

Тема 1. Вплив симетрії кристалу на його фізичні властивості

Для застосування кристалічного простору як моделі до реальних фізичних об'єктів, яким є кристал, потрібно з'ясувати можливість їх використання для опису макроскопічних властивостей кристалу. Дійсно, коли ми розглядаємо макроскопічні властивості об'єкту, яким може бути кристал, ми маємо справу з відстанями, які є значно більшими за найбільший період кристалічної ґратки. В цьому випадку є обґрунтованим розглядати кристал як суцільне середовище.

Застосовуючи таке обґрунтування можемо вважати, що властивості кристалу є однаковими у всіх його точках. Тобто ми можемо вирізати з будь-якої ділянки кристалу два елементарні об'єми (за виключенням поверхневих шарів) і вони будуть однаковими за структурою. Таким чином кристал з достатнім ступенем точності можна вважати також і однорідним.

Що стосується фізичних властивостей кристалу, то хоча б деякі з них залежать від напрямку у кристалі. Це означає, що їх математичний опис залежить від системи координат. Це вказує на те, що кристалічне середовище є анізотропним.

Розгляд макроскопічних фізичних властивостей кристалу передбачає, що кристал є суцільним однорідним анізотропним середовищем, в якому залежність властивостей від напрямку однакова для всіх точок кристалу і властивості у вибраному напрямку не залежать від вибору елементарного об'єму. Все це означає, що група симетрії кристалу містить як підгрупу групу трьохвимірних нескінченно малих трансляцій \vec{T} і властивості є інваріантними по відношенню до будь-якого паралельного переносу системи координат у кристалічному просторі. Це в свою чергу означає можливість описати будь-яку фізичну властивість кристалу через його елементи симетрії.

1.1. Принцип Кюрі

Вплив симетрії на усі фізичні явища визначаються загальним принципом симетрії який вперше сформулював П.Кюрі:

Якщо певні причини спричиняють відповідні наслідки, тоді елементи симетрії причин повинні виявлятися у спричинених ними наслідках. Якщо у якихось явищах виявляється певне порушення симетрії, тоді це порушення повинно виявлятися у причинах, які його спричинили. Положення, які є зворотними до цих є неправильними. Тобто наслідки можуть мати більш високу симетрію, ніж причини, що їх породили.

Цей універсальний принцип можна застосовувати до всіх фізичних явищ.

1.2. Принцип Неймана

Що стосується фізичних властивостей кристалу, то для них працює принцип Неймана:

Фізична властивість кристалу може мати більш високу симетрію, ніж кристал, але обов'язково повинна містити і симетрію точкової групи кристалу.

Сутність принципу Неймана полягає в тому, що симетричні перетворення, що властиві кристалу, не можуть змінити його фізичних властивостей.

Кюрі показав, що кристали та інші фізичні об'єкти а також фізичні явища, поля і взаємодії мають симетрію, яка описується сімома граничними групами симетрії.

Групою симетрії будь-якої фізичної властивості є добуток трансляції на певну точкову групу симетрії, яка може бути як точковою, так і граничною. У середовищі з визначеною симетрією можливі лише явища, які мають подібну симетрію середовища, або є їх підгрупою.

1.3. Фізичні і тензорні величини

Для опису фізичних властивостей кристалів використовують Декартову (ортогональну нормовану) систему координат X, Y, Z , яка є правою і підкоряється правилу правого гвинта. Рівняння, які описують симетрію кристалу виглядають по різному у різних системах координат. Таким же чином виглядають і рівняння, які описують фізичні властивості кристалу. Різниця тільки у тому, що математичний опис зміни системи координат відповідає реальним змінам кристалографічної системи під дією фізичного впливу, які можуть не співпадати за напрямком з самою дією. Це різниця у напрямках у загальному випадку пов'язана з анізотропією властивостей кристалу. Тому взаємний зв'язок між дією (F), яка здатна змінити якусь властивість кристалу (P), і досягнутим ефектом, тобто вимірним явищем (відгуком на дію) (E), має вигляд:

$$E = F \times P \quad (1)$$

При цьому властивість кристалу (P) не залежить від дії.

В цій системі всі елементи взаємопов'язані:

1. Якщо певна дія та викликане нею явище є ізотропними (тобто скалярними), тоді відповідна властивість є ізотропною.

2. Якщо дія є ізотропною, а викликане явище має векторний характер, тоді відповідна властивість кристалу є векторною. Такий же підхід має сенс у разі, коли дія є векторною.

Скалярні величини не змінюються, коли має місце перехід з однієї системи координат до іншої. Такими є, наприклад, маса, густина, температура, теплоємність, внутрішня енергія, ентропія, заряд, тощо.

Прикладом скалярної дії і виникненням векторного явища є піроелектричний ефект – під дією однорідної зміни температури кристал

електризується, що вказує на анізотропію властивостей кристалу. Загалом, у разі скалярної дії, дуже легко провести фізичні виміри характеристики кристалу. Для цього достатньо вирізати з будь-якої ділянки кристалу зразок і зробити фізичний вимір результуючого явища чи відгуку.

Багато фізичних величин характеризуються не тільки чисельними значеннями, але й напрямком у просторі. Прикладом таких величин є сила, напруженість електричного поля, швидкість. Ці величини є векторними. Щоб ці величини рівнозначно визначити, потрібно задати їхні компоненти – проєкції (наприклад, сили) на координатні осі. Зрозуміло, що значення цих компонент залежать від вибору системи координат і певним чином змінюються у випадку зміни системи координат. В будь-якому випадку вираз (1) виконується, хоча дія є векторною, а зміна системи координат може мати узагальнений вигляд:

$$\vec{R} = \alpha_{ij} \vec{r} \quad (2)$$

або навпаки

$$\vec{r} = \beta_{ij} \vec{R} \quad (3)$$

де $\vec{r}(x, y, z)$ - радіус вектор, який описує координати початкової точки (властивість кристалу), а $\vec{R}(X, Y, Z)$ - радіус вектор в новій системі координат (відгук системи на дію). α_{ij} та β_{ij} є матрицями, що складаються з коефіцієнтів перетворення старої системи координат у нову і навпаки

відповідно:

$$\alpha_{ij} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix} \quad (4)$$

$$\beta_{ij} = \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{pmatrix} \quad (5)$$

Або, що теж саме, - це направляючі косинуси $\alpha_{ij} = \cos(\vec{R}, \vec{r})$ і навпаки $\beta_{ij} = \cos(\vec{r}, \vec{R})$.

В цих випадках ми маємо наявність 9-ти компонент (матриці), хоча для опису скаляру достатньо однієї компоненти (числа), а для опису вектору – трьох компонент. Тобто, що існує деяка математична закономірність, що об'єднує усі ці дії з різною кількістю компонент а саме: $3^0 = 1$; $3^1 = 3$; $3^2 = 9$. Продовживши цю закономірність отримаємо $3^4 = 81$ компонент, характерних для пружних констант кристалу, тощо. В загальному вигляді маємо 3^n , де $n = 1; 2; 3 \dots$ - сукупність компонент, які перетворюються за загальними правилами у разі переходу однієї системи координат до іншої.

Всі ці компоненти характеризують однаковою вимірність і застосовують у однотипних співвідношеннях, які пов'язують різні фізичні величини. Такі об'єкти називають *тензорами*, а число n - рангом тензору, який визначає загальну кількість компонент 3^n . Компоненти тензору можуть

мати різні значення у різних системах координат. Але у зв'язку з тим, що кожного разу ці компоненти у сукупності визначають одну й ту саму фізичну величину, закон перетворення компонент під час зміни системи координат не може бути довільним. Цей закон повинен випливати з природи фізичної величини, а також з властивостей простору, в якому задають систему координат. Те що система координат вибирається довільно впливає з експериментальних умов і відображає однорідність простору. Рівнозначність будь-якої орієнтації осей координат також експериментально доведено і відображає те, що простір є ізотропним.

Таким чином, тензор n -го рангу є величиною, яка визначається у Декартовій системі координат (x, y, z) сукупністю 3^n чисел або функцій

$$R_{ik...r} = \sum_{s=1}^3 \sum_{t=1}^3 \dots \sum_{w=1}^3 \alpha_{is} \alpha_{kt} \dots \alpha_{rw} r_{st...w} \quad (6)$$

де $\alpha_{is} = \cos(\vec{R}, \vec{r}_s)$ - косинус кута між i -тою віссю системи $R(X, Y, Z)$ та s -тою віссю системи $r(x, y, z)$.

Закони перетворення компонентів тензорів від 0-го до 4-го рангу включно при зміні Декартової системи координат з $r(x, y, z)$ на $R(X, Y, Z)$ наведені у таблиці 1.

Де перший нижній індекс у спрямовуючих косинусах відповідає новій осі, а додавання від 1 до 3 виконується згідно правила Ейнштейну – за індексами, що повторюються k ($n=1; 2$), m ($n=2; 3$), p, q ($n=3; 4$) та s, t ($n=4$).

Таблиця 1. Перетворення компонент тензору n -го рангу ($n = 0 \dots 4$)

Тензор і його ранг n	Кількість компонент	Закон перетворення компонент тензору n -го рангу
Скаляр, $n = 0$	$3^0 = 1$	$A = a$
Вектор, $n = 1$	$3^1 = 3$	$R'_i = \sum_k \alpha_{ik} r'_k$
Тензор другого рангу, $n = 2$	$3^2 = 9$	$R''_{ij} = \sum_{k=1}^3 \sum_{m=1}^3 \alpha_{ik} \alpha_{jm} r''_{km}$
Тензор третього рангу, $n = 3$	$3^3 = 27$	$R'''_{ijk} = \sum_{m=1}^3 \sum_{p=1}^3 \sum_{q=1}^3 \alpha_{im} \alpha_{jp} \alpha_{kq} r'''_{mpq}$
Тензор четвертого рангу, $n = 4$	$3^4 = 81$	$R''''_{ijkl} = \sum_{p=1}^3 \sum_{q=1}^3 \sum_{s=1}^3 \sum_{t=1}^3 \alpha_{ip} \alpha_{jq} \alpha_{ks} \alpha_{lt} r''''_{pqst}$

1.4. Операції над тензорами

Над тензорами можна проводити наступні операції:

1. **Операція множення на число.** Якщо компоненти тензору n -го рангу A помножити на деяке число δ , тоді отримаємо тензор n -го рангу δA .

