.29) и (6.31), а также (6.30) и (6.32). Это дает:

$$R = r \left( \left( 1 + \frac{1}{\operatorname{tg}^2 \delta} \right) \right), \quad (6.33)$$

$$R = r \left( 1 + \frac{1}{\operatorname{tg}^2 \delta} \right). \quad (6.34)$$

У высококачественных диэлектриков величина  $\operatorname{tg}\delta \ll 1$ . Пренебрежение  $\operatorname{tg}^2\delta$  в знаменателе (6.33) приводит к равенству  $C_p = C_s = C$ . Тогда мощность рассеяния получается из (6.29) или (6.31):

$$N = U^2 C \omega \operatorname{tg}\delta. \quad (6.35)$$

Выбор той или иной схемы включения, вообще говоря, произволен, если это не продиктовано особым условием. Поэтому не нужно абсолютизировать полученные значения, например, емкости. Речь идет о том, что если рассчитанные значения емкости и сопротивления для какой-либо схемы при данной частоте, то это не означает, что данная величина однозначно определена для любой частоты. Емкость диэлектрика, а с ней и относительная диэлектрическая проницаемость являются условными величинами и зависят от выбора эквивалентной схемы. Особые случаи, оговоренные выше, могут быть следующими.

Если для данного диэлектрика точно известно, что потери в нем определяются только токами сквозной проводимости в широком диапазоне частот, то применяется параллельная схема, а  $\operatorname{tg}\delta$  можно рассчитывать по формуле (6.30). Мощность потерь не зависит от частоты:

$$N = \frac{U^2}{R}. \quad (6.36)$$

Если потери связаны в основном с сопротивлением подводящих проводов и обкладок, то целесообразно использовать последовательную схему. Тогда рассеиваемая мощность пропорциональна квадрату частоты, что следует из (6.31) и (6.32) при условии  $\operatorname{tg}\delta \ll 1$ :

$$N = (U\omega C)^2 r. \quad (6.37)$$

Если вести речь об удельных потерях, то необходимо (6.35) разделить на объем диэлектрика в конденсаторе  $V = hS$ , а емкость записать в виде:  $C = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{h}$ . Кроме того,  $E = U/h$ . Это дает выражение для плотности мощности потерь:

$$n = \frac{U^2 \omega \epsilon \epsilon_0 S \operatorname{tg}\delta}{Sh^2} = \omega \epsilon \epsilon_0 E^2 \operatorname{tg}\delta, \quad (6.38)$$

что совпадает с (6.23).

Эквивалентные схемы не вскрывают механизмов потерь, а только служат для их схематического описания. Физические процессы, приводящие к тому или иному механизму потерь, следует рассматривать отдельно, как это сделано ранее на примере потерь на электропроводимость и релаксационных потерь.

#### 6.4. Другие виды потерь

**Ионизационные потери** возникают в газообразных диэлектриках либо в твердых диэлектриках, содержащих газонаполненные поры. В нормальных условиях газы являются хорошими диэлектриками. Сквозная проводимость в них ничтожна, а процессы переориентации полярных молекул, если они имеются, не приводят к рассеянию энергии. Последнее связано с тем, что вязкость газов чрезвычайно мала, поэтому соседние диполи, находящиеся на значительных расстояниях друг от друга, не создают противодействия поворотам. Таковы свойства газов при напряжениях, меньших  $U_0$ , при которых не происходит их ионизация. Превышение приложенного напряжения порогового значения  $U_0$  приводит к началу процессов ударной ионизации. Такие процессы требуют затраты энергии. Мощность потерь в этом случае можно описать формулой:

$$N = B\alpha(U - U_0)^3. \quad (6.39)$$

Здесь  $B$  – эмпирическая константа. С увеличением напряжения возрастают потери вплоть до значения  $U_1$ . При напряжениях больших, чем  $U_1$ , процессы ионизации полностью развиты и энергия затрачивается лишь на их поддержание. Зависимость  $\operatorname{tg}\delta$  от  $U$  для твердого пористого диэлектрика изображена на рис. 6.6. Эта кривая называется кривой ионизации. При напряжениях  $U > U_1$  мощность потерь растет линейно с напряжением, поэтому  $\operatorname{tg}\delta$ , согласно (6.35), уменьшается с ростом  $U$ . При значительной степени ионизации и соответствующих потерь происходит разогрев пор из-за столкновений электронов с их поверхностями. Это может приводить к возникновению локальных

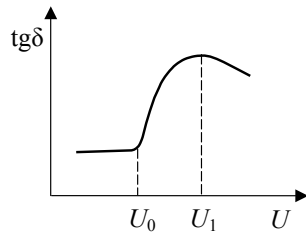


Рис. 6.6. Кривая ионизации

концентраторов механических напряжений, что снижает прочность материала или приводит к началу химических реакций. Последнее обстоятельство связано с появлением в ионизированном газе озона или окислов азота.

**Резонансные потери** связаны с резонансным механизмом поляризации. При некоторых частотах колебания упруго связанных ионов или электронов приходят в резонанс с внешним переменным полем. Частоты таких резонансов определяются массами ионов или электронов и жесткостью упругих связей. Ионные резонансы лежат в инфракрасной области спектра, а электронные – в видимой или ультрафиолетовой. В отличие от релаксационных максимумов, резонансные пики не зависят от температуры. Их положение по частоте строго фиксировано. От частоты может лишь зависеть их острота. Чем ниже температура, тем острее максимум. Как описывалось ранее, резонансной частоте соответствует аномальная дисперсия. В этом случае  $\epsilon'$  уменьшается с частотой, а  $\epsilon''$  – мнимая часть диэлектрической проницаемости имеет вид пика на резонансной частоте. Зависимость  $\tan\delta$  от частоты тоже имеет вид максимума, но на несколько большей частоте.

**Потери на гистерезис** возникают в сегнетоэлектрических материалах. Возникновение их объясняется необходимостью затраты энергии на переполяризацию, сводящуюся к повороту вектора спонтанной поляризации доменов, а также изменению их в объеме. Движение границы домена приводит к рассеянию энергии. Полная энергия, рассеянная за один период колебаний, равна площади петли гистерезиса в координатах  $D - E$ .

**Потери энергии в диэлектриках с неоднородной структурой** обусловлены наличием в твердом диэлектрике случайных примесей или намеренно введенных в его структуру других фаз. Такими диэлектриками являются, например, пропитанные слоистые материалы (текстолит, стеклотекстолит, гетинакс), композиционные материалы (пластмассы, керамика и др.), состоящие из матрицы и включений; композиты с различным геометрическим строением включений (волокна, частицы, слои и др.); пористые материалы, в особенности, если пористость открытая и подверженная увлажнению. Часто включения бывают проводящими или полупроводящими. В таких условиях проявляется миграционный механизм поляризации. Из-за большого разнообразия структур невозможно дать единую методику расчета диэлектрических потерь в таких материалах. Каждый тип структуры

требует отдельного рассмотрения.

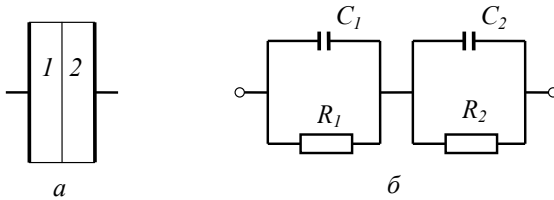


Рис. 6.7. Слоистый диэлектрик: *a* – структура; *б* – эквивалентная схема.

Например, пусть материал представляет собой слоистую структуру с минимальным количеством слоев (два слоя с различными физико-химическими свойствами). Внешний вид строения материала в этом случае изображен на рис. 6.7,*a*. На рис. 6.7,*б* представлена его эквивалентная схема. Детальное рассмотрение этой ситуации приводит к следующему выражению тангенса угла потерь материала через величины, характерные для каждого из слоев:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{C_2 \operatorname{tg}\delta_1 + C_1 \operatorname{tg}\delta_2}{C_1 + C_2}. \quad (6.40)$$

**Потери в диэлектриках разного агрегатного состояния.** Потери в газах при напряжениях ниже напряжения ионизации  $U_0$  очень малы. Газ подобен идеальному диэлектрику. Небольшие потери обусловлены крайне низкими значениями тока проводимости и дипольной ориентацией молекул, если они полярные.

Нейтральные жидкие диэлектрики также характеризуются очень низкими диэлектрическими потерями, это связано с их высоким сопротивлением токам проводимости. Это в особенности проявляется в специально очищенных от влаги и примесей диэлектрических жидкостях, таких как минеральные и нефтяные масла.

Полярные жидкости могут иметь достаточно заметные потери благодаря дипольно-релаксационному механизму поляризации. Подробное рассмотрение этого типа поляризации и соответствующих потерь было приведено ранее. Здесь заметим, что большую роль в этих процессах играет вязкость жидкости, которая зависит экспоненциально от температуры. Наиболее эффективно энергия рассеивается в

переменном поле с периодом порядка времени релаксации. Многие применяемые в технике жидкие диэлектрики являются смесями полярных и неполярных жидкостей. В этом случае, если они хорошо очищены, доминирующим механизмом диссипации энергии является дипольно-релаксационная поляризация.

Наибольшее разнообразие механизмов потерь характерно для твердых диэлектриков. Здесь встречаются практически все механизмы, рассмотренные ранее.

### 6.5. Рассеяние энергии в ферромагнетике

Потери энергии на перемагничивание в ферромагнетиках имеют следующие составляющие: потери на магнитный гистерезис, на вихревые токи и магнитное последствие. Вся рассеянная энергия идет на нагрев материала.

*Потери на гистерезис* за один цикл перемагничивания можно определить площадью его петли.

$$W_1 = V \oint H dB, \quad (6.41)$$

где интегрирование происходит по всей петле,  $V$  – объем ферромагнетика. Если внешнее поле имеет периодический характер с частотой  $f = \frac{\omega}{2\pi}$ , то рассеиваемая мощность дается эмпирической формулой

$$N_1 = \alpha f V B_m^n, \quad (6.42)$$

где  $\alpha$  – коэффициент, зависящий от свойств материала,  $B_m$  – максимальная величина индукции, достигаемая в цикле. Показатель степени  $n$  может принимать значения от 1,6 до 2 в зависимости от  $B_m$ . При перемагничивании ферромагнетика происходит необратимое изменение доменной структуры, приводящее к рассеянию энергии.

При действии на магнетик переменного внешнего поля в нем, согласно закону Фарадея, возникает электродвижущая сила индукции. В проводящей среде она приводит к появлению вихревых токов Фуко. Поскольку электродвижущая сила равна производной по времени от переменного магнитного потока в сердечнике, то ее величина и величина тока пропорциональны частоте. Мощность джоулевых потерь пропорциональна квадрату тока, а значит, квадрату частоты поля. Мощность *потерь на вихревые токи* дается эмпирической формулой

$$N_2 = \beta f^2 V B_m^2, \quad (6.43)$$

где  $\beta$  – коэффициент, зависящий от удельной проводимости материала, его размеров и формы. Поскольку мощность потерь на гистерезис пропорциональна первой степени частоты, а мощность потерь на вихревые токи – второй степени, то ясно, что на высоких частотах вторая составляющая потерь играет доминирующую роль. Поэтому на высоких и сверхвысоких частотах необходимо использовать ферромагнетики с большим удельным сопротивлением электрическому току. Такими веществами могут быть магнитоэлектрики или ферриты. На низких частотах сердечник из ферромагнетика с хорошей проводимостью выполняется наборным. Это может быть пакет из тонких пластин либо сердечник, навитый из тонкой ленты. Между слоями ферромагнетика имеется изоляция в виде лака или оксидной пленки. Величина, равная отношению рассеиваемой мощности к частоте, является константой, не зависящей от частоты, в случае гистерезисных потерь и пропорциональна частоте в случае потерь на вихревые токи. Вклад каждой из этих составляющих можно определить, построив график зависимости величины  $(N_1 + N_2)/f = N/f$  от частоты. На рис. 6.8 изображен подобный график. Каждая из составляющих потерь легко определяется из этого графика. Чем выше частота, тем больше потери на вихревые токи, тем шире петля гистерезиса.

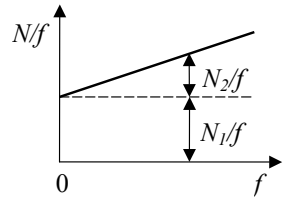


Рис. 6.8. Зависимость величины  $N/f$  от частоты

*Потери на магнитное последствие* связаны с отставанием во времени изменения магнитной индукции от изменения напряженности поля. Этот эффект похож на отставание поляризованности от напряженности электрического поля в диэлектриках с релаксационными типами поляризации. Причиной отставания является влияние тепловых процессов на движение слабо закрепленных доменных границ в ферромагнетике. Например, после выключения внешнего поля стремление системы изменить размеры доменов сдерживается дефектами, закрепляющими границы. Если сила сцепления границ с дефектами невелика, то тепловые флуктуации постепенно приводят к отрыву участков границ от точек закрепления. После снятия поля на-

магнитность изменяется в течение характерного времени, называемого временем релаксации.

### 6.6. Ферромагнетик в слабом переменном поле

Переменное магнитное поле порождает переменное электрическое поле, а оно в металлических ферромагнетиках вызывает ток. По правилу Ленца его магнитное поле противодействует изменению магнитного поля. Это приводит к уменьшению наблюдаемой магнитной проницаемости. Такое уменьшение тем больше, чем выше частота изменения поля. Этот эффект всегда нужно учитывать. Однако даже без учета таких токов во внешнем переменном магнитном поле изменяется с частотой сама магнитная проницаемость  $\mu$ . Этот эффект играет заметную роль в ферритах, электрическая проводимость которых очень мала. Для изменяющейся намагнитченности  $J$  можно записать релаксационное уравнение, подобное (6.1).

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{\chi_m H - J}{\tau}. \quad (6.44)$$

В случае переменного поля это уравнение применительно к комплексным амплитудам принимает вид:

$$\dot{J} + i\omega\tau J = \chi_m \dot{H}, \quad (6.45)$$

где  $\dot{J}$  и  $\dot{H}$  – комплексные амплитуды намагнитченности и напряженности магнитного поля. Решение этого уравнения для намагнитченности и индукции магнитного поля имеют вид, подобный полученным ранее выражениям (6.9) и (6.10).

$$\dot{J} = \tilde{\chi}_m \dot{H}, \quad \tilde{\chi}_m = \chi'_m - i\chi''_m, \quad (6.46)$$

$$\chi'_m = \frac{\chi_m}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad \chi''_m = \frac{\chi_m \omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2},$$

$$\dot{B} = \mu_0 \tilde{\mu} \dot{H}, \quad \tilde{\mu} = \mu' - i\mu'', \quad (6.47)$$

$$\mu' = 1 + \frac{\chi_m}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad \mu'' = \frac{\chi_m \omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}.$$

Графики зависимости действительной и мнимой частей комплексной магнитной восприимчивости с точностью до множителя подобны изображенным на рис. 6.1. Действительную и мнимую части магнитной проницаемости называют соответственно упругой и вязкой магнитными проницаемостями. Они тоже представлены на рис. 6.1, но только график первой из них смещен по оси ординат на единицу.

Согласно (6.47) колебания магнитной индукции отстают по фазе на угол

$$\delta_m = \arctg \frac{\mu''}{\mu'} \quad (6.48)$$

от колебаний напряженности поля. Величина  $\delta_m$  называется углом магнитных потерь. Его можно выразить через параметры эквивалентной схемы. С этой целью катушку индуктивности с сердечником из магнитного материала представим в виде последовательно соединенных между собой индуктивности  $L$  и активного сопротивления  $r$ , которое эквивалентно всем потерям на перемагничивание. Такая схема представлена на рис. 6.9а. На рис. 6.9б изображена векторная диаграмма, на которой показан угол магнитных потерь.

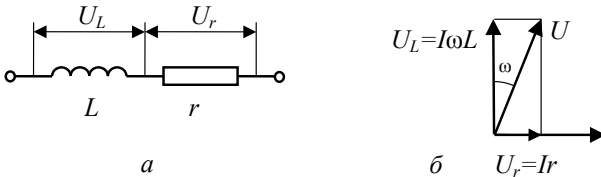


Рис. 6.9. Эквивалентная схема (а) и векторная диаграмма (б) катушки индуктивности с магнитным сердечником

Из векторной диаграммы следует, что

$$\operatorname{tg} \delta_m = \frac{r}{\omega L}. \quad (6.49)$$

Тогда активная мощность равна

$$N_a = I^2 \omega L \operatorname{tg} \delta_m. \quad (6.50)$$

Выражения для действительных величин магнитной индукции и напряженности можно записать

$$B(t) = B_m \cos(\omega t - \delta_m); \quad H(t) = H_m \cos \omega t. \quad (6.51)$$

Уравнения (6.51) выражают параметрическое уравнение эллипса. Чтобы в этом убедиться, нужно из второй формулы (6.51) выразить косинус, подставить его в разложение косинуса разности аргументов в первой формуле.

$$\frac{B}{B_m} = y = \cos \omega t \cos \delta_m - \sin \omega t \sin \delta_m; \quad \frac{H}{H_m} = x = \cos \omega t \quad (6.52)$$

$$x^2 + y^2 - 2xy \cos \delta_m = \sin^2 \delta_m \quad (6.53)$$

Затем перейдем к новой системе координат  $x'y'$ , повернутой относительно  $xу$  на угол  $\frac{\pi}{4}$ . Переход осуществляется заменой

$$x = \frac{x'}{\sqrt{2}} - \frac{y'}{\sqrt{2}}, \quad y = \frac{x'}{\sqrt{2}} + \frac{y'}{\sqrt{2}}.$$

Подставив это в уравнение (6.53), после некоторых преобразований находим:

$$\frac{x'^2}{a^2} + \frac{y'^2}{b^2} = 1; \quad a = \sqrt{2} \cos \frac{\delta_m}{2}; \quad b = \sqrt{2} \sin \frac{\delta_m}{2}. \quad (6.54)$$

На экране осциллографа видна эллиптическая петля гистерезиса с полуосями  $a$  и  $b$ . Ее вид в зависимости от частоты, когда меняется  $\delta_m$ , показан на рис. 6.10, где  $\omega_4 > \omega_3 > \omega_2 > \omega_1 \approx 0$ .

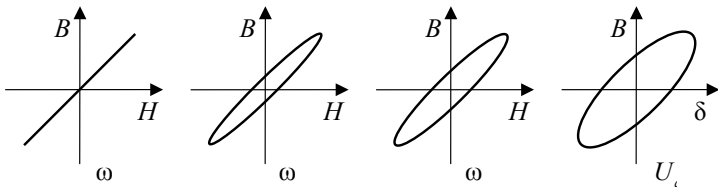


Рис. 6.10. Эллиптические петли гистерезиса при разных частотах

Такой вид петли наблюдается при малых амплитудах поля или на высоких частотах. С увеличением амплитуды форма петли меняет-

ся к форме петли гистерезиса, изображенной на рис. 5.7. Это происходит потому, что существенными становятся нелинейные эффекты намагничивания.

Энергия рассеивания за один период, определяется площадью эллиптической петли гистерезиса. За единицу времени осуществляется  $f$  колебаний, где  $f$  – частота. Тогда мощность рассеяния в магнетике объема  $V$  равна

$$N = VfS_{\text{уеёёіа}} = \pi VH_m B_m f \sin \delta_m. \quad (6.55)$$

Если учесть, что  $B_m = \mu_0 |\tilde{\mu}| H_m$  и  $|\tilde{\mu}| \sin \delta_m = \mu''$ , а также, что амплитудные и действующие значения связаны как  $H_m = \sqrt{2} H$ ,  $B_m = \sqrt{2} B$ , то (6.55) принимает вид

$$N = \omega V \mu_0 \mu'' H^2. \quad (6.56)$$

Мощность потерь определяется мнимой частью комплексной магнитной проницаемости.

### 7.1. Явление сверхпроводимости

При очень низких температурах свойства проводников значительно отличаются от их свойств при обычных температурах. Для изучения таких свойств необходимо охлаждать проводники, помещая их в жидкую среду, сверхнизкой температуры. Обычные жидкости при низких температурах кристаллизуются, поэтому используемые в качестве жидкого агента вещества являются в нормальных условиях газами. В табл. 7.1 приведены температуры кипения  $T_b$  и температуры плавления  $T_m$  при атмосферном давлении пяти веществ, являющихся в нормальном состоянии газами.

Таблица 7.1

Температуры плавления и кипения веществ

Вещество	гелий	водород	неон	азот	кислород
$T_b$ , К	4,2	20,3	27,2	77,4	90,2
$T_m$ , К	–	14,0	24,5	63,3	54,7

Как видно из таблицы вблизи абсолютного нуля температуры в жидком состоянии остается только гелий, он не твердеет при нормальном давлении, поскольку энергия квантовых нулевых колебаний превосходит энергию связи атомов в кристаллической решетке. Для кристаллизации гелия необходимо наличие давления в 25,3 атм. Ожижение гелия – интересная проблема, решением которой занимались физики на рубеже XIX–XX веков. Цели достиг Х. Камерлинг-Оннес в 1908 г. Специально созданная для этого лаборатория в Лейдене (Нидерланды) обладала монополией на уникальные исследования веществ в области низких температур в течение пятнадцати лет. В 1923 г. жидкий гелий стали получать в Берлине и Торонто. В начале 30-х годов это произошло и в Советском Союзе (Харьков). Кристаллический гелий был получен В. Кеезомом в 1926 г., сменившим Камерлинг-Оннеса после его смерти на посту директора Лейденской лаборатории.

Сопротивление металла зависит от температуры и количества примесей, как было рассмотрено ранее. При понижении температуры интенсивность колебаний атомов решетки уменьшается, что уменьшает вероятность процессов рассеяния электронов. К этому же результату приводит и увеличение степени чистоты металла, т.к. примесные атомы являются также центрами рассеяния электронов. Электроны, сталкиваясь с центрами, теряют скорость направленного движения, что и является причиной существования сопротивления. Следовательно, чтобы его уменьшить, необходимо металл очистить и понизить его температуру.

Этим и занималась лаборатория в Лейдене. В качестве исследуемого вещества, среди прочих, была взята ртуть. Этот выбор был обусловлен тем, что в обычных условиях она является жидкостью, что облегчает ее очистку, например, способом перегонки, аналогичным дистилляции воды. В 1911 г. было обнаружено, что сопротивление ртути (при этой температуре – кристаллической) резко падает до нуля при 4,15 К (рис 7.1). Интересно то, что добавление примесей к ртути не привело к появлению остаточного сопротивления, а лишь несколько расширило область перехода.

Дальнейшие исследования показали, что это явление, названное сверхпроводимостью, присуще примерно половине металлических элементов, большому числу металлических соединений, ряду полупроводников и оксидов. Температура сверхпроводящего перехода  $T_C$  называется критической, ее значения для ряда веществ приведены в табл. 7.2. Интервал температур, в котором происходит переход, зависит от чистоты материала и составляет от нескольких тысячных долей градуса до десятков градусов. Ферромагнитные металлы или металлы, имеющие ферромагнитные примеси, в сверхпроводящее состояние не переходят.

Следует заметить, что результаты исследования с 1911 по 1986 гг. приведены в первых двух столбцах табл. 7.2. Максимальная критическая температура, достигнутая за этот период, составила 23,4 К ( $Nb_3Ge$ ). В последнем столбце приведены данные т.н. высокотемпературных сверхпроводников, о которых речь пойдет ниже.

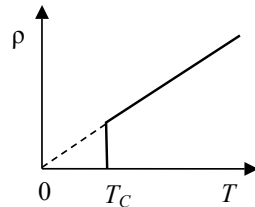


Рис. 7.1. Температурная зависимость сопротивления ртути

Критические температуры сверхпроводящего перехода

Вещество	$T_C$ , К	Вещество	$T_C$ , К	Вещество	$T_C$ , К
Al	1.19	TiO <sub>2</sub>	3.44	La <sub>2-x</sub> Ba <sub>x</sub> CuO <sub>4-y</sub>	35
Zn	0.9	La <sub>3</sub> In	10.4	La <sub>2-x</sub> SrCuO <sub>4-y</sub>	40
Sn	3.72	MoN	12.0	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub>	90
Mo	0.92	NbN	16.0	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>v</sub>	85
W	0.012	Nb <sub>3</sub> Sn	18.5	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>n-1</sub> Cu <sub>n</sub> O <sub>x</sub>	120
Hg	4.15	Nb <sub>3</sub> Ge	23.4	Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>x</sub>	125

Примечание.  $0 < y < 1$

Сначала считали, что сопротивление становится меньшим предела чувствительности приборов. Позже был проделан такой опыт. В сверхпроводящем кольце методом электромагнитной индукции возбуждался ток. Далее наблюдали изменение величины тока по магнитному полю кольца. По оценкам Камерлинг-Оннеса удельное сопротивление свинца в сверхпроводящем состоянии не превышало  $10^{-16}$  Ом·м. В настоящее время установлено, что удельное сопротивление в сверхпроводящем состоянии уменьшается более, чем на 17 порядков. Время затухания тока в таком кольце составляет не менее  $10^5$  лет.