2. **Складання по компонентам.** Якщо скласти відповідні компоненти тензорів n -го рангу A і B , тоді отримаємо результуючий тензор $C = A+B$, який є сумою вихідних тензорів і має такий же ранг n . Складання тензорів різного рангу недопустимо.

3. **Пряме множення тензорів.** Якщо кожна компонента тензору n -го рангу A помножується на всі можливі компоненти тензору m -го рангу B , тоді результуючий тензор $C=AB$ є тензором рангу $(n+m)$.

1.5. Фізичні властивості, що описують тензори

Для дослідження фізичних властивостей кристалу потрібно знати чи є ці властивості ізотропними чи анізотропними. Якщо властивість анізотропна, тоді потрібно визначити характер анізотропії і, якщо це можливо, встановити тензорне описання та ранг тензору. Крім того, потрібно встановити зв'язок цього тензору з симетрією кристалу. Симетрія кристалу щільно пов'язана з кристалографічною симетрією речовини, а саме з його точковою групою симетрії. Чим нижче симетрія кристалу, тим складнішою є анізотропія його властивостей.

Якщо у разі скалярної дії на кристал виявляються явища, які мають тензорний характер, то це означає, що ця властивість кристалу є також тензорною. Тензорні властивості виявляються також у разі векторних і тензорних дій (таблиця 2).

Для вимірювання тензорних властивостей кристалу у загальному випадку необхідно зробити стільки ж вимірів, скільки існує незалежних компонент у тензорі, якій цю властивість описує. Наприклад, для виміру векторної властивості кристалу потрібно вирізати з нього три пластинки таким чином, щоб вони були зорієнтовані по кожній з координат осей, потім провести усі три незалежних вимірювання і таким чином отримати три компоненти властивості. По цим трьом компонентам ми знаходимо саму властивість. Таким чином зрозуміло, що загальна кількість вимірів для тензору 3^n сягає n вимірів. Тому виміряти фізичні властивості анізотропного кристалу значно важче ніж ізотропної речовини. Для визначення властивостей тензору вищого рангу ця задача була б надто важкою, але у кристалі є симетрія. Завдяки цій симетрії багато компонент тензорів або дорівнюють одна одній, або нулю. Крім того, можна досягти спрощень завдяки законам термодинаміки, а також за рахунок симетрії самих тензорів.

Тому знання кристалічної структури речовини її симетрії є важливими для визначення фізичних властивостей і дозволяє значно спростити експериментальні вимірювання цих властивостей.

Таблиця 2. Тензори, що описують фізичні властивості кристалу

Тензор	Взаємодія	Фізичні властивості, які тензор описує
Тензор нульового рангу, $n = 0$	Скаляр	Густина Теплоємність Стисливість
Тензор першого рангу, $n = 1$	Вектор	Піроелектричний ефект, Теплота поляризації, Електрокалоричний коефіцієнт, Електрична поляризація внаслідок електростатичного стискання
Тензор другого рангу, $n = 2$	Вектор \times Вектор	Діелектрична проникність і непроникність, Діелектрична і магнітна сприйнятливості, Магнітна проникність, Питома електропровідність, Питомий опір, Коефіцієнт теплопровідності тепловий опір, Термоелектричні коефіцієнти
	Скаляр \times Тензор другого рангу	Деформація після гідростатичного стиснення, Теплове розширення Термічне напруження Термоелектричні коефіцієнти Пельть'є
Тензор третього рангу, $n = 3$	Вектор \times Тензор другого рангу	Модулі прямого і зворотного п'єзоелектричного ефекту, Коефіцієнт лінійного електрооптичного ефекту, Коефіцієнт Холла
Тензор четвертого рангу, $n = 4$	Тензор другого рангу \times Тензор другого рангу	Коефіцієнт магнітострикції П'єзооптичний коефіцієнт П'єзорезистивний коефіцієнт Коефіцієнт пружності Електрооптичний квадратичний ефект Електрострикція

Тема 2. Механічні властивості кристалів

Механічні властивості кристалів визначаються їх відгуком на прикладене до них механічне навантаження (дію). Тобто маємо прояв описаний в (1) з урахуванням механічної складової. Використовують три базові характеристики для опису механічних властивостей твердого тіла: пружність, пластичність та міцність. Експериментальна залежність напруження σ (натягу T) від деформації ε (відносного подовження) відображає ділянки, на яких зафіксовано прояв цих трьох механічних характеристик.

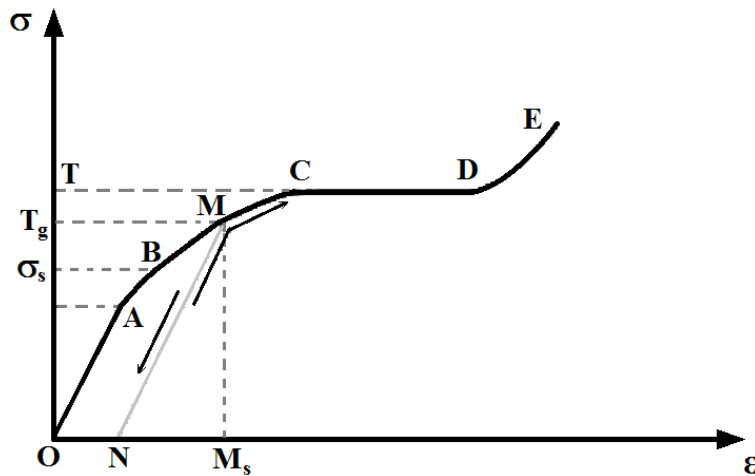


Рис. 1. Залежність деформації від напруження кристалу.

Пружність – характеризує можливість кристалу відновлювати свою попередню форму після закінчення дії деформаційної сили. Ця властивість має місце на початковій стадії деформування, яку називається пружним (тобто оберненим). Пружні властивості кристалів відображаються на ділянці OA (рис. 1) та їх

характеристики пов'язані законом Гука. Ділянка AB також має відношення до пружних деформацій, але на ній закон Гука вже не діє, а точка B відповідає межі пружності.

Пластичність – це характеристика, яка вказує наскільки швидко кристал змінює свою форму під дією тривалого навантаження. Вона характеризує поведінку твердих тіл на другій стадії деформування, яке називають пластичним. Прояв цієї характеристики спостерігається на ділянці BC де залежність $\sigma(\epsilon)$ є лінійною і незворотною. У цьому інтервалі спостерігається зміцнення матеріалу. Якщо зупинити деформацію у точці M, тоді загальна деформація має частку зворотної пружної, але вся ділянка ON - відповідає пластичній (залишковій) деформації. Величина пластичної деформації є незмінною при знятті навантаження. Але вона зростає після неперервного навантаження OBC і при повторному навантаженні після досягнення значення σ , з якого було здійснено розвантаження. Існуюча горизонтальна ділянка CD називається ділянкою плинності, а точка C - межею плинності, де спостерігається зростання деформації, коли напруга є незмінною.

Міцність – це опір руйнуванню. Це кінцева стадія деформації. Точка E відповідає максимальному напруженню до руйнування матеріалу.

З точки зору будови кристалу пружні властивості залежать від поведінки складових частинок кристалу (атомів, іонів, молекул). Пластичні властивості визначаються поведінкою ланцюгу таких частинок чи дислокацій. Міцність визначається властивістю поверхні, яка складається з цих частинок. Тому вивчення впливу симетрії кристалу в першу чергу на його пружні характеристики має велике практичне значення.

2.1. Пружні властивості кристалів

У теорії пружності малі деформації кристалу можна записати за допомогою закону Гука, який для ізотропного середовища має вигляд:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (7)$$

де σ - напруження, E - модуль Юнга, ε - деформація.

Але у загальному випадку, коли середовище є анізотропним, що характерно для кристалів, напруження і деформація є тензорами другого рангу, які у трьохвимірному просторі мають 9 компонент кожний. Тому тензор пружних сталих, який їх пов'язує, є тензором четвертого рангу і містить 81 коефіцієнт:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (8)$$

Де набір C_{ijkl} називають тензором коефіцієнтів пружності, або коефіцієнтів жорсткості і він має вигляд:

	ε_{11}	ε_{22}	ε_{33}	ε_{23}	ε_{32}	ε_{31}	ε_{13}	ε_{12}	ε_{21}
σ_{11}	C_{1111}	C_{1122}	C_{1133}	C_{1123}	C_{1132}	C_{1131}	C_{1113}	C_{1112}	C_{1121}
σ_{22}	C_{2211}	C_{2222}	C_{2233}	C_{2223}	C_{2232}	C_{2231}	C_{2213}	C_{2212}	C_{2221}
σ_{33}	C_{3311}	C_{3322}	C_{3333}	C_{3323}	C_{3332}	C_{3331}	C_{3313}	C_{3312}	C_{3321}
σ_{23}	C_{2311}	C_{2322}	C_{2333}	C_{2323}	C_{2332}	C_{2331}	C_{2313}	C_{2312}	C_{2321}
σ_{32}	C_{3211}	C_{3222}	C_{3233}	C_{3223}	C_{3232}	C_{3231}	C_{3213}	C_{3212}	C_{3221}
σ_{31}	C_{3111}	C_{3122}	C_{3133}	C_{3123}	C_{3132}	C_{3131}	C_{3113}	C_{3112}	C_{3121}
σ_{13}	C_{1311}	C_{1322}	C_{1333}	C_{1323}	C_{1332}	C_{1331}	C_{1313}	C_{1312}	C_{1321}
σ_{12}	C_{1211}	C_{1222}	C_{1233}	C_{1223}	C_{1232}	C_{1231}	C_{1213}	C_{1212}	C_{1221}
σ_{21}	C_{2111}	C_{2122}	C_{2133}	C_{2123}	C_{2132}	C_{2131}	C_{2113}	C_{2112}	C_{2121}

Розмірність цих коефіцієнтів - $\left[\frac{\text{кгс}}{\text{см}^2} \right]$, $\left[\frac{\text{дин}}{\text{см}^2} \right]$ або $\left[\frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \right]$.