## 7.2. Свойства сверхпроводников

**Идеальный диамагнетизм.** В. Мейсснером и Р. Оксенфельдом был обнаружен эффект, заключающийся в том, что металл, находящийся в сверхпроводящем состоянии, полностью выталкивает магнитное поле из своего объема. Такое поведение сверхпроводника не является простым следствием отсутствия электрического сопротивления. Это второй необходимый признак того, что проводник находится в сверхпроводящем состоянии. Магнитное поле выталкивается из сверхпроводящего образца независимо от того, когда было включено магнитное поле – до его перехода в сверхпроводящее состояние или после этого. После выключения поля внутри сверхпроводника его по-прежнему нет. Можно рассмотреть поведение идеального проводника с нулевым сопротивлением. В отличие от только что описанного поведения в этом случае играет роль, когда было включено магнитное поле.

1. Если поле включено в состоянии идеальной проводимости, то в образце возникнут токи согласно правилу Ленца, которые ликвиди-

руют магнитное поле внутри образца. Оно также будет отсутствовать и после выключения поля.

2. Если же переход к идеальному проводнику был совершен в момент наличия поля, то оно остается внутри идеального проводника. Более того, когда поле выключается, то по тому же правилу Ленца в идеальном проводнике возникают токи, препятствующие исчезновению поля. То есть идеальный проводник захватывает магнитное поле в своем объеме. В этом и проявляется главное отличие сверхпроводника от идеального проводника, имеющего лишь нулевое сопротивление.

Исчезновение поля внутри сверхпроводника происходит потому, что в тонком поверхностном слое глубины  $\lambda_L$ , называемой *лондоновской глубиной проникновения*, возникают замкнутые сверхпроводящие токи, магнитное поле которых в точности компенсирует внешнее магнитное поле. Они существуют все время, пока образец находится в поле.

Поскольку любой ток проводимости создает в окружающем пространстве магнитное поле, он не может протекать в объеме сверхпроводника. Поэтому токи проводимости также текут в поверхностном слое той же толщины  $\lambda_L$ . Постоянный ток, возникший в сверхпроводнике, существует бесконечно долго при нулевой напряженности электрического поля. Протекание переменного тока в сверхпроводнике сопровождается небольшими потерями.

Если напряженность поля превышает некоторую критическую величину  $H_C$ , то сверхпроводящее состояние разрушается, образец переходит в нормальное состояние. Критическое магнитное поле уменьшается с ростом температуры по закону

$$H_C(T) = H_{C0} \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_C} \right)^2 \right]. \quad (7.1)$$

Зависимость (7.1) изображена на рис 7.2. Вывести образец из сверхпроводящего состояния (затемненная область) можно двумя способами: увеличивая либо температуру (стрелка 1), либо напряженность поля (стрелка 2). По характеру проникновения магнитного поля в сверхпроводники их подразделяют на два вида.

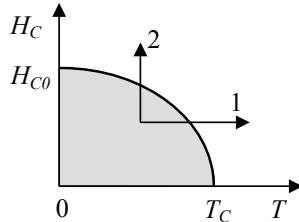


Рис. 7.2. Зависимость критического поля от температуры

1. *Сверхпроводники I рода.* Проникновение в них магнитного поля не происходит, пока его напряженность не превысит значение  $H_c(T)$ . Если поле больше этой величины, то весь объем образца переходит в нормальное состояние, происходит полное проникновение поля в объем.

2. *Сверхпроводники II рода.* В этих материалах существуют два критических поля  $H_{c1}(T)$  и  $H_{c2}(T)$ . При напряженности, меньшей нижнего критического значения, поле не проникает внутрь образца. При напряженности, большей верхнего критического значения, поле полностью входит в объем образца. В промежуточном случае имеет место частичное проникновение магнитного потока в виде тонких вихревых нитей диаметром, равным длине когерентности  $\xi_0$  (см. далее). Каждая такая нить является ориентированным по полю цилиндром нормальной фазы, через которую в металл проникает ровно один квант потока магнитного поля  $\Phi_0$  (см. далее). Такие нити называются абрикосовскими вихрями по фамилии А.А. Абрикосова. По мере увеличения поля число таких вихрей растет. Между ними остается сверхпроводящий материал. Возникает сложная структура из чередующихся нормальных и сверхпроводящих областей. Такое состояние называют фазой Л.В. Шубникова.

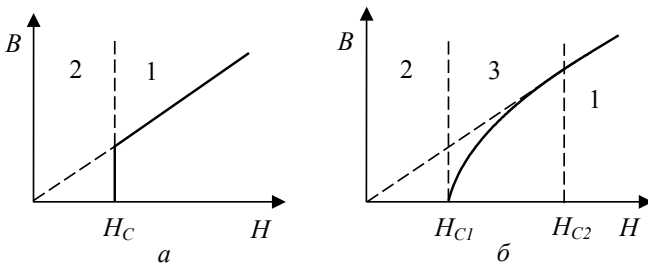


Рис. 7.3. Изменение индукции магнитного поля в сверхпроводниках: *а* – I рода, *б* – II рода.

Различие сверхпроводников I и II рода связано с тем, что они имеют разный знак удельной энергии поверхности, разделяющей нормальную и сверхпроводящую фазы. Она положительна, если  $\xi_0 > \sqrt{2} \cdot \lambda_L$ , что имеет место в сверхпроводниках I рода, и отрицательна, если  $\xi_0 < \sqrt{2} \lambda_L$ . Поэтому появление нитей с нормальной фазой энергетически выгодно в сверхпроводниках II рода.

На рис. 7.3 показано изменение магнитной индукции  $B$  внутри сверхпроводников I и II рода соответственно. Цифрой 1 обозначена нормальная фаза, цифрой 2 – сверхпроводящая, цифрой 3 – смешанная. На рис. 7.4 показаны зависимости  $H_{c1}(T)$  и  $H_{c2}(T)$ . У многих высокотемпературных сверхпроводников значения  $H_{c2}(0)$  столь велики, что их пока не удалось измерить. Существование критического магнитного поля у сверхпроводников накладывает ограничение на величину плотности тока, текущего через него.

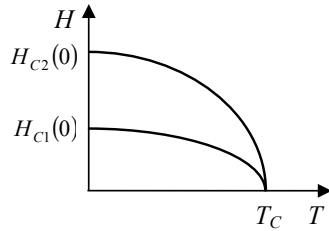


Рис. 7.4. Зависимость первого и второго критических полей от температуры

**Изотопический эффект.** При исследовании зависимости критической температуры от свойств сверхпроводника было обнаружено, что ее величина обратно пропорциональна корню из массы изотопа данного вещества.

$$T_c \sim M^{-1/2}. \quad (7.2)$$

При этом кристаллическая решетка не меняет свой тип или величину параметра. Стало ясно, что эффект сверхпроводимости каким-то образом связан с колебаниями атомов решетки, поскольку имеется зависимость их частот от массы. Разные изотопы одного и того же химического элемента различаются количеством нейтронов в ядре, количество же протонов, как и полное число электронов в атоме, остаются неизменными. Не изменяются также и химические свойства элементов, обусловленные электронной структурой атомов.

**Изменение теплоемкости.** Как известно, при очень низких температурах решеточная теплоемкость пропорциональна третьей степени температуры, как это следует из теории Дебая и экспериментальных исследований. Вклад электронной подсистемы в полную теплоемкость пропорционален первой степени температуры (см. главу 2). Поэтому при очень низких температурах вкладом решеточной составляющей можно пренебречь и учитывать только электронную составляющую. В момент перехода нормального металла в сверхпроводящее состояние изменяется и электронный вклад в теплоемкость. Вначале она возрастает примерно в 2,5–3 раза, а затем

Вначале она возрастает примерно в 2,5–3 раза, а затем нелинейно уменьшается до нуля, как показано на рис. 7.5. При температурах ниже критической имеется экспоненциальная зависимость теплоемкости электронной подсистемы.

$$C_e = A \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right). \quad (7.3)$$

Такого типа зависимости говорят о наличии энергии активации процесса. Подобный случай имеет место и в полупроводниках, когда электроны активационным путем преодолевают запрещенную зону, увеличивая проводимость. Это наводит на мысль, что в сверхпроводниках также имеется некоторая энергетическая щель в энергии электронной подсистемы. В момент фазового перехода не поглощается и не выделяется (в отсутствие магнитного поля) скрытая теплота перехода. Все это – скачок теплоемкости и отсутствие скрытой теплоты перехода – говорит о том, что сверхпроводящий переход относится к фазовым переходам II рода. Если такой переход происходит в магнитном поле, то сверхпроводник должен совершить работу по выталкиванию из своего объема магнитного поля. Такая работа равна запасенной в его объеме энергии магнитного поля. Таким образом, в этом случае скрытая теплота перехода не равна нулю, и мы имеем дело с фазовым переходом I рода.

**Квантование магнитного потока.** Вытеснение магнитного поля происходит из объема сверхпроводника. Если же образец изготовить в виде кольца, то вытеснение по-прежнему будет происходить из объема, т.е. из тела кольца. Во внутренней круговой полости магнитный поток останется. Теперь он будет квантован – кратен некоторому минимальному значению потока, который назвали *флюксоном*. Существование такого магнитного потока связано с существованием на внутренней поверхности кольца незатухающего сверхпроводящего тока. Если первоначально захваченный поток до перехода в сверхпроводящее состояние не был кратен элементарному, что вполне естественно, поскольку сверхпроводящего состояния еще не было, то после его возникновения поток квантуется. Причем количество кван-

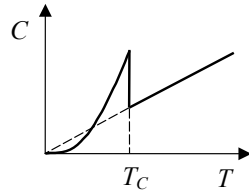


Рис. 7.5. Низкотемпературная теплоемкость при сверхпроводящем переходе

тов получается равным округленному значению исходного потока до ближайшего целого числа.

Мы привыкли, что все квантовые явления обнаруживаются только в микромире. Квантование магнитного потока является макроскопическим эффектом. Имеется некоторая аналогия квантования магнитного поля в атоме и в сверхпроводящем кольце. Для объяснения первого из них Бор предложил правила квантования. Подобные идеи применимы и для макроскопического эффекта.

Условие квантования Бора для электронов, движущихся по кольцу, имеет вид

$$mvr = pr = N\hbar, \quad (7.4)$$

где  $r$  – радиус кольца,  $N$  – целое число. Энергия тока в кольце с индуктивностью  $L$  равна  $W = \frac{LI^2}{2}$ , а магнитный поток  $\Phi = LI$ , тогда

$$W = \frac{I\Phi}{2}. \text{ Сила тока в кольце, созданная } n \text{ электронами, равна } I = \frac{nev}{2\pi r}.$$

Тогда

$$W = \frac{\Phi nev}{4\pi r}. \quad (7.5)$$

Эта же энергия равна

$$W = \frac{nmv^2}{2} = \frac{npv}{2}. \quad (7.6)$$

Из (7.5) и (7.6) видим, что импульс электрона в кольце

$$p = \frac{\Phi e}{2\pi r}. \quad (7.7)$$

Носителями тока в сверхпроводнике, как мы увидим позже, являются пары электронов. Импульс такой пары в два раза больше, чем импульс, даваемый формулой (7.7). Тогда с учетом (7.4) получаем

$$\frac{\Phi e}{\pi} = N\hbar = \frac{N\hbar}{2\pi}. \quad (7.8)$$

Поэтому полный поток равен

$$\Phi = N\Phi_0, \quad \text{где } \Phi_0 = \frac{h}{2e}. \quad (7.9)$$

Квант магнитного потока, как уже было сказано, называется флюксоном, он равен  $\Phi_0 = 2,0679 \cdot 10^{-35}$  Вб. Магнитный поток в эксперименте можно измерять, используя эффект Джозефсона.

**Эффекты Джозефсона.** Оба эффекта были предсказаны Б. Джозефсоном. Будучи аспирантом, он в 1962 г. начал заниматься сверхпроводимостью и предсказал эти эффекты. Различают *стационарный* и *нестационарный* эффекты. Первый из них заключается в том, что сверхпроводящий ток может протекать в отсутствие электрического поля через зазор между двумя сверхпроводниками, заполненный диэлектриком, если его толщина мала (1–2 нм). Такой туннельный ток течет через зазор без падения напряжения, если его плотность меньше некоторой критической величины. Он чувствителен к наличию магнитного поля в зазоре:

$$I = I_0 \frac{\sin(\pi\Phi/\Phi_0)}{\pi\Phi/\Phi_0}, \quad (7.10)$$

где  $I_0$  – величина тока, зависящая только от свойств контакта,  $\Phi$  – полный магнитный поток в контакте сверхпроводников. Он обращается в нуль всякий раз, когда полный магнитный поток в зазоре равен целому числу флюксонов. Экспериментально стационарный эффект был подтвержден американскими физиками Ф. Андерсоном и Дж. Роуэллом в 1963 г.

Нестационарный эффект Джозефсона заключается в том, что если плотность тока через зазор превышает критическое значение, то на контакте возникает напряжение  $U$  и появляется высокочастотный переменный ток с частотой

$$\omega = \frac{2eU}{\hbar}, \quad (7.11)$$

При напряжениях порядка милливольт частоты составляют сотни гигагерц. Здесь мы сталкиваемся с интересным явлением, когда постоянное электрическое поле создает переменный ток.

Оба эффекта способствовали созданию сверхчувствительных датчиков магнитного поля (СКВИД), применяемых для измерения магнитных полей живых организмов и обнаружения объектов, скрытых под поверхностью. На основе эффектов Джозефсона были изготовлены чувствительные детекторы очень слабых изменений напряжения. Есть идеи применения быстродействующих компьютерных сетей с очень низким потреблением энергии, построенных на базе эффекта Джозефсона.

### 7.3. Теория сверхпроводимости Лондонов

В 1934 г. два нидерландских физика К. Гортер и Х. Казимир предложили двухжидкостную модель сверхпроводимости. Согласно этой модели вся электронная подсистема кристалла состоит из двух взаимно смешанных жидкостей – нормальной с концентрацией  $n_n$  и сверхпроводящей с концентрацией  $n_s$ . Первая из них эквивалентна обычным электронам, она переносит тепловую энергию, поскольку ее электроны рассеиваются на дефектах кристалла и тепловых колебаниях атомов. Вторая жидкость состоит из электронов, для которых эти процессы невозможны. Они переносят заряд, не участвуя в теплопроводности. Эта идея оказалась весьма плодотворной и использовалась впоследствии в других моделях сверхпроводимости.

В 1935 г. два немецких физика братья Ф. Лондон и Г. Лондон создали феноменологическую теорию сверхпроводимости на основе модификации уравнений электродинамики.

Под действием электрического поля напряженности  $\mathbf{E}$  сверхпроводящие электроны будут ускоряться, что приведет к появлению плотности тока  $\mathbf{j} = -en_s \mathbf{v}_s$ , где  $\mathbf{v}_s$  – скорость сверхпроводящих электронов. Поскольку они не могут рассеиваться, скорость их растет.

$m \frac{d\mathbf{v}_s}{dt} = -e\mathbf{E}$ . Из этих уравнений получим

$$\frac{d\mathbf{j}}{dt} = \frac{e^2 n_s}{m} \mathbf{E}. \quad (7.12)$$

Уравнение Максвелла для ротора электрического поля имеет вид

$$\text{rot}\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}. \quad (7.13)$$

Подставляя в (7.13)  $\mathbf{E}$ , выраженное из (7.12), получим

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{m}{e^2 n_s} \text{rot}\mathbf{j} + \mathbf{B} \right) = 0. \quad (7.14)$$

Уравнение Максвелла для ротора магнитной индукции в среде с относительной магнитной проницаемостью  $\mu = 1$  и для медленного изменения поля во времени, когда можно пренебречь токами смещения, имеет вид

$$\operatorname{rot}\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}. \quad (7.15)$$

Подставив плотность тока из уравнения (7.15) в уравнение (7.14), получим

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{m}{e^2 n_s \mu_0} \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{B} + \mathbf{B} \right) = 0. \quad (7.16)$$

Обозначим

$$\lambda_L = \left( \frac{m}{e^2 n_s \mu_0} \right)^{1/2} = \left( \frac{m c^2 \epsilon_0}{e^2 n_s} \right)^{1/2}. \quad (7.17)$$

Параметр  $\lambda_L$  называется лондоновской длиной экранирования. Применяя математическую формулу векторного анализа  $\operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{B} = \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{B} - \Delta \mathbf{B}$ , где во втором слагаемом справа записан оператор Лапласа, преобразуем (7.16) к виду

$$\frac{\partial}{\partial t} (\lambda^2 \Delta \mathbf{B} - \dot{\mathbf{B}}) = 0 \quad \text{или} \quad \lambda^2 \Delta \dot{\mathbf{B}} - \dot{\mathbf{B}} = 0, \quad (7.18)$$

где, вновь, точка над символом означает дифференцирование по времени соответствующей величины. Решением уравнения (7.17) для полубесконечного в направлении оси  $x$  образца является функция

$\mathbf{B} = \dot{\mathbf{B}}_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right)$ . Это означает, что у идеального проводника с нуле-

вым сопротивлением изменение во времени магнитного поля экспоненциально уменьшается по мере удаления от поверхности. На достаточно большом расстоянии от поверхности поле почти не меняется со временем, т.е. остается постоянным. Лондоны допустили, что уравнение (7.18) справедливо не только для производных по времени, но и для самих магнитных индукций.

$$\lambda^2 \Delta \mathbf{B} - \mathbf{B} = 0. \quad (7.19)$$

В этом случае состояние материала в объеме характеризуется не только нулевым сопротивлением, но и отсутствием магнитной индукции, поскольку решение (7.19) записывается в виде

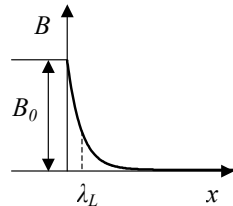


Рис. 7.6. Изменение магнитного поля в сверхпроводнике

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right), \quad (7.20)$$

где  $\mathbf{B}_0$  – значение магнитной индукции на поверхности сверхпроводника. Эти два свойства являются определяющими для сверхпроводника. Убывание магнитной индукции внутри сверхпроводника показано на рис. 7.6. Ось  $x$  на нем направлена по нормали к поверхности образца. Зависимость лондоновской глубины проникновения от температуры имеет вид

$$\lambda_L(T) = \lambda_L(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_C} \right)^4 \right]^{-1/2}. \quad (7.21)$$

#### 7.4. Теория Гинзбурга – Ландау

Подробное описание этой теории достаточно сложно, поэтому изложим здесь лишь основную ее идею. В нормальном металле волновая функция электронов зависит от всех их координат. В теории В.Л. Гинзбурга – Л.Д. Ландау вся совокупность сверхпроводящих электронов описывается волновой функцией, зависящей от одной пространственной координаты  $\psi(\mathbf{r})$ . Это соответствует когерентному поведению всех таких электронов. Квадрат модуля этой функции рассматривается в качестве плотности сверхпроводящих электронов, которая обращается в нуль при критической температуре. Переход из нормального в сверхпроводящее состояние в отсутствие магнитного поля описывается теорией фазовых переходов II рода, созданной перед этим Ландау. Центральным понятием является параметр порядка, который в сверхпроводящей фазе изменяется от 0 до 1 при уменьшении температуры от критической до нулевой. В качестве такого параметра была выбрана функция  $\psi(\mathbf{r})$ . В дальнейшем находилась эта функция и векторный потенциал магнитного поля  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ , соответствующие минимуму свободной энергии сверхпроводника. Далее были получены уравнения, названные уравнениями Гинзбурга – Ландау. Решение этих уравнений позволило описать многие свойства сверхпроводников. Эта теория была феноменологической и не могла вскрыть механизм возникновения сверхпроводимости.

## 7.5 Теория Бардина – Купера – Шриффера

Эта теория была опубликована в 1957 г. Дж. Бардином, Л. Купером, Дж. Шриффером. Сокращенно ее называют теорией БКШ. Исходной идеей явилось понимание процесса спаривания двух электронов, разработанного перед этим Купером на основе механизма поляризации электроном кристаллической решетки. Электрон с энергией вблизи энергии Ферми, двигаясь по решетке, поляризует ее, стягивая к месту своего пребывания положительно заряженные ионы. Скорость электрона высока, поэтому поляризованная положительно заряженная область существует некоторое время после пролета электрона. Другой электрон взаимодействует с такой поляризованной областью. Иначе говоря, первый электрон рождает фонon, а второй его поглощает. Такие фоны называют виртуальными. Энергия взаимодействующих таким образом электронов оказывается меньше, чем энергия двух электронов, не связанных в пару. Причиной спаривания двух электронов является электрон-фононное взаимодействие. Пусть первый электрон вначале имел волновой вектор  $\mathbf{k}_1$ . После порождения фоны с волновым вектором  $\mathbf{k}_0$  его волновой вектор изменился и стал равным  $\mathbf{k}'_1$ . Второй электрон, первоначально имевший волновой вектор  $\mathbf{k}_2$ , поглотив фоны, стал иметь волновой вектор  $\mathbf{k}'_2$ . Весь процесс описывается формулой

$$\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}'_1 = \mathbf{k}'_2 - \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_0. \quad (7.22)$$

Схематически такой процесс изображен на рис. 7.7. В теории БКШ было показано, что при отсутствии тока спаренные электроны имеют противоположные спины и противоположно направленные, но равные по величине волновые векторы. Было также показано, что вблизи энергии Ферми в плотности распределения электронов по энергиям образуется запрещенная щель ширины  $2\Delta$ . На рис. 7.8а показано заполнение электронами плотности состояний в нормальном металле при нулевой температуре.

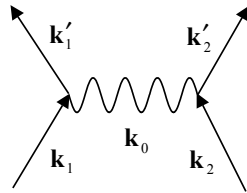


Рис. 7.7. Образование электронной пары

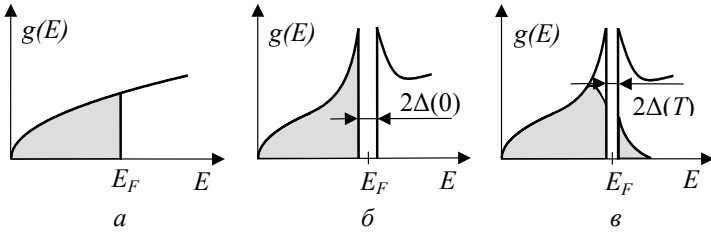


Рис. 7.8. Заполнение плотности состояний: *а* – в нормальном металле; *б* – в сверхпроводнике при  $T = 0$ ; *в* – в сверхпроводнике при  $0 < T < T_C$ .

На рис. 7.8*б* показано заполнение измененной плотности состояний с учетом куперовских пар электронов. Уровень Ферми располагается в середине энергетической щели. При нулевой температуре все состояния с энергией, меньшей нижней границы щели, заполнены, а с большей энергией – свободны. Повышение температуры приводит к двум эффектам. Во-первых, уменьшается ширина щели. Во-вторых, часть электронов распаривается и переходит в состояния, расположенные выше щели, как это изображено на рис. 7.8*в*. Эти электроны являются нормальными со всеми присущими им свойствами.

Ширина щели имеет порядок  $\Delta \sim kT_C$ . Из соотношения неопределенностей  $\delta x \cdot \delta p \sim \hbar$  можно оценить расстояние между электронами  $\delta x$  в паре, если  $\delta p$  – неопределенность импульса электронов. Разброс импульсов найдем из соотношения

$$\Delta \approx kT_C = \delta E = \delta \left( \frac{p^2}{2m} \right) = \frac{p_F}{m} \delta p \approx v_F \delta p. \quad (7.23)$$

Тогда

$$\delta x \sim \frac{\hbar}{\delta p} \sim \frac{\hbar v_F}{\Delta} \sim \frac{1}{k_F} \frac{E_F}{kT_C}. \quad (7.24)$$

Эту величину обозначают как  $\delta x = \xi_0$  и называют *длиной когерентности*. Электроны в паре разнесены на это расстояние, составляющее порядка  $10^3 - 10^4$  периодов решетки. Протекание тока в сверхпроводнике сдвигает сферу Ферми в направлении, противоположном полю, подобно тому, как это показано на рис. 2.6. В отличие от обычных

электронов электроны куперовских пар не могут рассеиваться на фонах или дефектах. Два электрона в куперовской паре – это фактически новая частица с нулевым спином. Такие частицы относятся к классу бозонов. Они не подчиняются принципу запрета Паули, поэтому могут конденсироваться на низшем уровне. Если теперь энергетический спектр возбуждений такой системы удовлетворяет определенному критерию Ландау, то движение таких частиц в слабых возмущениях (низкие температуры, слабые поля) является бездиссипативным, т.е. происходит без рассеяния энергии. Подобная картина наблюдается в сверхтекучем гелии.

В сверхпроводящем состоянии на уровне Ферми появляется щель. Она и отделяет уровень, на котором конденсируются куперовские пары, от ближайшего разрешенного уровня выше энергии Ферми, т. е. выше ширины щели. В результате критерий сверхтекучести Ландау оказывается выполненным, и возникает возможность бездиссипативного движения куперовских пар.

Энергетическая щель стабилизирует куперовские пары, препятствуя любому малому изменению импульса. Оба электрона находятся в когерентном состоянии, поэтому рассеяние одного из них сдерживает другой электрон пары.

## 7.6. Высокотемпературная сверхпроводимость

В 1986 г появилась статья Г. Беднорца и К. Мюллера, в которой сообщалось о сверхпроводящем переходе в системе Ba-La-Cu-O при температурах 30–35 К. Такая система представляла собой керамику и состояла из смеси нескольких фаз. Интересно то, что подобные системы исследовались и раньше. Например, было установлено необычное валентное состояние меди  $\text{Cu}^{+3}$  в похожих системах. Более того, система точно такого же состава исследовалась и в Советском Союзе в конце семидесятых годов прошлого века. Но температурные зависимости электрического сопротивления в области низких температур исследованы не были. Если бы исследования были проведены, то открытие высокотемпературной сверхпроводимости состоялось бы на 7–8 лет раньше. Затем в короткое время в разных лабораториях мира были получены другие составы, обладающие сверхпроводимостью при еще больших температурах. В работу включились и отечественные научные организации. В марте 1987 г. поступило сообщение о сверхпроводимости в системе Y-Ba-Cu-O с температурой перехода

92 К. Тем самым был преодолен азотный барьер (температура кипения жидкого азота 77,4 К).