В зв'язку з тим, що тензори другого рангу σ_{ij} та ε_{kl} є діагонально симетричними, тобто: $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk}$, тоді кількість компонент цих тензорів скорочується до 6 (рис. 2).

Крім того, буде симетричним і тензор 4-го рангу:

$$C_{ijkl} = C_{jikl} \quad \text{і} \quad C_{ijkl} = C_{ijlk} \quad (9)$$

Замінімо на більш зручні у використанні двох індексів позначення для констант пружності, що є тензором четвертого рангу з урахуванням (9) таким чином, щоб виконувалося: $C_{11}=C_{1111}$, $C_{12}=C_{1122}$, $C_{13}=C_{1133}$, $C_{14}=C_{1123}=C_{1132}$, $C_{15}=C_{1131}=C_{1113}$, $C_{16}=C_{1112}=C_{1121}$, $C_{21}=C_{2211}$, $C_{31}=C_{3311}$, $C_{41}=C_{2311}=C_{3211}$, $C_{51}=C_{3111}=C_{1311}$, $C_{61}=C_{2111}=C_{1211}$, ... $C_{33}=C_{3333}$, ... $C_{42}=C_{2322}$, $C_{44}=C_{2323}$, ... Тоді вигляд виразу залежності двох тензорів 2-го рангу спрощується:

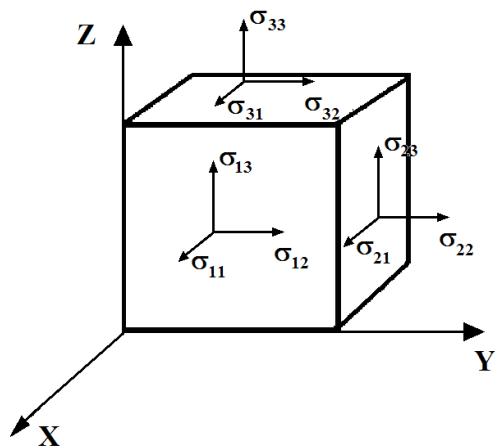


Рис. 2. Діагональна симетрія тензорів напруження.

	ε_{11}	ε_{22}	ε_{33}	$2\varepsilon_{23}$	$2\varepsilon_{31}$	$2\varepsilon_{12}$
σ_{11}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	C_{16}
σ_{22}	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}
σ_{33}	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}	C_{36}
σ_{23}	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}	C_{46}
σ_{31}	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}	C_{55}	C_{56}
σ_{12}	C_{61}	C_{62}	C_{63}	C_{64}	C_{65}	C_{66}

Враховуючи цю симетричність закон Гука прийме вигляд:

$$\sigma_m = C_{mn} \cdot \varepsilon_n \quad (10)$$

Виходячи з I принципу термодинаміки, коли сили деформації є консервативними, тобто немає розсіювання енергії ($dQ = 0$) і процес деформації є оберненим та ізотермічним тоді:

$$dU = TdS - dA \quad (11)$$

де dU - зміна внутрішньої енергії, dS - зміна ентропії, T - абсолютна температура, dA - виконана робота. Зміну вільної енергії dF запишемо:

$$dF = dU - Tds - SdT = -SdT - dA \quad (12)$$

Робота, яка виконується під час деформації кристалу ε_n під дією механічної напруги σ_m має вигляд:

$$dA = -\sigma_m d\varepsilon_n \quad (13)$$

Підставимо вираз (13) до (12) отримаємо:

$$dF = -SdT + \sigma_m d\varepsilon_n \quad (14)$$

Враховуючи, що процес є зворотним і ізотермічним, тоді $dT = 0$ і вираз (14)

спрощується:

$$\sigma_m = \frac{dF}{d\varepsilon_n} \quad (15)$$

Таким чином, для зворотних ізотермічних процесів компоненти тензору напруг є похідними від вільної енергії по компонентам тензору деформації. Звідси згідно закону Гука: $C_{mn} = \frac{\partial \sigma_m}{\partial \varepsilon_n}$,

а також

$$C_{nm} = \frac{\partial \sigma_n}{\partial \varepsilon_m} \quad (16)$$

Враховуючи (15) з (16) отримаємо:

$$\frac{\partial \sigma_m}{\partial \varepsilon_n} = \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_m \partial \varepsilon_n} = C_{mn} \quad (17)$$

У зв'язку з тим, що F є функцією стану тіла, яке визначається тільки компонентами деформації, тоді результат диференціювання не повинен залежати від порядку диференціювання, тобто

$$C_{mn} = \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_m \partial \varepsilon_n} = \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_n \partial \varepsilon_m} = C_{nm} \quad (18)$$

Тобто, виходячи з (18) коефіцієнти C_{ijkl} є симетричними відносно перестановки пар індексів $C_{ijkl} = C_{klij}$, що призведе до зменшення загальної кількості констант з 36 до 21:

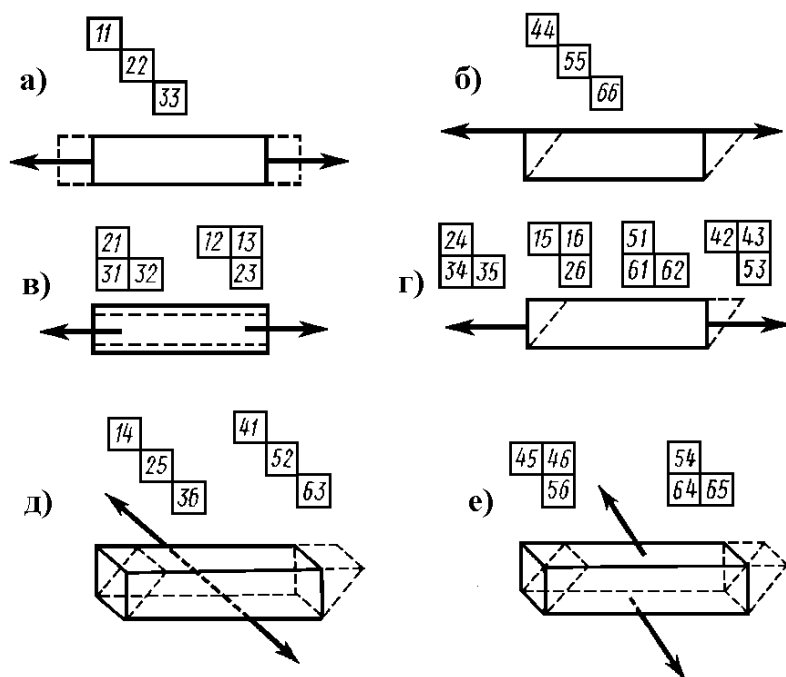
	ϵ_{11}	ϵ_{22}	ϵ_{33}	$2\epsilon_{23}$	$2\epsilon_{31}$	$2\epsilon_{12}$
σ_{11}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	C_{16}
σ_{22}	C_{12}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}
σ_{33}	C_{13}	C_{23}	C_{33}	C_{34}	C_{35}	C_{36}
σ_{23}	C_{14}	C_{24}	C_{34}	C_{44}	C_{45}	C_{46}
σ_{31}	C_{15}	C_{25}	C_{35}	C_{45}	C_{55}	C_{56}
σ_{12}	C_{16}	C_{26}	C_{36}	C_{46}	C_{56}	C_{66}

Аналогічні перетворення мають місце і до оберненого до (8) рівняння:

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl} \cdot \sigma_{kl} \quad (19)$$

Де S – є тензором коефіцієнтів модулів пружності (тензор пружних констант), який має розмірність $\left[\frac{\text{см}^2}{\text{кгс}} \right]$, $\left[\frac{\text{см}^2}{\text{дин}} \right]$ або $\left[\frac{\text{м}^2}{\text{Н}} \right]$. Тензор S_{ijkl} – є також тензором 4-го рангу з подібними до C_{ijkl} симетричними властивостями. А перехід до двох індексового позначення цих коефіцієнтів C_{mn} і S_{mn} вказує, що вони не є тензорами, тому що їх компоненти не перетворюються як тензори і потрібно переходити до чотирьох індексових компонент, щоб вони перетворювались як компоненти тензору. Вирази (8) і (19) називають узагальненим законом Гука для анізотропного середовища.

Тензор пружних констант S_{mn} характеризує зв'язок між визначеними компонентами напруження і деформації: S_{11} , S_{22} і S_{33} пов'язують нормальні напруження з паралельними до них деформаціями поздовжнього видовження (розтягування чи стягування) (рис. 3 а). Ці коефіцієнти завжди більше нуля. Інші компоненти S_{12} , S_{13} , S_{23} , S_{21} , S_{31} , S_{32} характеризують зв'язок між нормальною напругою і деформацією поперечного стиснення (або розтягнення) (рис. 3 в).



Ці компоненти за звичай є меншими ніж нуль. Компоненти S_{44} , S_{55} , S_{66} пов'язують ковзні напруги зсуву із деформацією зсуву, яка паралельна прикладеній напрузі (рис. 3 б).

Компоненти S_{24} , S_{34} , S_{35} , S_{15} , S_{16} , S_{26} , S_{51} , S_{61} , S_{62} , S_{42} , S_{43} , S_{53} – пов'язують нормальну напругу з деформацією зсуву у площині, яка паралельна напрузі, або

Рис. 3. Фізичний зміст компонентів тензору пружних констант.