С момента открытия явления сверхпроводимости в 1911 году до 1986 года средняя скорость увеличения критической температуры перехода составляла примерно 0,3 К/год. С такой скоростью до азотного барьера пришлось бы двигаться еще 150 лет. Но в 1986–1987 гг. произошел резкий скачок в увеличении критической температуры. Это явление назвали высокотемпературной сверхпроводимостью.

Высокотемпературная сверхпроводимость обнаружена в системах: Ba–La–Cu–O, Y–Ba–Cu–O, La–Sr–Cu–O, Bi–Sr–Ca–Cu–O, Tl–Ba–Ca–Cu–O, Nd–Ba–Cu–O, Sm–Ba–Cu–O, Bi–Al–Ca–Sr–Cu–O и др. Многие системы содержат такие элементы, как Nd, Eu, Gd, Er, Tm, Lu, Ho и другие редкоземельные элементы. Наблюдается такая тенденция. Чем больше сопротивление металлов при обычных температурах, т.е. чем сильнее взаимодействуют электроны проводимости с фононами, создавая сопротивление, тем вероятнее, что металл перейдет в сверхпроводящее состояние. Как теперь ясно, именно этот вид взаимодействия и создает условия его возникновения. Это относится и к высокотемпературным сверхпроводникам. При обычных условиях они являются керамическими материалами с достаточно большим удельным сопротивлением, но они обладают проводимостью металлического типа. С увеличением температуры сопротивление их растет.

Описанные материалы представляют смеси окислов металлов. Они являются поликристаллическими веществами. Очень трудно получить их в монокристаллическом виде. Все подобные соединения имеют слоистую структуру тетрагональной или ромбической симметрии с чередованием слоев вдоль главного направления. Общим элементом этих соединений является слой  $\text{CuO}_2$ , называемый купратным слоем. Есть основания считать, что эти слои играют очень важную роль в возникновении высокотемпературной сверхпроводимости.

Имеется ряд свойств, отличающих высокотемпературные сверхпроводники от низкотемпературных.

1. Переход к сверхпроводящему состоянию здесь осуществляется в более широком интервале температур, чем у традиционных металлов и сплавов с низкой критической температурой.

2. Все высокотемпературные сверхпроводящие системы являются сверхпроводниками II рода. Некоторые из них обладают чрезвычайно высокой критической напряженностью магнитного поля  $H_{C2}$ .

3. Лондоновская глубина проникновения  $\lambda_L$  в них значительно больше, чем в низкотемпературных сверхпроводниках.

4. Они имеют антиферромагнитное упорядочение. Введение небольшого количества ионов с большими магнитными моментами не разрушает сверхпроводящего состояния.

5. При температурах ниже критической теплоемкость в них испытывает скачок, затем падает по линейному закону, а не по экспоненциальному, как это происходит у низкотемпературных сверхпроводников. Возможно, это связано с исчезновением энергетической щели на некоторых участках поверхности Ферми.

Полной ясности понимания механизма высокотемпературной сверхпроводимости в настоящее время еще нет.

### 7.7. Применение сверхпроводимости

Благодаря особым свойствам сверхпроводники являются востребованными материалами для многих отраслей производства. Наличие сопротивления проводов приводит к потере до 30% электроэнергии на джоулево тепло в линиях электропередач, трансформаторах, обмотках двигателей и генераторов. Использование сверхпроводников в этом случае эквивалентно увеличению производства электроэнергии на треть. Токонесущая способность подземных сверхпроводящих кабелей может быть в несколько раз выше, чем у обычных маслонаполненных кабелей. Сверхпроводящие кабели гораздо компактнее, т.е. существенно облегчается их прокладка. Серьезная проблема на этом направлении – термоизоляция и поддержание низких температур на всем протяжении линии. По проводу диаметром 1 мм можно пропустить ток не в 2 – 5 А, а до 10 кА. Но пока реализовать такие линии электропередач не удалось. Применяются только лишь компактные устройства передачи на небольшие расстояния.

Разнообразное применение в технике имеют электромагниты. Напряженность магнитного поля, созданного в электромагните, пропорциональна величине тока, протекающего по его обмотке. Применение сверхпроводящих материалов позволяет увеличить напряженность поля на несколько порядков. В мире используется огромное количество разнообразных электромагнитов, в том числе и специального назначения. Например, очень информативным методом ис-

следования в медицине является томография. Работа магниторезонансного томографа (МРТ) основана на использовании электромагнитов с очень большими напряженностями поля. Метод МРТ позволяет делать послойные изображения любых тканей организма, даже мягких. Их сопоставление дает трехмерное изображение внутренних органов. Метод безопасен, поскольку до сих пор нет никаких данных о вредном воздействии магнитного поля на человека. Во всех томографах установлены электромагниты со сверхпроводящими обмотками.

Применение магнитных полей с высокой напряженностью резко, не менее, чем на порядок увеличит механическую мощность электромашин, при этом их габариты уменьшатся. Известно, что мощность обычной электрической машины пропорциональна ее объему. Можно показать, что мощность сверхпроводящей машины пропорциональна объему в степени  $5/3$ , поэтому значительный выигрыш в снижении габаритов будет иметь место, особенно для машин большой мощности, например, генераторов. В ряде стран разрабатываются электронакопительные системы на сверхпроводящих магнитах для регулирования пиковых нагрузок в больших электросетях, токоограничители и выключатели для коммутации мощных электроэнергетических сетей. В настоящее время электронакопительные системы на сверхпроводящих магнитах используются для обеспечения безопасности электроснабжения отдельных предприятий [5].

Мощные магниты требуются для установок левитации, где предмет находится во взвешенном состоянии, свободно парит в пространстве. Это требуется, например, в устройстве подшипников, создании транспорта на магнитной подушке. Принцип работы железнодорожного транспорта заключается в следующем. В вагонах установлены мощные электромагниты. Железнодорожный путь состоит из металлических пластин. Магнитное поле электромагнитов при движении поезда создает токи в этих пластинах, магнитное поле которых по правилу Ленца отталкивает поле магнитов. Поезд находится на некоторой высоте над землей. На таком же принципе работают его двигатели и устройства стабилизации. Первое испытание опытного поезда, использующего уже высокотемпературные сверхпроводящие магниты, состоялось в Японии 7 декабря 2005 года. Поезд развил скорость более 500 км/ч, просвет составил около 10 см.

Мощные электромагниты со сверхпроводящими обмотками необходимы для создания ускорителей частиц, для термоядерных реак-

торов. В последних высокотемпературная плазма не должна контактировать с веществом, поскольку ее температура составляет десятки миллионов градусов. Ни одно вещество в этих условиях не может оставаться в твердом состоянии. Поэтому плазму нужно удерживать магнитным полем специальной конфигурации.

Сверхпроводящие провода совсем не похожи на обычные провода, применяемые при обычных температурах. Вот что говорится об этом в [5].

Высокие магнитные поля способны выдерживать лишь сверхпроводники II рода. Они «впускают» в себя магнитное поле в виде вихрей. Но движение этих же вихрей обуславливает появление электрического сопротивления, и большое критическое поле «компенсируется» малой критической плотностью тока. В практических условиях избежать движения вихрей весьма непросто: при изменении тока меняется магнитное поле, значит, часть вихрей должна «покинуть» материал или, наоборот, «войти» в него. Механические напряжения проводов также вызывают движения вихрей.

Потребовались длительные усилия для создания материалов, структура которых препятствует движению вихрей. Для этого были созданы специальные сложные технологии, включающие множество этапов повторных плавок и волочений, отжига иковки, химической обработки и т.д. Фактически создана специальная область металлургии и материаловедения.

Сверхпроводящие жилки провода, которые должны иметь диаметр менее 0,1 мм, располагаются в медной матрице. Жилки обязательно нужно скручивать относительно продольной оси провода. На рис. 7.9 видны не просто сечения различных проводов, а разные фазы «сборки» сверхпроводящего провода. Пучок тоненьких сверхпроводящих жилок покрывается медью и скручивается, затем эта операция продельвается с полужесткими более толстыми жилками и т.д. Общее число собственно сверхпроводящих ниточек в сечении провода достигает десятков и сотен тысяч!

На рис. 7.9 показаны сечения различных сверхпроводящих проводов [5].

В крупных устройствах стабилизирующего влияния меди недостаточно и провод по всей длине дополнительно охлаждают жидким гелием, для чего в медной матрице оставляют специальные каналы.

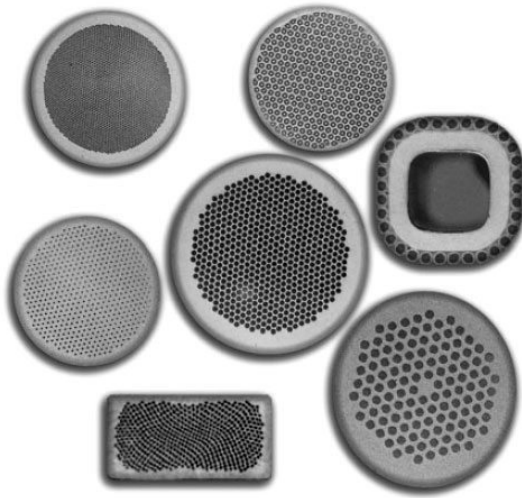


Рис. 7.9. Сечения сверхпроводящих проводов

## 8.1. Аморфные металлические сплавы

В твердых телах атомы расположены на малых расстояниях друг от друга по сравнению с их размерами. Атомная упаковка может иметь порядок или быть неупорядоченной. Различают два вида порядка. Пространственный порядок расположения атомов называется *топологическим* или *конфигурационным*. Примеры структур с наличием и отсутствием такого порядка изображены на рис. 8.1а, в. Упорядоченное распределение разноразмерных атомов в двух- или многокомпонентных системах называется *химическим* или *композиционным* порядком. Такого типа порядок и беспорядок изображены на рис. 8.1б, г. Структура на рис. 8.1г имеет топологический порядок, но не имеет композиционного порядка. Первый тип порядка имеется в монокристаллических структурах, второй – в упорядоченных твердых растворах.

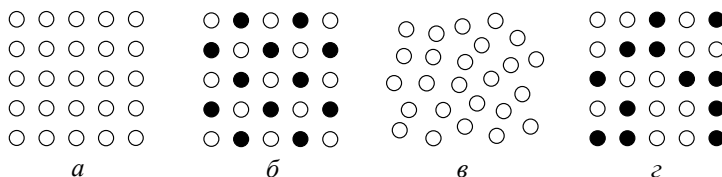


Рис. 8.1. Модели порядка: *а* – топологический, *б* – композиционный. Модели беспорядка: *в* – топологический, *г* – композиционный.

Кроме того, расположение атомов может быть охарактеризовано наличием или отсутствием ближнего или дальнего порядка. Если ближайшее окружение любого выбранного атома каким-либо образом упорядочено, то говорят о наличии ближнего порядка. Если упорядоченное расположение простирается на большие расстояния, то говорят о дальнем порядке. Например, монокристаллы обладают ближним и дальним порядком в расположении атомов, а газы не обладают ни тем, ни другим.

Не все твердые тела имеют полностью упорядоченную атомную структуру. В природе существуют твердые тела, в которых имеется ближний топологический порядок в расположении атомов, но отсутствует дальний порядок. Такие тела называются *аморфными*. Подобное атомное расположение характерно также для жидкостей. Но в отличие от твердых аморфных тел жидкости обладают низкой вязкостью или высокой текучестью, что позволяет им быстро принимать форму того сосуда, в котором они находятся. В отличие от них твердые аморфные тела имеют настолько большую вязкость, что их форма остается неизменной весьма длительное время. Структура таких тел называется *стеклообразной*, а сами тела – *стеклами*. Их структура является как бы «замороженной» структурой жидкости.

Как известно, кристаллизация веществ из расплава заключается в образовании в переохлажденном расплаве центров кристаллизации и их последующем росте. Кривые зависимости скоростей образования зародышей кристаллической фазы и линейной скорости их роста от температуры имеют колоколообразную форму. Максимумы этих кривых могут располагаться близко друг к другу или даже совпадать. Такие вещества кристаллизуются легко. Если максимумы разделены на температурной шкале, то кристаллизация идет медленнее или почти совсем не идет, если кривые взаимно удалены так, что не пересекаются.