навпаки, деформацію розтягнення-стягування з паралельним їй дотичній напрузі (рис. 3 г).

Компоненти S_{14} , S_{25} , S_{36} , S_{41} , S_{52} , S_{63} зв'язують нормальні напруги з деформацією зсуву, яка паралельна напрузі або навпаки, зсувні напруги з деформацією стягування-розтягування, які паралельні осі зсуву (рис. 3 д). І нарешті компоненти S_{45} , S_{46} , S_{56} , S_{54} , S_{64} , S_{65} пов'язують напруги зсуву з деформацією зсуву у перпендикулярному напрямку (рис. 3 е).

Для вивчення пружних властивостей кристалу задають діюче на кристал напруження і знаходять результуючу деформацію, а потім, здійснюють симетричне перетворення, яке характерне для цього кристалу. При цьому потрібно враховувати, що будь-які симетричні перетворення не приведуть до зміни властивостей кристалу. Тобто, після перетворення, заданому напруженню відповідає така ж деформація. А це означає, що коефіцієнт, який характеризує зв'язок ϵ і σ не повинен змінюватись.

Якщо, наприклад, у кристалі існує вісь 2-го порядку, яка паралельна осі Z , тоді перетворення осі тензору $S_{ijkl} = S_{mnn}$ (для C_{ijkl} міркування подібні) здійснюється шляхом повертанням навколо цієї осі, тоді:

$X \rightarrow -X'$, а індекс 1 перетворюється у -1 ;

$Y \rightarrow -Y'$, а індекс 2 перетворюється у -2 ;

$Z \rightarrow Z'$, а індекс 3 залишається без змін.

Згідно встановлених закономірностей, відповідно змінюються індекси:

$11 \rightarrow 11$; $22 \rightarrow 22$; $33 \rightarrow 33$; $12 \rightarrow 12$; $13 \rightarrow -13$; $23 \rightarrow -23$.

Нехай перпендикулярно прикладене до кристалу напруження σ_{33} викликає поперечне стиснення ϵ_{23} . Зв'язок між цими тензорами забезпечується коефіцієнтом S_{2333} (або в зворотному випадку C_{2333}). Якщо повернути кристал на 180° навколо осі 2, яка паралельна Z , і знову прикласти напруження σ_{33} , то деформація повинна змінити знак - $\epsilon_{23} \rightarrow -\epsilon_{23}$. А це неможливо, тому що симетричні перетворення не повинні змінювати властивості кристалу, хіба що S_{2333} (а також S_{3323}) дорівнюють нулю. Тобто такої деформації не існує. Виконуючи подібні послідовні операції з компонентами тензорів можна встановити, що з 21 компоненти залишається тільки 13, а інші перетворюються на нуль для кристалу з віссю 2-го порядку, яка паралельна Z .

Треба зауважити, що не існує операцій симетрії, які б обертали на нуль усі компоненти тензору пружності S_{ijkl} або C_{ijkl} , тому що ϵ_{ij} і σ_{kl} - є центросиметричними.

Пружність, це властивість кристалу, яка притаманна усім 32 класам симетрії. 21 незалежна константа у тензорі пружності існує лише у класі 1 триклинної сингонії, а для всіх інших частина компонент перетворюється в нуль. Кількість незалежних змінних у матриці тензору пружних констант зменшується зі збільшенням симетрії кристалу. За симетрією пружних властивостей кристали поділяються на 10 класів (Таблиця 3).

Таблиця 3. Симетрія тензорів модулів пружності кристалів.

Симетрія тензору	Підлеглі групи	ϵ_{ij}	σ_{11}	σ_{22}	σ_{33}	σ_{23}	σ_{31}	σ_{13}
$\bar{1}$ (21 константа)	1	ϵ_{11} ϵ_{22} ϵ_{33} $2\epsilon_{23}$ $2\epsilon_{31}$ $2\epsilon_{12}$	S_{11} S_{12} S_{13} S_{14} S_{15} S_{16}	S_{12} S_{22} S_{23} S_{24} S_{25} S_{26}	S_{13} S_{23} S_{33} S_{34} S_{35} S_{36}	S_{14} S_{24} S_{34} S_{44} S_{45} S_{46}	S_{15} S_{25} S_{35} S_{45} S_{55} S_{56}	S_{16} S_{26} S_{36} S_{46} S_{56} S_{66}
$\frac{2}{m}$ (13 констант)	2 m	ϵ_{11} ϵ_{22} ϵ_{33} $2\epsilon_{23}$ $2\epsilon_{31}$ $2\epsilon_{12}$	S_{11} S_{12} S_{13} 0 0 S_{16}	S_{12} S_{22} S_{23} 0 0 S_{26}	S_{13} S_{23} S_{33} 0 0 S_{36}	0 0 0 S_{44} S_{45} 0	0 0 0 S_{45} S_{55} 0	S_{16} S_{26} S_{36} 0 0 S_{66}
mmm (9 констант)	222 $mm2$	ϵ_{11} ϵ_{22} ϵ_{33} $2\epsilon_{23}$ $2\epsilon_{31}$ $2\epsilon_{12}$	S_{11} S_{12} S_{13} 0 0 0	S_{12} S_{22} S_{23} 0 0 0	S_{13} S_{23} S_{33} 0 0 0	0 0 0 S_{44} 0 0	0 0 0 0 S_{55} 0	0 0 0 0 0 S_{66}
$\bar{3}$ (7 констант)	3	ϵ_{11} ϵ_{22} ϵ_{33} $2\epsilon_{23}$ $2\epsilon_{31}$ $2\epsilon_{12}$	S_{11} S_{12} S_{13} S_{14} $-S_{25}$ 0	S_{12} S_{11} S_{13} $-S_{14}$ S_{25} 0	S_{13} S_{13} S_{33} 0 0 0	S_{14} $-S_{14}$ 0 S_{44} 0 $2S_{25}$	$-S_{25}$ S_{25} 0 0 S_{44} $2S_{14}$	0 0 0 $2S_{25}$ $2S_{14}$ $2(S_{11}-S_{12})$
$\frac{4}{m}$ (7 констант)	4 $\bar{4}$	ϵ_{11} ϵ_{22} ϵ_{33} $2\epsilon_{23}$ $2\epsilon_{31}$ $2\epsilon_{12}$	S_{11} S_{12} S_{13} 0 0 S_{16}	S_{12} S_{11} S_{13} 0 0 $-S_{16}$	S_{13} S_{13} S_{33} 0 0 0	0 0 0 S_{44} 0 0	0 0 0 S_{44} 0 0	S_{16} $-S_{16}$ 0 0 0 S_{66}
$3m$ (6 констант)	32 $3m$	ϵ_{11} ϵ_{22} ϵ_{33} $2\epsilon_{23}$ $2\epsilon_{31}$ $2\epsilon_{12}$	S_{11} S_{12} S_{13} S_{14} 0 0	S_{12} S_{11} S_{13} $-S_{14}$ 0 0	S_{13} S_{13} S_{33} 0 0 0	0 0 0 S_{44} 0 0	0 0 0 0 S_{44} $2S_{14}$	0 0 0 0 S_{14} $2(S_{11}-S_{12})$
$\frac{4}{m}mm$ (6 констант)	422 $4mm$ $\bar{4}2m$	ϵ_{11} ϵ_{22} ϵ_{33} $2\epsilon_{23}$ $2\epsilon_{31}$ $2\epsilon_{12}$	S_{11} S_{12} S_{13} 0 0 0	S_{12} S_{11} S_{13} 0 0 0	S_{13} S_{13} S_{33} 0 0 0	0 0 0 S_{44} 0 0	0 0 0 0 S_{44} 0	0 0 0 0 0 S_{66}

$\frac{\infty}{m} mm$ (5 констант)	$\frac{\infty}{m}, \infty mm,$ $\infty 22, \infty,$ $\frac{6}{m} mm, \frac{6}{m},$ $6mm, 622, 6,$ $\bar{6}m2, \bar{6}$	ϵ_{11} ϵ_{22} ϵ_{33} $2\epsilon_{23}$ $2\epsilon_{31}$ $2\epsilon_{12}$	$S_{11} S_{12} S_{13} 0 0 0$ $S_{12} S_{11} S_{13} 0 0 0$ $S_{13} S_{13} S_{33} 0 0 0$ $0 0 0 S_{44} 0 0$ $0 0 0 0 S_{44} 0$ $0 0 0 0 0 2(S_{11}-S_{12})$
$m \bar{3} m$ (3 константи)	$m \bar{3}$ $\bar{4}3m$ 432 23	ϵ_{11} ϵ_{22} ϵ_{33} $2\epsilon_{23}$ $2\epsilon_{31}$ $2\epsilon_{12}$	$S_{11} S_{12} S_{12} 0 0 0$ $S_{12} S_{11} S_{12} 0 0 0$ $S_{12} S_{12} S_{11} 0 0 0$ $0 0 0 S_{44} 0 0$ $0 0 0 0 S_{44} 0$ $0 0 0 0 0 S_{44}$
$\frac{\infty}{m} \infty$ (2 константи)	$\frac{\infty}{\infty}$	ϵ_{11} ϵ_{22} ϵ_{33} $2\epsilon_{23}$ $2\epsilon_{31}$ $2\epsilon_{12}$	$S_{11} S_{12} S_{12} 0 0 0$ $S_{12} S_{11} S_{12} 0 0 0$ $S_{12} S_{12} S_{11} 0 0 0$ $0 0 0 2(S_{11}-S_{12}) 0 0$ $0 0 0 0 2(S_{11}-S_{12}) 0$ $0 0 0 0 0 2(S_{11}-S_{12})$

2.1.1. Співвідношення констант C і S

Для *ізотропних кристалів* константи C і S є оберненими величинами: $C = \frac{1}{S}$, але у випадку анізотропних кристалів оберненими один одному є вже тензори C_{ijkl} і S_{ijkl} , а не окремі їх відповідні компоненти. Для знаходження обернених величин потрібно застосовувати правила перетворення тензорів.