Решающую роль в способности веществ кристаллизоваться играет скорость охлаждения системы. При малых скоростях отвода теплоты система кристаллизуется в условиях, близких к равновесным. Если скорость охлаждения сделать большой, то могут появляться ситуации, когда процессы зарождения и роста кристаллов не успевают произойти. Тогда расплав переохлаждается настолько, что его структура фиксируется при низких температурах, и вещество становится стеклообразным. Существует критическая скорость охлаждения  $R_c$ , определяемая температурной зависимостью вязкости и скрытой теплотой кристаллизации. Если охлаждение системы происходит со скоростью, выше критической, вещество становится стеклообразным. Для чистых металлов  $R_c$  весьма высока, порядка  $10^{10} - 10^{12}$  К/с. Поэтому получить их в аморфном состоянии весьма трудно или невозможно. Однако существует большое количество сплавов, у которых критическая скорость охлаждения не так велика, они могут быть получены в аморфном состоянии при охлаждении.

Аморфные металлические сплавы (АМС) делят на две большие группы: металл – металлоид и металл – металл. К первой относятся сплавы переходных и благородных металлов (Fe, Co, Ni, Re, Ti, Pd и др.) с металлоидами (B, C, P, Si, Ge) с атомным содержанием 15–25%. Ко второй группе относятся сплавы:

- переходных металлов друг с другом;
- простых металлов друг с другом;
- простых металлов с переходными;
- простых металлов с редкоземельными;
- переходных металлов с редкоземельными.

Существует большое количество многокомпонентных АМС. Критические скорости охлаждения АМС составляют  $10^2$ – $10^6$  К/с.

Одним из распространенных методов получения АМС является высокоскоростная закалка из расплава, называемая также методом спиннингования. Для обеспечения высоких скоростей охлаждения расплав приводят в соприкосновение с подложкой, охлаждаемой жидким азотом или гелием. На рис. 8.2 изображены некоторые схемы реализации такого метода. Струя расплава, выдавливаемая из емкости при помощи сжатого газа, попадает на внутреннюю или внешнюю поверхность вращающегося цилиндра, либо в зазор между двумя вращающимися в противоположном направлении цилиндрами. В методе экстрагирования из расплава тонкий диск захватывает расплав, в результате получается проволока.

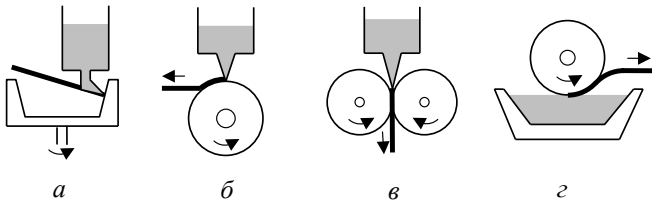


Рис. 8.2. Получение аморфных сплавов методом спиннингования:

- a* – центробежная закалка; *б* – закалка на диске;  
*в* – прокатка; *г* – экстрагирование из расплава.

В приведенных методах АМС получается в виде лент толщиной 50–150 мкм и шириной 5–200 мм или тонкой проволоки.

Существуют и другие методы приготовления АМС. Это методы вакуумного напыления, распыления в газовой атмосфере низкого

давления, плазменное напыление, электролитического и химического осаждения из расплава, лазерного стеклования, аморфизации поверхности высокоэнергетическим электронным пучком, облучения нейтронами, ионной имплантации и др.

Изучение атомной структуры АМС осуществляется экспериментальными методами и теоретическими методами моделирования структуры, которые часто используют трудоемкие расчеты с применением вычислительной техники. Дифракционные методы исследования аморфной структуры позволяют получить так называемую функцию радиального распределения (ФРР) атомов.  $G(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0}$ ,  $\rho(r)$  – плотность вещества в тонком сферическом слое радиуса  $r$  с центром в выделенном атоме без

учета самого этого атома,  $\rho_0$  – средняя плотность материала. На рис. 8.3 приведена ФРР аморфного железа. Высокий пик указывает на то, что ближайшие к центральному атому соседи из первой координационной сферы расположены на почти одинаковом расстоянии от него. Второй пик наблюдается у атомов второй координационной сферы. У аморфных структур он

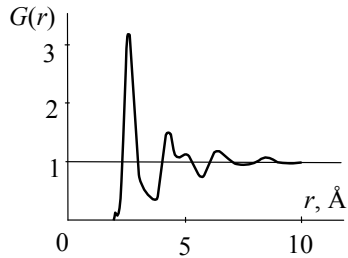


Рис. 8.3. Функция радиального распределения

раздвоен. По мере увеличения радиуса пики становятся все меньше и совсем исчезают при достаточном удалении от центрального атома. ФРР не может дать представление о детальной атомной структуре АМС, поскольку она одномерна, а реальная атомная структура трехмерна. Поэтому помимо экспериментальных методов используются и теоретические методы моделирования структуры.

Модели строения аморфных тел делятся на две большие группы. Первая из них основана на квазижидкостном описании структуры при помощи непрерывно и хаотически расположенных групп атомов. Вторая рассматривает аморфное состояние как предельно дефектную кристаллическую среду, содержащую пространственную сетку близко расположенных дисклинаций (линейных дефектов поворотного типа). В первой модели в качестве простейших структур рассматриваются различные многогранники с атомами в вершинах. Чаще всего

встречаются тетраэдры и октаэдры. На рис. 8.4*a – в* изображены тетраэдр, октаэдр и тригональная призма.

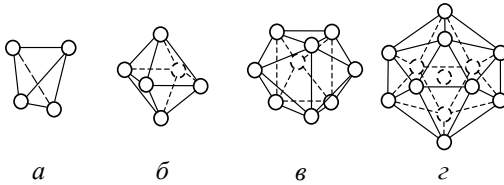


Рис. 8.4. Полиэдры: *a* – тетраэдр, *б* – октаэдр, *в* – тригональная призма, *г* – икосаэдр.

Многогранники могут иметь кристаллографические элементы симметрии, но часто применяются полиэдры с некристаллографическими элементами симметрии, например, в них встречаются оси симметрии пятого порядка. На рис. 8.4*г* изображен икосаэдр, имеющий ось симметрии пятого порядка. Такие многогранники отвечают наличию ближнего порядка в расположении атомов. Их принято называть атомными кластерами. Всю структуру можно получить, сопрягая такие полиэдры с неизбежным искажением формы, так что топологический дальний порядок отсутствует. Показано, что в аморфных сплавах имеется довольно сильный химический порядок, заключающийся в наличии тенденции атомов окружать себя атомами определенного сорта [6].

Традиционные дефекты структуры, которые присущи кристаллам, в неупорядоченных системах, которыми являются АМС, отсутствуют. Это делает атомную структуру таких материалов в некоторой степени однородной. Следствием этого является их высокая механическая прочность, коррозионная стойкость, низкая диффузионная проницаемость, отсутствие сегрегаций примесей и выделений дисперсных фаз. Механическая прочность АМС в несколько раз превосходит прочность кристаллических аналогов того же состава вследствие отсутствия дислокаций и границ зерен – основных носителей пластической деформации. Металлические стёкла по прочности превосходят самые лучшие легированные стали. Их прочность приближается к теоретической прочности, подобно тому, как это имеет место в совершенных нитевидных кристаллах. АМС с добавками хрома обладают коррозионной стойкостью, значительно превышающей коррозионную стойкость лучших кристаллических коррозионно-

стойких нержавеющей сталей. Высокая скорость закалки приводит к тому, что различные компоненты смешиваются даже в тех случаях, когда в условиях обычной кристаллизации эти компоненты не могут быть взаимно растворимы. Эти материалы обладают высокой твердостью и износостойкостью.

Изучение свойств АМС показывает [7], что они структурно-чувствительны и зависят от условий получения, термообработки и других внешних воздействий. Рассматривается ряд дефектов стеклообразного строения. Понятие таких дефектов является несколько более сложным, чем в случае кристаллов. В качестве дефектов структуры на атомном уровне рассматриваются точечные дефекты, под которыми понимают флуктуации свободного объема, вакансии и псевдовакансии,  $n$ -,  $p$ -,  $\tau$ -дефекты и другие. Так,  $p$ -дефект представляет собой участок объема повышенной локальной плотности аморфной структуры, а  $n$ -дефект – участок с пониженной плотностью.  $\tau$ -дефект является флуктуацией сдвиговых напряжений. Аморфная структура характеризуется ближним порядком. Отсутствие атома в первой координационной сфере является простейшим дефектом с координацией  $z-1$ , где  $z$  – координационное число. Совокупность  $z$  таких простейших дефектов дает вакансию. Совокупность  $z$  простейших дефек-

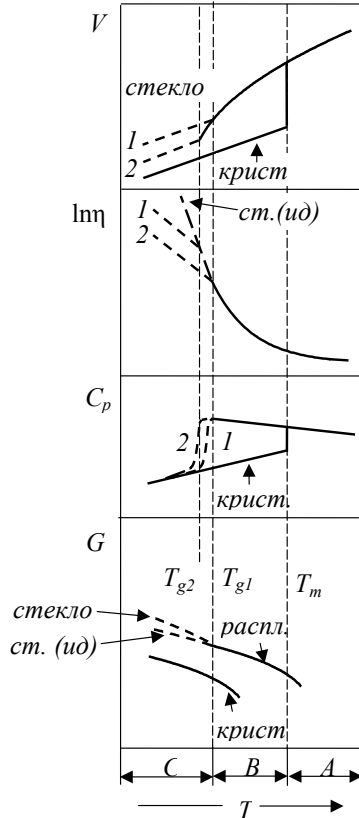


Рис. 8.5. Изменение свойств при стекловании:  $A$  – расплав,  $B$  – переохлажденный расплав,  $C$  – стекло,  $V$  – объем,  $\eta$  – вязкость,  $C_p$  – теплоемкость,  $G$  – энергия Гиббса.

тов с координацией  $z+1$  дает межузельный атом. Несколько более сложно определяются линейные дефекты – дислокационные диполи и дисклинации. Обнаружены структурные составляющие, отличающиеся типом ближнего порядка и характеризующиеся фазовым расщеплением. Рассмотрение таких структур требует введения межфазных границ.

Рассмотрим физические процессы, происходящие при образовании аморфной структуры методом спиннингования. С понижением температуры расплава его вязкость возрастает. Если скорость охлаждения высока, то при понижении температуры ниже равновесной температуры плавления материала процессы кристаллизации не успевают произойти, и расплав остается в виде переохлажденной жидкости. При этом вязкость ее резко возрастает до больших величин с уменьшением температуры. В переохлажденном расплаве сохраняется конфигурационное равновесие, когда атомная упаковка и движение атомов, в том числе обмен атомами позиций, находятся в равновесии. При некоторой температуре вязкость настолько становится большой, что движение атомов затрудняется так, что структура жидкости «замораживается» и далее система находится в твердом состоянии с атомной структурой жидкости, отвечающей этой температуре. Этот процесс называется *стеклованием*, а температура – температурой стеклования  $T_g$ . Условно принято, что стеклование происходит, когда кинематическая вязкость  $\eta$  жидкости становится порядка  $10^{12}$  Па·с. Изменение некоторых физических свойств системы при переходе из жидкого расплава в стеклообразное состояние показано на рис. 8.5.

Изменение свойств кристалла, полученного при медленном охлаждении, изображено на графиках нижней сплошной линией. Изменение свойств расплава – верхней сплошной линией. Пунктирными линиями изображены свойства металлического стекла. Причем, на рисунке изображены две различные температуры стеклования, соответствующие разным скоростям охлаждения. При более низкой скорости охлаждения температура стеклования уменьшается. Несуществующее состояние, получаемое продолжением линии переохлажденной жидкости пунктиром в область ниже точки стеклования, названо идеальным стеклом и обозначено на рисунке как *ст. (ид)*. Считается, что в нем по-прежнему сохраняется конфигурационное равновесие. Из рисунка видно, что свойства получаемых в результате стеклования материалов в существенной степени зависят от скорости охлаждения. В литературе было

рости охлаждения. В литературе было уделено достаточное внимание вопросу, к какому типу относится фазовый переход стеклования. Есть признаки, которые сходны с признаками фазового перехода второго рода. Например, в момент перехода объем, как первая производная потенциала Гиббса, не изменяется, в то время как теплоемкость, связанная со второй производной, испытывает резкое изменение, подобное скачкообразному. Тем не менее, фазовый переход стеклования не относится к фазовым переходам второго рода, поскольку его температура не фиксирована, а зависит от кинетического фактора – скорости охлаждения. Такой переход относится к типу *динамических фазовых переходов*.