Для *кубічних сингоній* зв'язок цих тензорів буде мати такий вигляд:

$$C_{11} = \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} - S_{12}) \cdot (S_{11} - 2S_{12})}, C_{12} = -\frac{S_{12}}{(S_{11} - S_{12}) \cdot (S_{11} + 2S_{12})}, C_{44} = \frac{1}{S_{44}} \quad (20)$$

і навпаки. Для інших сингоній формули перетворення є більш складними.

Для кубічних сингоній для зручності використовують позначення:

1) $K = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$ - мірою опору деформації, яка викликана гідростатичним тиском (об'ємна пружність, або опір стисканню);

2) $C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$ - міра опору деформації, яка викликана напруженням, що прикладене до площини $\{110\}$ у напрямку $\langle 110 \rangle$ (для об'ємноцентрованої кубічної ґратки (ОЦК) ця величина дорівнює нулю);

3) $C = C_{44}$ - міра опору деформації, яка викликана напруженням, що прикладене у площині $\{100\}$ у напрямку $\langle 010 \rangle$.

4) Відношення $A = \frac{C}{C'}$ називають **фактором анізотронії**. Якщо тіло ізотропне, тоді $C_{44} = \frac{(C_{11} - C_{12})}{2}$, тобто $A = 1$.

Якщо розглядати ізотропне середовище, тоді згідно таблиці 3, пружні властивості можна описати за допомогою лише двох констант: C_{11} та C_{12} , або S_{11} і S_{12} . Третя константа у випадку ізотропного середовища $C_{44} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ і, відповідно $S_{44} = \frac{1}{2}(S_{11} - S_{12})$. Відмінність від нуля 9 констант у верхній частині матриці вказує на те, що розтягування ізотропного тіла вздовж однієї з осей кристалографічної системи координат призводить до поперечного стиснення по двом іншим осям. В цьому випадку коефіцієнт C_{12} , який визначає пружність ізотропного тіла по всім осям, є однаковим.

Виходячи з цього, можна визначити для ізотропного середовища співвідношення для модуля Юнга (E), модуля зсуву (G) і коефіцієнта Пуассона (ν):

$$S_{11} = \frac{1}{E}, \quad \frac{1}{S_{44}} = G, \quad -\frac{S_{12}}{S_{11}} = \nu \quad (21)$$

Крім того енергія пружної деформації на одиницю об'єму кристалу має вигляд:

$$E = \frac{1}{2} C_{mn} \varepsilon_m \varepsilon_n \quad (22)$$

Для недеформованого кристалу, який знаходиться у стані стійкої рівноваги $E = 0$, тоді за будь яких дійсних значень ε у деформованому кристалі E завжди повинно бути суттєво позитивним. В іншому випадку кристал буде термодинамічно нестійким. Ця умова накладає додаткові обмеження для компонент C_{mn} і S_{mn} :

1) усі діагональні компоненти матриці C_{mn} (або S_{mn}) повинні бути завжди позитивними;

2) у випадку **тригональної сингонії**

$$C_{11} > |C_{12}|, \quad (C_{11} + C_{12}) \cdot C_{33} > 2C_{13}^2, \quad (C_{11} - C_{12}) \cdot C_{44} > 2C_{14}^2;$$

3) у випадку **гексагональної сингонії**

$$C_{11} > |C_{12}|, \quad (C_{11} + C_{12}) \cdot C_{33} > 2C_{13}^2, \quad C_{44} > 0;$$

4) у випадку **тетрагональної сингонії**, крім умов для гексагональної, додається умова, що: $C_{66} > 0$;

5) у випадку **кубічної сингонії**

$$C_{11} > |C_{12}|, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0;$$

6) для **ізотропних кристалів**

$$C_{11} > |C_{12}|, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0.$$

Додаткові співвідношення між пружними коефіцієнтами можна отримати виходячи з теорії ґраток Борна для кристалів, в яких сили взаємодії між частинками є центральними, а самі частинки можна вважати сферично симетричними і розташованими у центрах симетрії структури. Тоді виконуються *співвідношення Коші*:

$$C_{44} = C_{23}, \quad C_{55} = C_{31}, \quad C_{66} = C_{12}, \quad C_{56} = C_{14}, \quad C_{64} = C_{25}, \quad C_{45} = C_{36} \quad (23)$$

Для кубічних кристалів 6 співвідношень Коші зводяться до одного:

$$C_{44} = C_{12}$$

Співвідношення Коші добре задовольняються для багатьох іонних кристалів. Збіг є найкращим, коли частка металевого чи ковалентного зв'язку є мінімальною. Тому виконання умов Коші є мірою того, наскільки сили зв'язку в структурі є центросиметричними.

2.1.2. Розповсюдження пружних хвиль у кристалах

Розповсюдження пружних хвиль у кристалі відрізняється від розповсюдження цих хвиль у ізотропному середовищі. Плоска пружна хвиля описується полем вектору зміщення:

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = A \vec{p} \cdot \exp\left(i \vec{k} \cdot \vec{r} - i \omega t\right) \quad (24)$$

де A - амплітуда хвилі, \vec{p} - вектор поляризації (одичний вектор, який співпадає з вектором зміщення), $\vec{k} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \cdot \vec{m}$ - хвильовий вектор, $\omega = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \cdot v$ - циклічна частота, v - фазова швидкість, \vec{m} - одичний вектор хвильової нормалі.

Дійсні зміщення дорівнюють дійсній частині виразу (120), який зручно записати у вигляді:

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = A \cdot \vec{p} \cdot \exp\left[\left(\frac{2\pi i}{\lambda}\right) \cdot (\vec{m} \cdot \vec{r} - vt)\right] \quad (25)$$

Загальне рівняння руху пружного середовища можна отримати шляхом порівняння сили внутрішніх напружень $\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial r_j}$ із добутком прискорення на

густину:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial r_j} \quad (26)$$

У зв'язку з тим, що хвиля пружна, тоді використовуємо (8) і враховуючи,

що:

$$\varepsilon_{kl} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_k}{\partial r_l} + \frac{\partial u_l}{\partial r_k} \right) \quad (27)$$

отримаємо:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = C_{ijkl} \frac{\partial \varepsilon_{kl}}{\partial r_j} = \frac{1}{2} C_{ijkl} \frac{\partial}{\partial r_j} \left(\frac{\partial u_k}{\partial r_l} + \frac{\partial u_l}{\partial r_k} \right) = \frac{1}{2} C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial r_j \partial r_l} + \frac{1}{2} C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_l}{\partial r_j \partial r_k} \quad (28)$$

Тензор C_{ijkl} є симетричним відносно індексів k і l , то змінюючи індекс підсумування з l на k , або навпаки, стає зрозумілим рівність першого і другого члену у виразі (28), тобто:

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}_i}{\partial t^2} = C_{ijkl} \frac{\partial^2 \mathbf{u}_l}{\partial r_j \partial r_k} \quad (29)$$

Отриманий вираз описує закон розповсюдження пружних хвиль у кристалі. Якщо хвилі плоскі і монохроматичні, тоді підставивши (24) отримаємо:

$$\rho \cdot \omega^2 \mathbf{u}_i = C_{ijkl} k_j k_k \mathbf{u}_l \quad (30)$$

де k_j і k_k - складові хвильового вектору вздовж r_j і r_k відповідно. Зробивши

заміну $\mathbf{u}_i = \delta_{il} \mathbf{u}_l$ за допомогою індексів Кронекера: $\delta_{il} = \begin{cases} 1, & i = l \\ 0, & i \neq l \end{cases}$ (31)

маємо систему трьох однорідних рівнянь першого ступеню відносно \mathbf{u}_1 , \mathbf{u}_2 і \mathbf{u}_3 :

$$(\rho \omega^2 \delta_{il} - C_{ijkl} k_j k_k) \cdot \mathbf{u}_l = 0 \quad (32)$$

Така система має розв'язок, який відрізняється від нуля, якщо детермінант дорівнює нулю:

$$|C_{ijkl} k_j k_k - \rho \omega^2 \delta_{il}| = 0 \quad (33)$$

Рівняння (33) є рівнянням третього ступеню відносно ω^2 і має три різних корені у вигляді функції хвильового вектору \vec{k} . Цю залежність визначають як **закон дисперсії хвиль**. Загальний вигляд трьох коренів $\omega^2 = \omega_j^2(\vec{k})$ - це три гілки закону дисперсії. Підставляючи по черзі кожних з цих коренів в рівняння (32) і розв'язуючи їх, ми знайдемо напрямок вектору зсуву \vec{u} в цих хвилях (напрямок їх поляризації). Напрямок поляризації трьох хвиль з одним й тим самим хвильовим вектором \vec{k} є взаємно перпендикулярними. Це пов'язано з симетрією тензору другого рангу $C_{ijkl} k_j k_k$ і рівняння (32) визначає головні напрямки цього тензору, які є взаємно перпендикулярні.

Розв'язок рівняння (33) залежить від симетрії кристалу (симетрії тензору 2-го рангу).

1. Наприклад, для кристалів **кубічної сингонії** у площині (001) (площа грані куба) компоненти $C_{1111} = C_{3333} = C_1$, $C_{1122} = C_{1133} = C_2$ і $C_{1212} = C_{1313} = C_3$ є відмінними від нуля. Якщо вибрати площину X, Y як (001), а θ - кут між \vec{k} і віссю x. Тоді розв'язок рівняння (32) дає три вітки закону дисперсії:

$$\rho \omega_{1,2}^2 = \frac{1}{2} k^2 \left\{ C_1 + C_3 \pm \left[(C_1 - C_3)^2 - 4(C_1 + C_2)(C_1 - C_2 - 2C_3) \sin^2 \theta \cos^2 \theta \right]^{\frac{1}{2}} \right\},$$

$$\rho \omega_3^2 = C_3 k^2 \quad (34)$$

Тобто хвилі з двох перших розв'язань рівняння (33) поляризовані у площині X, Y, а у випадку третього – хвиля поперечна і поляризована вздовж осі z.

Групову швидкість хвилі можна знайти з виразу: $\vec{U} = \frac{\partial \omega}{\partial \vec{k}}$ (35)

У випадку коли $\theta = 0$ (\vec{k} спрямований вздовж осі x) маємо:

$$\rho\omega_1^2 = C_1 k^2 \quad \text{і} \quad \rho\omega_2^2 = C_2 k^2 \quad (36)$$

А якщо $\theta = \frac{\pi}{4}$ (\vec{k} спрямований вздовж діагоналі грані куба), тоді:

$$\rho\omega_1^2 = \frac{1}{4}(C_1 + C_2 + 2C_3)k^2 \quad \text{і} \quad \rho\omega_2^2 = \frac{1}{2}(C_1 - C_2)k^2 \quad (37)$$

тобто хвиля 1 є повздовжньою, а хвиля 2 – поперечна.

Якщо вибрати в кубічному кристалі напрямок $[111]$ (напрямок діагоналі кубу), тоді хвильовий вектор має компоненти $k_x = k_y = k_z = \frac{k}{\sqrt{3}}$.

Розв'язок дисперсійного рівняння тоді буде мати вигляд:

$$\rho\omega_1^2 = \frac{1}{3}k^2(C_1 + 2C_2 + 4C_3) \quad \text{і} \quad \rho\omega_{2,3}^2 = \frac{1}{3}k^2(C_1 - C_2 + C_3) \quad (38)$$

де хвиля 1 є повздовжньою, а 2 і 3 – поперечними.

2. Для кристалів **гексагональної сингонії** маємо п'ять незалежних компонентів тензору: $C_{1111} = C_{2222} = a$, $C_{1212} = b$, $C_{1122} = a - 2b$, $C_{1133} = C_{2233} = c$, $C_{1313} = C_{2323} = d$ і $C_{3333} = f$. Вісь z спрямована вздовж осі 6-го порядку. Якщо

вибрати площину XY таким чином, щоб \vec{k} лежав на ній, тоді $k_x = k \sin \theta$,

$k_y = 0$, $k_z = k \cos \theta$, де θ є кутом між \vec{k} і z. Тоді замінивши позначення

констант в (33) знайдемо розв'язок: $\rho\omega_1^2 = k^2(b \sin^2 \theta + d \cos^2 \theta)$ (40)

$$\rho\omega_{2,3}^2 = \frac{1}{2} \left\{ a \sin^2 \theta + f \cos^2 \theta + d \pm \left[((a-d) \sin^2 \theta + (d-f) \cos^2 \theta)^2 + 4(c+d)^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta \right]^{1/2} \right\}$$

Якщо $\theta = 0$, тоді $\rho\omega_{1,2}^2 = k^2 d$, $\rho\omega_3^2 = k^2 f$, тобто хвилі 1 і 2 є поперечними, а хвиля 3 – повздовжня.

2.2. Пластична деформація кристалів

2.2.1. Ковзання

Пластична деформація (на відміну від пружної (рис. 4 а) кристалу може відбуватися шляхом ковзання або двійникуванням.

Ковзання – це деформація, у результаті дії якої, тонкі шари кристалу зсуваються один відносно одного (рис. 4 б).

Механічне двійникуванням – це деформація, у разі дії якої, дві частинки кристалу розташовуються у дзеркально симетричному положенні або стають повернутими відносно осі другого порядку (рис. 4 в).

Особливістю пластичної деформації кристалу є анізотропія. Кристал деформується не у напрямку діючої сили, а лише в певних кристалографічних напрямках, які залежать від його структури.

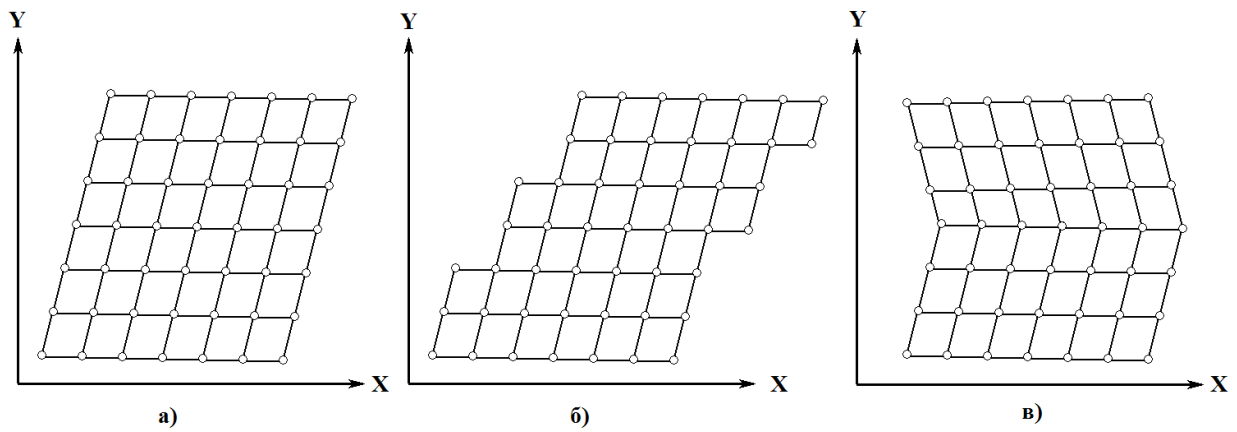


Рис. 4. Схема пластично деформованого кристалу.

З точки зору симетричних операцій ковзання є трансляцією однієї частини кристалу відносно іншої без зміни об'єму (рис. 5).

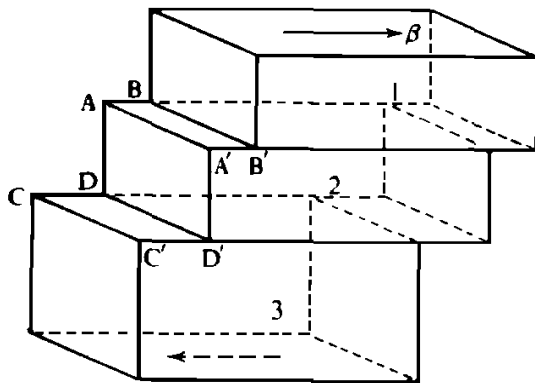


Рис. 5. Деформація ковзанням.

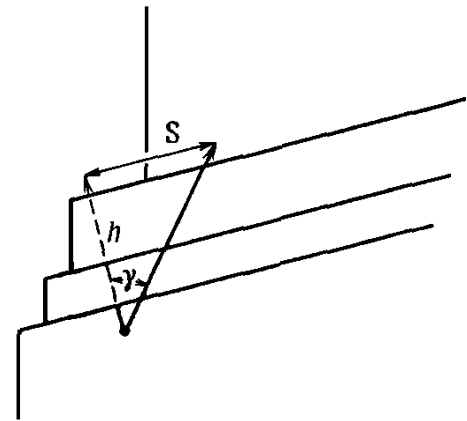


Рис. 6. Схема визначення параметрів ковзання.

Хоча ковзання у напрямку β і призвело до зсуву шарів кристалу, але об'єм не змінився (рис. 6). Треба зауважити, що пружна складова деформації не відображена, бо не несе ніякої інформації про остаточну деформацію. Мірою величини ковзання (зсуву) у кристалі є макроскопічна величина, яка є усередненою по об'єму кристалу, який містить сходинки ковзання. Якщо через s позначити відносний зсув у напрямку ковзання двох площин, які паралельні площині ковзання і, які розташовані відносно одна одної на відстань h , що виміряна по нормалі до площини ковзання, тоді деформація кристалічного зсуву α визначається як

$$\alpha = \frac{s}{h} \quad (41)$$

де $\alpha = \operatorname{tg} \gamma$.

У випадку, коли α дуже мала, її можна записати через компоненти тензору деформації. Якщо x - напрямок ковзання, y - нормаль до площини ковзання, тоді:

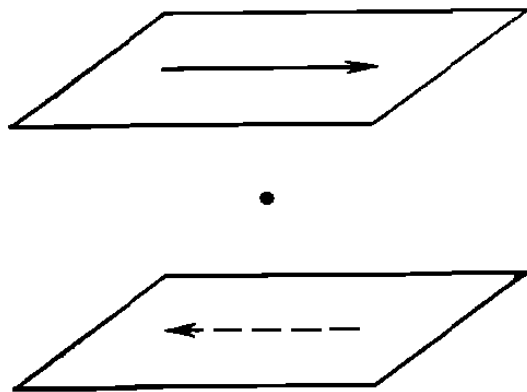
$$\alpha = 2\varepsilon_{13} = 2\varepsilon_{31} \quad (42)$$

Елементами ковзання кристалу називають напрям ковзання (зсуву) і площину ковзання (зсуву). Площина ковзання і напрям ковзання на цій площині утворюють систему ковзання. У зв'язку з тим, що деформація, яка виникає при ковзанні є простим зсувом, тому по відношенню до центру кристалу відносний зсув є центросиметричними. Це означає, що одиничний зсув у системі ковзання в напрямку $\vec{\beta}$ по площині ковзання з нормаллю \vec{n} , утворює таку ж деформацію, як і ковзання по площині з нормаллю $(-\vec{n})$ у напрямку $(-\vec{\beta})$. Кратність площин і напрямків ковзання залежить від точкової групи симетрії кристалу.

Якщо задані напрямок ковзання і площина ковзання, тоді для кристалів з симетрією вищою ніж триклинна, повинно існувати декілька систем ковзання. Усі сполучення площин і напрямків ковзання, які виникають із обраної площини ковзання і одного напрямку шляхом симетричних перетворень, що властиві точковій групі кристалу, називають **сімейством систем ковзання**.