При дальнейшем понижении температуры ниже точки  $T_g$  структура стекла не изменяется, хотя изменяющиеся внешние условия требуют некоторой подстройки структуры. Такая подстройка происходит довольно медленно и называется релаксацией структуры. На рис. 8.6 изображена зависимость энергии Гиббса от объема системы. Свежеполученная структура стекла обозначена точкой 1. Соответствующая ей энергия не является минимальной. В процессе релаксации энергия уменьшается вместе с уменьшением объема, стремясь достигнуть точки 2. Дальнейшее уменьшение объема приводит вновь к увеличению энергии, что пока не очень понятно, поскольку объем все еще больше, чем объем в кристаллическом состоянии. Последнему соответствует точка 3 на рис. 8.6. Для перехода АМС в кристаллическое состояние необходимо преодолеть энергетический барьер высоты  $\Delta G$ . Такой процесс возможен и он протекает при более высокой температуре  $T_x$ , называемой температурой кристаллизации. В большинстве случаев это температура составляет 0,4–0,6 от температуры плавления по термодинамической шкале и находится близко к  $T_g$ .

Различают четыре механизма кристаллизации [8].

1. Полиморфная кристаллизация, при которой не происходит изменения состава.

2. Эвтектическая кристаллизация, при которой стекло превращается в две фазы, рост которых идет в тесной взаимосвязи. Полного перераспределения компонентов между эвтектической колонией и аморфной матрицей не происходит.

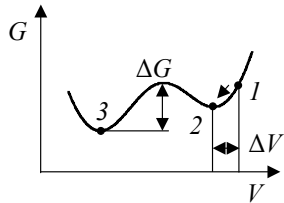


Рис. 8.6. Релаксация аморфной структуры в направлении  $1 \rightarrow 2$

3. При первичной кристаллизации вначале образуются кристаллы состава, отличного от состава аморфного сплава. Скорость роста кристаллов контролируется отводом растворенного компонента в аморфную матрицу. Обогащенная аморфная матрица затем кристаллизуется в другую кристаллическую фазу.

4. В некоторых стеклах при температуре ниже  $T_g$  наблюдается разделение на очень мелкие различные аморфные фазы, которые кристаллизуются отдельно.

Если начавшийся процесс кристаллизации аморфного материала не доведен до конца, то образуется аморфно-кристаллический материал, точнее, аморфно-нанокристаллический, поскольку размеры кристалликов имеют наномасштаб. Такие структуры могут быть получены и непосредственно в процессе охлаждения материала из состояния расплава с определенными значениями скорости изменения температуры [6].

На рис. 8.7 изображена модель такой структуры [6]. В центральной части каждого нанокристалла имеется идеальная кристаллическая структура, которая по мере приближения к периферии постепенно переходит в аморфное состояние. Переходные области между кристаллами и аморфной фазой подобны межфазным границам. Такое структурное состояние имеет аномально высокую прочность, которая значительно больше прочности аморфного или кристаллического состояния. Оно также имеет интересные магнитные свойства.

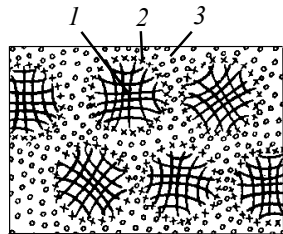


Рис. 8.7. Модель аморфно-кристаллического состояния: 1 – нанокристаллы, 2 – переходная область, 3 – аморфная фаза.

## 8.2. Методы получения наноструктурных материалов

Поликристаллические материалы по размеру зерен принято делить на следующие классы, представленные в табл. 8.1.

Часто среди УМЗ материалов выделяют группу субмикрокристаллических (СМК) материалов с размером зерен 100 – 200 нм.

Классификация поликристаллических материалов по размеру зерна

Класс	Размер зерна
Крупнозернистые	0,1 – 10 мм
С обычным размером зерна	10 – 100 мкм
Мелкокристаллические	1 – 10 мкм
Ультрамелкозернистые (УМЗ)	0,1 – 1 мкм
Нанокристаллические (НКМ)	менее 100 нм

В последние три десятилетия особенно большое внимание уделяется разработке методов получения и исследованию свойств нанокристаллических материалов. Среди наиболее часто применяемых можно отметить следующие методы получения консолидированных (объединенных в одно твердое тело) материалов [9].

**1. Компактирование нанопорошков.** Первые опыты получения НКМ таким способом восходят к началу 80-х годов прошлого века. Этот метод является развитием порошковой металлургии применительно к материалам с наноразмерным масштабом зерен. Консолидация предусматривает наличие двух процессов: прессование и спекание порошков. Прессование осуществляется различными методами. Среди них статическое прессование – приложение давления до нескольких ГПа в течение некоторого времени при комнатных или повышенных температурах. Магнитно-импульсное прессование позволяет генерировать импульсные волны с амплитудой давления до 5 МПа. В его основе лежит воздействие импульсного магнитного поля на концентратор напряжения, который воздействует на порошок. Ультразвуковое прессование происходит при действии на порошок и получающийся образец ультразвуковой волны. Такое воздействие приводит к уменьшению сил трения между частицами порошка, что уменьшает рассеяние мощности на трение и способствует лучшему заполнению пор. Прессование методом взрыва связано с использованием взрывчатых веществ в специальной камере. При этом возникает волна высокого давления.

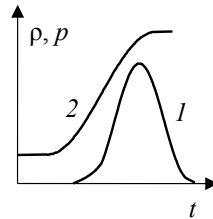


Рис. 8.8. Динамическое давление  $p$  прессования (кривая 1) и плотность  $\rho$  НКМ (кривая 2)

Необходимо отметить, что в любом из перечисленных методов в конечном продукте имеется некоторое количество пор. Отношение объема пор к объему беспористого материала называется *остаточной пористостью*. В зависимости от материала порошка и метода получения компактность консолидированного материала даже после спекания составляет от 70 до 99%. Поры располагаются на границах зерен и в тройных стыках зерен. Уплотняемость порошка зависит от его химической природы и размера частиц. Чем мельче этот размер, тем меньше пористость конечного продукта. В динамических методах сжатия преодолеваются силы адгезионного сцепления частиц, и при одинаковом со статическими методами давлении достигается меньшая пористость. На рис. 8.8 показано изменение плотности во времени при динамическом прессовании.

Для проведения спекания прессованных заготовок используют повышенные или высокие гомологические температуры. *Гомологической температурой* называется отношение температуры технологической операции к температуре плавления материала в абсолютной шкале. Эта стадия проводится путем нагревания за счет теплопроводности порошка или объемным сверхвысокочастотным электромагнитным излучением с частотой в несколько десятков ГГц.

Выбор температуры и продолжительности этой стадии диктуется стремлением сохранить исходный размер частиц порошка, становящихся зернами полученного материала. Дело в том, что нанокристаллические материалы не являются термодинамически равновесными. При размерах зерен от 10 до 100 нм половина или одна десятая часть всех атомов соответственно принадлежит зернограничным прослойкам. Большая площадь границ зерен является термодинамически невыгодной. Сами границы находятся также в неравновесном состоянии. В них присутствует большое количество дефектов, таких как вакансии, дислокации и дисклинации. Все они создают дальнедействующие поля механических напряжений. Системе энергетически выгодно перейти в состояние с более крупным зерном за счет уменьшения суммарной площади границ зерен. Поэтому с одной стороны необходимо использовать более низкие температуры. С другой стороны процесс спекания требует более высокой диффузионной подвижности атомов, что вынуждает использовать более высокие температуры. Всякий раз принимаются компромиссные решения относительно температуры и длительности этого процесса.

Сами порошки получают несколькими распространенными способами. Одним из них является конденсация паров на холодной подложке. Металл испаряется при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления. Испаренные атомы, сталкиваясь с атомами инертного газа, отдают им кинетическую энергию и образуют нанокластеры. Размер получаемых частиц зависит от давления и атомного веса газа. С увеличением давления размер частиц сначала растет, а потом достигает некоторой величины и больше уже не меняется. С увеличением порядкового номера атомов инертного газа размер частиц также растет. Распределение частиц по размерам является логарифмически нормальным:

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma} \exp\left(-\frac{(\ln d - \ln \bar{d})^2}{2 \ln^2 \sigma}\right), \quad (8.1)$$

где  $d$  и  $\bar{d}$  – размер частиц и средний размер частиц,  $\sigma$  – дисперсия. Нагрев может происходить пропусканием электрического тока через металлический образец, разрядом электрической дуги, СВЧ излучением, облучением потоком электронов или лазерным лучом. Другим методом получения нанопорошков является плазмохимический синтез. Реакция происходит в низкотемпературной (4000 – 8000 К) плазме.

Очень распространенным методом является механический размол в планетарных, шаровых и вибрационных мельницах. Шаровая мельница представляет собой вращающийся пустотелый барабан, внутри которого имеются шары из очень твердого материала. В барабан загружается сырье и перемалывается при вращении барабана за счет воздействия хаотически движущихся шаров. Размол в шаровой мельнице является самым производительным методом получения больших количеств нанопорошков. При загрузке двух типов материалов в барабан кроме измельчения происходит также механическое сплавление этих материалов. В результате этого может быть достигнута полная растворимость в твердом состоянии таких материалов, которые в равновесных условиях взаимно нерастворимы.

Простым методом получения нанопорошков металлов и сплавов является электровзрыв. Он осуществляется путем импульсного протекания через проводник в виде тонкой проволоочки очень большого тока. Обычно это осуществляется разрядом на проволоочку высоковольтных конденсаторов большой емкости. Во время электровзрыва

происходит быстрое расширение, плавление и испарение металла с образованием плазмы. Электровзрыв генерирует ударную волну, диспергирующую материал проволоочки.

**2. Осаждение на подложку.** Осаждением на холодную или нагретую подложку можно получить пленки или покрытия из НКМ. Осаждение может происходить из паров, плазмы или коллоидного раствора. В первом случае металл испаряется в вакууме или газовой среде (для получения оксидов, нитридов и т. д.) при помощи нагревателя, а затем осаждается на подложке. Необходимо выбирать правильный режим, чтобы избежать аморфизации пленки. При осаждении из плазмы для поддержания электрического разряда используется инертный газ. В качестве источников ионов используют металлические катоды. Оксидные полупроводниковые пленки получают осаждением на подложку из коллоидных растворов. Этот метод включает в себя подготовку раствора, осаждение, сушку и отжиг. Нанокристаллическое покрытие может быть получено импульсным электроосаждением ионов из жидкого раствора. Пульсирующее электрическое напряжение приводит к появлению однородного покрытия.

**3. Кристаллизация аморфных сплавов.** Этот метод вкратце был рассмотрен ранее при обсуждении методов получения аморфных металлических сплавов.

**4. Интенсивная пластическая деформация.** Весьма распространенным методом получения нанокристаллических материалов является метод, основанный на большой пластической деформации заготовок. Для достижения высокой степени деформации используют методы кручения под квазигидростатическим давлением, равноканального углового прессования, прокатки и всестороннейковки. Сущность первых двух из этих методов можно понять из рис. 8.9.

На рис. 8.9а изображен метод, при котором образец одновременно деформируется путем его кручения и высокого давления. Воздействие давления  $P$  на образец обозначено стрелкой. На рис. 8.9б приведена схема равноканального углового прессования. Заготовка проталкивается в канале постоянного сечения в виде квадрата или круга так, что ось его изменяется на угол  $\alpha$ . Величина угла обычно составляет  $90^\circ$  или  $135^\circ$ . Часто этот вид деформации осуществляют при повышенных температурах. Таким методом можно приготовить НКМ, даже если изначально он был хрупким.

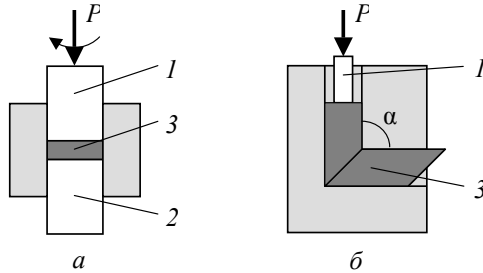


Рис. 8.9. Методы интенсивной пластической деформации: *а* – кручение под высоким давлением, *б* – равноканальное угловое прессование. 1 – пуансон, 2 – суппорт, 3 – образец.

Метод интенсивной пластической деформации применяется для изготовления СМК и НК структур меди (n-Cu), палладия (n-Pd), железа (n-Fe), никеля (n-Ni), кобальта (n-Co), сплавов на основе алюминия, магния, титана и др.

### 8.3. Электрические и магнитные свойства аморфных металлических сплавов и нанокристаллических материалов

Электрические свойства АМС близки к свойствам жидких металлов. По причине сильной разупорядоченности структуры длина свободного пробега электронов проводимости порядка межатомного расстояния. Поэтому, несмотря на высокую концентрацию электронов, сопротивление АМС достаточно велико и составляет  $1-3 \cdot 10^{-6}$  Ом·м. Это сопротивление слабо зависит от температуры и характерно для многих аморфных сплавов. Температурный коэффициент удельного сопротивления таких материалов составляет порядка  $10^{-5} - 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ . Эта величина может иметь положительный или отрицательный знак или может равняться нулю в зависимости от состава.