Розглянемо систему ковзання на прикладі зсувів відносно центру інверсії (рис. 7), яка задана площиною з нормаллю \vec{n} і напрямком ковзання $\vec{\beta}$. Ця система ковзання діє або в позитивному, або негативному напрямку, при цьому вони будуть взаємно зворотні.

Це означає, що ковзання у цих напрямках буде кристалографічно еквівалентним, якщо виконується одна з умов:



- а) парна вісь симетрії (подвійна, четверна, шестерна) є паралельною \vec{n} ;
- б) площина симетрії паралельна площині ковзання, тобто вісь $\bar{1}$ є паралельною \vec{n} ;
- в) напрямок $\vec{\beta}$ є паралельним парній осі симетрії;
- г) площина симетрії є нормальною до $\vec{\beta}$, тобто $\vec{\beta}$ паралельний $\bar{1}$.

Рис. 7. Зсув відносно центру інверсії.

Площинам і напрямку ковзання відповідають площини щільного пакування. Майже у всіх випадках напрямок ковзання паралельний вектору найкоротшої трансляції ґратки Браве.

Наприклад, для гранецентрованої кубічної структури (ГЦК) системо ковзання зазвичай є $\{111\}\langle 10\bar{1}\rangle$, тобто ковзання виникає по площинам

октаедру $\{111\}$ у напрямках, які співпадають з діагоналями граней кубу $\langle 10\bar{1} \rangle$ таким чином, щоб існували 24 напрямки ковзання – по два на кожній з 12 діагоналей. Для об'ємноцентрованих кубічних структур (ОЦК) ковзання виникає по $\{111\}\langle 111 \rangle$.

2.2.2. Незалежні системи ковзання у кристалах

Відомо, що зміна форми кристалу, обумовлена ковзанням, є простий зсув. Розглянемо у кристалі точку P , яка розташована від початку координат O на відстані \vec{r} (рис. 8). Нехай ковзання проходить по площині з одиничною нормаллю \vec{n} у напрямку одиничного вектора $\vec{\beta}$. При цьому P переходить в точку P' , яка знаходиться на відстані \vec{r}' від початку координат. Знайдемо зміщення PP' :

$$PP' = \vec{r} - \vec{r}' = \alpha (\vec{r} \cdot \vec{n}) \vec{\beta}$$

або:

$$\vec{r}' = \vec{r} + \alpha (\vec{r} \cdot \vec{n}) \vec{\beta} \quad (43)$$

де α - величина деформації, викликана кристалографічним ковзанням. Виходячи з того, різниця векторів $\vec{r} - \vec{r}' = \vec{u} = PP'$ є також векторною величиною, яка має проекції на осі x, y, z , позначимо проекції подовження на осі

$$\begin{aligned} \text{через: } \frac{\partial u_x}{\partial x} = e_{11}, \quad \frac{\partial u_x}{\partial y} = e_{12}, \quad \frac{\partial u_x}{\partial z} = e_{13}, \\ \frac{\partial u_y}{\partial x} = e_{21}, \quad \frac{\partial u_y}{\partial y} = e_{22}, \quad \frac{\partial u_y}{\partial z} = e_{23}, \quad \frac{\partial u_z}{\partial x} = e_{31}, \\ \frac{\partial u_z}{\partial y} = e_{32}, \quad \frac{\partial u_z}{\partial z} = e_{33} \end{aligned} \quad (44)$$

$$3 (43) \quad e_{11} = \frac{\partial}{\partial x} (\vec{r} - \vec{r}') = \frac{\partial}{\partial x} \alpha (\vec{r} \cdot \vec{n}) \beta_1 \quad (45)$$

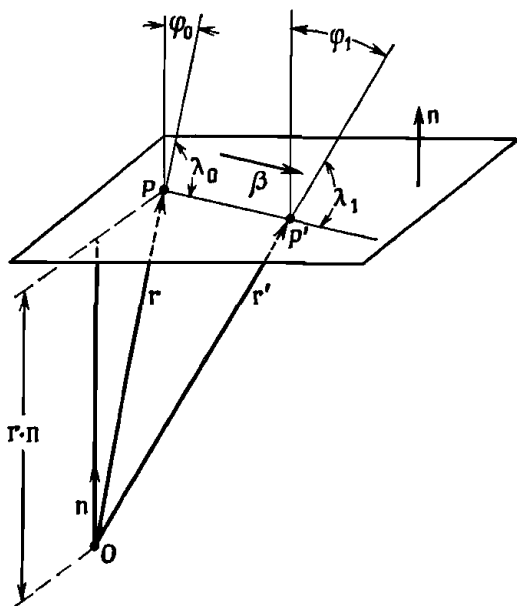


Рис. 8. Схема ковзання в кристалі.

Враховуючи вигляд векторів:

$$\begin{aligned} \vec{r} &= x \vec{i} + y \vec{j} + z \vec{k} \\ \vec{n} &= n_1 \vec{i} + n_2 \vec{j} + n_3 \vec{k} \\ \vec{\beta} &= \beta_1 \vec{i} + \beta_2 \vec{j} + \beta_3 \vec{k} \end{aligned} \quad (46)$$

вираз (45) буде мати вигляд:

$$e_{11} = \alpha \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(x \vec{i} + y \vec{j} + z \vec{k} \right) \cdot \left(n_1 \vec{i} + n_2 \vec{j} + n_3 \vec{k} \right) \right] \beta_1 = \alpha \frac{\partial}{\partial x} (x n_1 + y n_2 + z n_3) \beta_1 = \alpha n_1 \beta_1 \quad (47)$$

Таким же чином можна отримати інші компоненти тензору другого рангу:

$$e_{ij} = \begin{pmatrix} \alpha n_1 \beta_1 & \alpha n_2 \beta_1 & \alpha n_3 \beta_1 \\ \alpha n_1 \beta_2 & \alpha n_2 \beta_2 & \alpha n_3 \beta_2 \\ \alpha n_1 \beta_3 & \alpha n_2 \beta_3 & \alpha n_3 \beta_3 \end{pmatrix} \quad (48)$$

який визначає цю деформацію. Тензор містить компоненти зсуву і повертання за рахунок ковзання. Тензор деформації ε_{ij} визначається як

$$\text{симетрична частина тензору } e_{ij}: \quad \varepsilon_{ij} = \frac{(e_{ij} + e_{ji})}{2} \quad (49)$$

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} e_{11} & \frac{(e_{12} + e_{21})}{2} & \frac{(e_{13} - e_{31})}{2} \\ \frac{(e_{21} + e_{12})}{2} & e_{22} & \frac{(e_{23} + e_{32})}{2} \\ \frac{(e_{31} + e_{13})}{2} & \frac{(e_{32} + e_{23})}{2} & e_{33} \end{pmatrix}$$

Враховуючи ортогональність \vec{n} і $\vec{\beta}$ діагональні компоненти тензора у сумі дають нуль:

$$\alpha n_1 \beta_1 + \alpha n_2 \beta_2 + \alpha n_3 \beta_3 = e_{11} + e_{22} + e_{33} = 0 \quad (50)$$

Тензор (48) можна розкласти на симетричний тензор, який викликає зсув (тобто тензор деформації ε_{ij}) і тензор, який описує повертання ω_{ij} .

Враховуючи (49) отримаємо:

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \alpha n_1 \beta_1 & \frac{\alpha(n_1 \beta_2 + n_2 \beta_1)}{2} & \frac{\alpha(n_1 \beta_3 + n_3 \beta_1)}{2} \\ \frac{\alpha(n_1 \beta_2 + n_2 \beta_1)}{2} & \alpha n_2 \beta_2 & \frac{\alpha(n_3 \beta_2 + n_2 \beta_3)}{2} \\ \frac{\alpha(n_1 \beta_3 + n_3 \beta_1)}{2} & \frac{\alpha(n_3 \beta_2 + n_2 \beta_3)}{2} & \alpha n_3 \beta_3 \end{pmatrix} \quad (51)$$

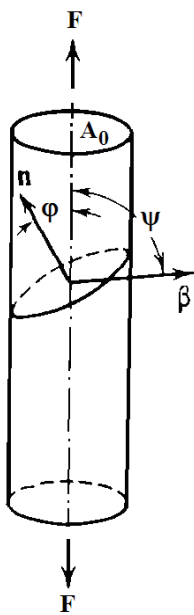
$$\omega_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\alpha(n_2 \beta_1 - n_1 \beta_2)}{2} & \frac{\alpha(n_3 \beta_1 - n_1 \beta_3)}{2} \\ -\frac{\alpha(n_2 \beta_1 - n_1 \beta_2)}{2} & 0 & \frac{\alpha(n_3 \beta_2 - n_2 \beta_3)}{2} \\ -\frac{\alpha(n_3 \beta_1 - n_1 \beta_3)}{2} & -\frac{\alpha(n_3 \beta_2 - n_2 \beta_3)}{2} & 0 \end{pmatrix} \quad (52)$$

Розглянемо ковзання на величину α в кубічному кристалі по системі $(011)\langle 0\bar{1}1 \rangle$. Це означає, що: $\vec{n} = 0 \vec{i} + \frac{1}{\sqrt{2}} \vec{j} + \frac{1}{\sqrt{2}} \vec{k}$, $\vec{\beta} = 0 \vec{i} - \frac{1}{\sqrt{2}} \vec{j} + \frac{1}{\sqrt{2}} \vec{k}$.

Звідси, враховуючи (51-52) маємо:

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\alpha}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\alpha}{2} \end{pmatrix}, \quad \omega_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\alpha}{2} \\ 0 & -\frac{\alpha}{2} & 0 \end{pmatrix}$$

Таким чином, маючи систему ковзання, ми завжди можемо отримати компоненти тензорів, а по ним описати характер цього ковзання.