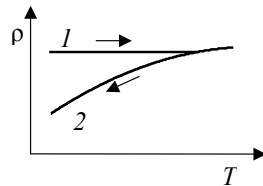


Рис. 8.10. Изменение удельного сопротивления АМС с температурой

На рис. 8.10 изображена зависимость удельного сопротивления АМС от температуры. Верхняя часть графика 1 изображает удельное

сопротивление сплава при повышении температуры. После кристаллизации исходная структура стекла не восстанавливается и изменение удельного сопротивления происходит по нижнему графику 2.

В НКМ происходит интенсивное рассеяние носителей из-за сильно развитой поверхности границ зерен и большого числа дефектов в них. Сопротивление НКМ растет по мере измельчения зеренной структуры. Для удельного сопротивления  $\rho$  образца справедлива формула

$$\ln\left(\frac{\rho}{\rho_{\infty}}\right) = \frac{l_{\infty}}{\bar{d}} \ln\left(\frac{1}{r}\right), \quad (8.2)$$

где  $\rho_{\infty}$  и  $l_{\infty}$  – удельное сопротивление и длина пробега носителей крупнокристаллического образца,  $\bar{d}$  – средний размер зерна,  $r$  – коэффициент рассеяния электронов при переходе через границу зерна ( $0 < r < 1$ ). Зависимость  $\ln \rho$  от  $\bar{d}^{-1}$  является линейной.

Согласно [9] коэффициент рассеяния на границах зерен в n-Cu при температуре  $T=100$  К равен  $r = 0,468$ , а при температуре  $T=275$  К  $r = 0,506$ . Для крупнозернистой меди он в два раза меньше  $r = 0,24$ . Это является следствием разного строения границ зерен в этих материалах. Повышенные значения удельного сопротивления и температурного коэффициента удельного сопротивления обусловлены в основном рассеянием на границах зерен.

Наиболее распространенными магнитными АМС являются сплавы переходный металл – металлоид и редкоземельный металл – переходный металл. Магнитная структура первых представляется моделью коллинеарного ферромагнетика, в котором магнитные моменты ионов переходных металлов параллельны. Величина этих моментов на  $0,3 - 0,5 \mu_B$  меньше, чем в кристаллических сплавах, что обусловлено наличием добавок атомов металлоида. Материалы второго класса являются ферримагнетиками. Ионы переходных металлов и редкоземельных элементов имеют противоположные направления магнитных моментов. При одном и том же химическом составе магнитные свойства магнетика, находящегося в кристаллическом и аморфном состояниях, могут существенно различаться [10]. Например, если кристаллические  $FeF_2$ ,  $FeCl_2$ ,  $Bi_2Fe_4O_9$  – антиферромагнетики, то в аморфном состоянии они ферромагнитные, а у последнего из них температура Кюри в два раза больше температуры Нееля. АМС в большинстве случаев имеют намагниченность насыщения и темпера-

туру Кюри, меньшие, чем кристаллические ферромагнетики. Первое из этих отличий связано с наличием некоторой объемной доли немагнитных атомов, что уменьшает количество магнитных моментов в единице объема. Кроме того, температура Кюри АМС зависит от способа получения сплава и его термической обработки.

В аморфных структурах отсутствуют многие дефекты, присущие кристаллическому состоянию. Поэтому нет препятствий для смещения доменных стенок. Отсутствие кристаллографической анизотропии, казалось бы, не препятствует поворотам моментов в магнитном поле. Магнитная проницаемость этих материалов, как правило, превосходит проницаемость кристаллических материалов. Однако реальные АМС имеют магнитную анизотропию. Это, например, связано со способом получения материала. Дело в том, что часто в образце остаются неоднородные локальные механические напряжения микрообластей после закалки. В результате возникает довольно сложная доменная структура. Частично снять такие напряжения можно специальной термической обработкой.

Неупорядоченность структуры приводит к флуктуациям обменного взаимодействия. Кроме этого на магнитный момент иона действуют электростатические поля соседних ионов, при этом создается так называемое локальное поле. В кристаллах это поле создает естественную магнитную кристаллографическую анизотропию, о которой говорилось в гл. 5. Если положительное значение обменной энергии больше энергии анизотропии, то возникает ферромагнитное состояние, если они одного порядка, то возникает состояние неупорядоченного ферромагнетизма. В этом случае намагниченность отлична от нуля, но имеется разброс в ориентациях атомных магнитных моментов. Возможны три типа структур сплавов переходный металл – редкоземельный металл в аморфном или аморфно-нанокристаллическом состояниях.

1. *Сперомагнитная* структура – полностью неупорядоченная, результирующая намагниченность отсутствует (рис. 8.11а).

2. *Асперомагнитная* структура – результирующая намагниченность не равна нулю (рис. 8.11б – в).

3. *Сперимагнитная* структура – результирующая намагниченность не равна нулю, и имеются две системы магнитных моментов, разных по величине и ориентированных вдоль противоположных преимущественных направлений (рис. 8.11г – д).

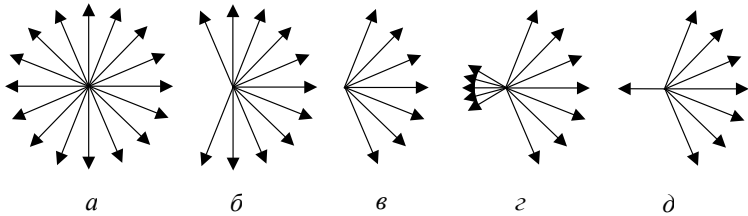


Рис. 8.11. Возможные магнитные структуры АМС переходных металлов с редкоземельными металлами: *а* – ферромагнитная; *б, в* – асперомагнитная; *г, д* – ферромагнитная.

Примерами асперомагнетизма являются системы Fe–Y, Co–Nd, а примерами ферромагнетизма – системы Co–Gd, Co–Dy, Fe–Dy.

Перспективными представителями новых магнитных материалов с определенной долей неравновесности структуры являются аморфно-кристаллические и нанокристаллические магнетики. Размеры кристаллитов в них порядка единиц или десятков нм. Оба класса названных материалов имеют границы зерен в виде аморфных областей либо границы в общепринятом понимании, хотя структура этих границ очень неравновесна и со временем релаксирует в направлении уменьшения удельной свободной энергии. Объединяет эти материалы с АМС технология их получения. Сначала получают металлическое стекло, затем проводят полную или неполную его кристаллизацию. Свойства аморфно-кристаллического сплава зависят от состава, размера и количества нанокристаллов и объемного отношения аморфной и кристаллической фаз. К таким материалам относятся сплавы системы Fe–Cu–Nb–Si–B, известные под названием фанмет (FINEMET). Одним из представителей является сплав состава  $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ . Эти сплавы обладают уникальным сочетанием гистерезисных магнитных свойств с высоким значением индукции насыщения. При величине кристаллического зерна в этом сплаве размером порядка 10 нм коэрцитивная сила у него равно 0,5 А/м.

В настоящее время известны и другие магнитомягкие нанокристаллические сплавы, получаемые кри-

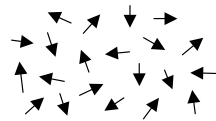


Рис. 8.12. Магнитная структура спинового стекла

сталлизацией аморфной структуры. Это, например, сплавы Fe–M–C, Fe–M–B, Fe–M–N, Fe–M–O (M – это Zr, Hf, Nb, Ta, Ti).

Самые сильные постоянные магниты изготавливаются из неодима, железа и бора. [11]. Их остаточная индукция достигает значения 1,7 Тл, а коэрцитивная сила  $10^6$  А/м. В нанокристаллическом состоянии эти параметры существенно зависят от величины нанозерен. Например, в сплаве  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  уменьшение размера зерна до значений менее 40 нм приводит к резкому возрастанию остаточной намагниченности, а коэрцитивное поле уменьшается. Еще больше можно увеличить остаточную намагниченность, если наночастицы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  смешать с магнитомягкой  $\alpha$ -фазой железа. Это происходит вследствие взаимодействия между магнитотвердыми и магнитомягкими частицами, которое ориентирует вектора намагниченности частиц обоих сортов в одном направлении.

Получены такие вещества, где обменное взаимодействие между атомами нерегулярно изменяется как по знаку, так и по величине. Примерами таких веществ являются сплавы  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ ,  $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$ ,  $\text{Au}_{1-x}\text{Mn}_x$ . Магнитное упорядочение в таких системах не возникает, но обменное взаимодействие достаточно велико, чтобы зафиксировать ориентации магнитных моментов в пространстве хаотическим образом при температурах, меньших критической  $T_f$ , как это показано на рис. 8.12. Такие магнитные системы называются *спиновыми стеклами*. Топологический порядок в расположении атомов может существовать, а может и отсутствовать. Разупорядочение имеет место только в спиновой системе (системе магнитных моментов). Отличие от парамагнетиков заключается в том, что в спиновых стеклах магнитные моменты не меняют своей ориентации. Структура их как бы «заморожена». Подобное разупорядочение дипольных моментов может существовать и в диэлектриках, называемых *дипольными стеклами*.

На рис. 8.13 изображена фазовая диаграмма спинового стекла  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  в координатах температура – состав.

В табл. 8.2 приведены сравнительные величины основных параметров магнетиков в различных структурных состояниях.

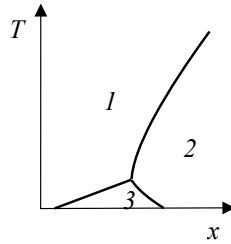


Рис. 8.13. Фазовая диаграмма спинового стекла:  
1 – парамагнитная фаза,  
2 – ферромагнитная фаза,  
3 – спиновое стекло.

Ориентировочные характеристики магнетиков

Параметр	Эл.-техн. сталь	Высоконик. пермаллой	Феррит Mn-Zn	Аморфный на основе		Нанокр. на осн. Fe
				Co	Fe	
Ампл. магн. индукции, Тл.	2	0,6–1	0,1	0,6	1,5	1,2
Коэрцитивная сила, А/м	11–65	0,6–5	8	0,4	2,4	0,8
Начальная проницаемость	$2-6 \cdot 10^2$	$7-100 \cdot 10^3$	$5-8 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^4$
Максимальная проницаемость	$3-8 \cdot 10^3$	$5-30 \cdot 10^4$	$10^4$	$10^6$	$5 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^5$
Температура Кюри, °С	750	500	130	250	400	560

Аморфные и нанокристаллические магнитомягкие материалы находят применение в следующих случаях.

- В электротехнической промышленности дает экономию электроэнергии на вихревых токах.
- В устройствах защитного отключения (УЗО), управляемых дифференциальным током.
- Большая магнитная проницаемость дает высокую чувствительность.
- В высокоэффективных электромагнитных экранах для защиты чувствительных узлов аппаратуры и экранирования кабелей.
- В импульсных источниках питания обеспечиваются высокая надёжность, высокий КПД, малые размеры и вес, низкий уровень помех.
- В аудио- и видеоаппаратуре для изготовления магнитных головок. В головках для магнитных носителей цифровой информации высокой плотности.

## Список литературы

1. Сорокин В. С., Антипов Б. Л., Лазарева Н. П. Материалы и элементы электронной техники. В 2 т. Т. 1. Проводники, полупроводники, диэлектрики. — М.: Изд. центр «Академия», 2006. — 448 с.
2. Интернет-ресурс <http://electrono.ru/elektroizolyacionnyye-materialy/klassy-izolyacii-po-nagrevostojkosti>.
3. Вонсовский С. В. Современное учение о магнетизме. — М.: Гос. изд. технико-теоретической лит., 1953. — 440 с.
4. Браун В. Диэлектрики. — М.: Изд. иностр. лит., 1961. — 327 с.
5. Гинзбург В. Л., Андриюшин Е. А. Сверхпроводимость. — М.: Альфа-М, 2006. — 112 с.
6. Глезер А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // Рос. хим. ж. — 2002. — Т. XLVI, № 5. — С. 57–63.
7. Золотухин И. В., Калинин Ю. Е. Аморфные металлические сплавы // УФН. — Т. 160, вып. 9. — 1990. — С. 75–110.
8. Физическое металловедение. В 3 т. Т. 2. Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами / под ред. Р. У. Кана, П. Хаазена. — М.: Металлургия, 1987. — 624 с.
9. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. — 416 с.
10. Боков В. А. Физика магнетиков. — СПб.: Невский диалект, 2002. — 272 с.
11. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. — М.: Техносфера, 2007. — 376 с.

*Виктор Геннадьевич Кульков*

**ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ  
В ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ**

*Учебное пособие*

Зав. редакцией  
естественнонаучной литературы *М. В. Рудкевич*  
Ответственный редактор *С. В. Макаров*  
Выпускающие *Н. А. Крылова, Е. А. Христенко*

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028  
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com;  
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А.  
Тел.: (812) 412-92-72, 336-25-09.  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 20.09.16.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108<sup>1/32</sup>.  
Печать офсетная. Усл. п. л. 14,28. Тираж 100 экз.  
Заказ № 270-16.

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в ПАО «Т8 Издательские технологии».  
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.