Ковзання у кристалах (тобто і пластична деформація) виникає тільки тоді, коли прикладене достатньо велике напруження. Найчастіше кристали деформуються шляхом розтягування чи стиснення, а не зсуву. Тому зсувні напруги потрібно визначати по складовим напруженням σ вздовж площин і напрямків ковзання. Дотична складова τ тензору напруження σ_{ij} з (рис. 9) має вигляд:

$$\tau = \sigma_{n\beta} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \alpha_{ni} \alpha_{\beta j} \sigma_{ij} = \sigma \cos \varphi \cos \psi \quad (53)$$

де φ - кут між віссю зразку і відповідною нормаллю до площини ковзання; ψ - кут між віссю зразка і напрямком ковзання. Дотичну складову напруження τ називають **сколюючою напругою**, а множник $\cos \varphi \cos \psi$ - **фактором Шміда**.

Рис. 9. Критичне сколююче напруження.

Під час розтягування або стиснення кристалу, ковзання виникає спочатку в сімействі ковзання, в якому діє найбільше сколююче напруження. **У кожному кристалі при визначеній температурі ковзання виникає тоді, коли сколююче напруження досягає визначеного критичного значення.** В цьому і полягає **закон критичного сколюючого напруження**. За фактором Шміда визначають активні елементи ковзання.

Тензори (33) і (34) можна скласти для різних систем ковзання. Але деякі системи спричиняють до однакові деформації, але протилежним поворотам. **Системи ковзання, які спричиняють різні деформації називають незалежними.** Для забезпечення довільної пластичної деформації кристалу потрібна участь не менше п'яти незалежних систем ковзання. Це витікає з умови (32), коли тільки дві з трьох компонент можуть бути довільні, а крім того, з умови симетричності тензору $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$, в результаті чого існує тільки 5 незалежних компонент тензору. Ковзання по цій системі може змінити тільки одну компоненту ε_{ij} незалежно від впливу на інші компоненти, тому довільно визначену деформацію за рахунок ковзання можуть забезпечити не менше п'яти незалежних систем ковзання.

Потрібно враховувати, що наявність якогось класу симетрії в поєднанні з системою ковзання суттєво впливає на кількість незалежних систем ковзання (таблиця 4).

Таблиця 4. Кількість незалежних систем ковзання у кристалах різних класів симетрії.

Система ковзання	Клас симетрії (точкова група)	Кількість незалежних систем ковзання
$\{111\}\langle\bar{1}\bar{1}0\rangle$	$m\bar{3}m$	5
$\{110\}\langle\bar{1}\bar{1}\bar{1}\rangle$		5
$\{001\}\langle\bar{1}\bar{1}0\rangle$		3
$\{110\}\langle001\rangle$		3
$\{110\}\langle\bar{1}\bar{1}0\rangle$		2
$\{110\}\langle10\bar{1}\rangle$	$\frac{4}{m}mm$	4
$\{11\bar{2}\bar{2}\}\langle11\bar{2}\bar{3}\rangle$	$\frac{6}{m}mm$	5
$\{10\bar{1}\bar{1}\}\langle11\bar{2}0\rangle$		4
$\{10\bar{1}0\}\langle11\bar{2}0\rangle$		2
$\{0001\}\langle11\bar{2}0\rangle$		2

2.2.3. Механічне двійникування кристалів

Пластична деформація за механізмом двійникування зустрічається рідко у зв'язку з тим, що напруження, які необхідні для початку механізму ковзання є меншими, ніж для двійникування. Тому двійникування виникає тільки в тому випадку, коли механізм ковзання не реалізується. До кристалів, в яких механізм пластичної деформації за рахунок двійникування проходить легше можна віднести кальцит і кварц, хоча воно притаманно усім кристалам. Умовами коли краще реалізується механізм двійникування є низька температура і ударне навантаження, тому що при зниженні температури і підвищенні швидкості деформації критичне напруження для ковзання росте швидше ніж для двійникування.

Механічне двійникування зручно описати формально, розглядаючи лише початкове положення вузлів ґратки Браве і кінцеву їх переорієнтацію. При цьому виникає лише формальне питання – чи можна здійснити однорідний простий зсув у ґратці Браве таким чином, щоб змінилась орієнтація але не структура? Для цього розглянемо геометрію простого зсуву (рис. 10). Всі вузли ґратки, які розташовані вище площини K_1 зсуваються у напрямку η_1 на величину u_1 , яка пропорційна їх відстані від K_1 :

$$u_1 = gy \quad (54)$$

де g - потужність простого зсуву.

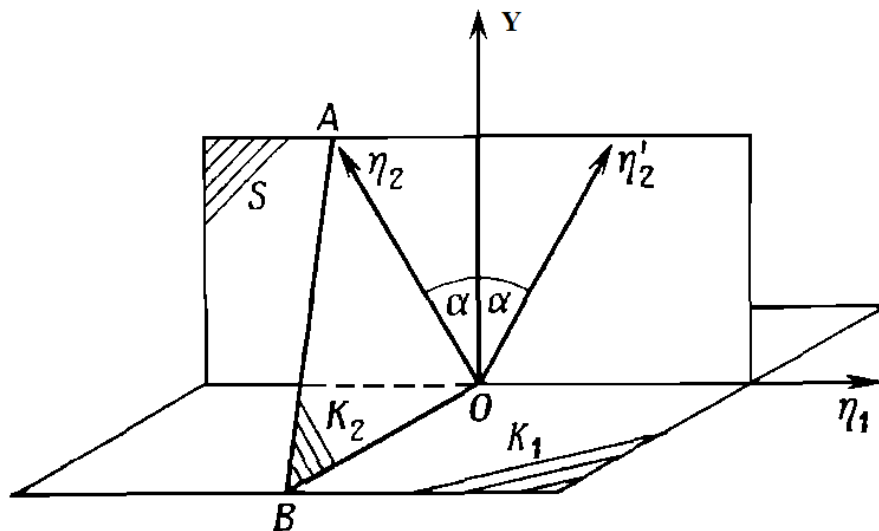


Рис. 10. Геометрія простого зсуву.

Площина, що містить η_1 і перпендикулярна K_1 називається **площиною зсуву S** . Довжина вектору, який паралельний η_2 на площині S не зміниться після зсуву, якщо кут α задовольняє умові:

$$g = 2tg\alpha \quad (55)$$

Усі інші вектори у площині, що проходить через η_2 , яка перпендикулярна S , також залишаються з незмінною довжиною, хоча й повертаються на деякий кут. Площина OAB позначається через K_2 і називається **другою невикривленою площиною** або **другим коловим перетином**. Площина K_1 не викривлюється і називається **площиною двійникування**. Елементи двійникування K_1 , K_2 , η_1 і η_2 не завжди проходять через вузли ґратки Браве, тобто не завжди мають раціональні індекси. Тому відрізняють два основних випадки:

1) K_1 , η_2 - є раціональними, а K_2 , η_1 - є ірраціональними. Підберемо у площині K_1 два вектори \vec{I}_1 і \vec{I}_2 таким чином, щоб після зсуву вони не змінювались (рис. 11 а). Виходячи із раціональності η_2 можемо підібрати такий вектор \vec{I}_3 , який після зсуву не змінює довжину (\vec{I}_3, \vec{I}'_3). ґратка є центросиметричною, тому \vec{I}_3 є також вектором ґратки, а комірка,

побудована на векторах \vec{I}_1 , \vec{I}_2 і \vec{I}_3 , є дзеркальним відбиттям комірки \vec{I}_1 , \vec{I}_2 , $-\vec{I}_3$. Такі двійники називають *двійниками першого типу*, або *двійниками відбиття*.

2) K_2 , η_1 є раціональними, а K_1 і η_2 ірраціональними (рис. 11 б). Тоді виберемо в площині два вектори \vec{I}_1 і \vec{I}_2 , а вектор \vec{I}_3 розташуємо вздовж раціонального η_1 . Тоді вектори \vec{I}_1 , \vec{I}_2 , \vec{I}_3 утворюють комірку, яка переходить у комірку $-\vec{I}_1$, $-\vec{I}_2$, \vec{I}_3 шляхом повертання на 180° навколо η_1 . Такі двійники називають *двійниками другого типу* або *двійниками повертання (аксіальними двійниками)*.

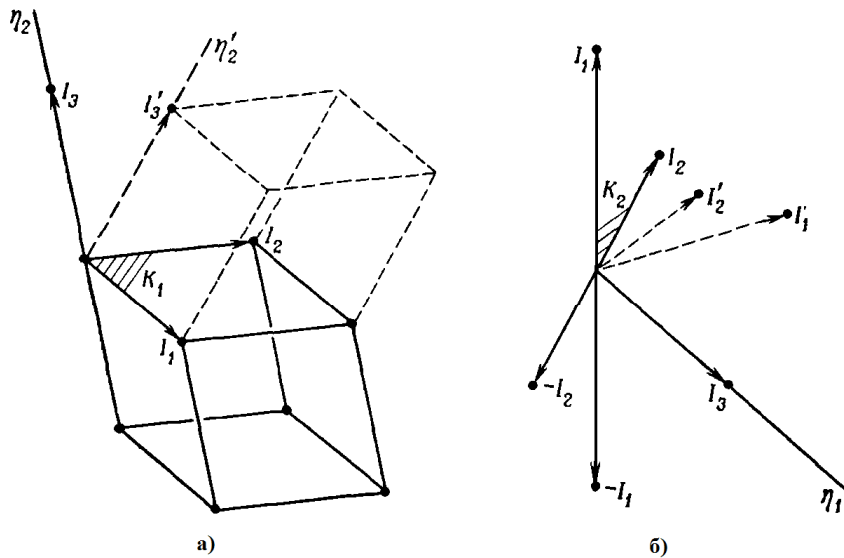


Рис. 11. Двійники першого та другого типу.

У випадку складних двійників всі елементи K_1 , K_2 , η_1 і η_2 є раціональними, тому двійники одночасно можуть бути аксіальними і двійниками відбиття. Їх іноді називають *змішаними* або *виродженими*. Крім того, можливі двійники з двома типами елементів K_1 , K_2 , η_1 , η_2 та K_1' , K_2' , η_1' , η_2' такими, що $K_1' = K_2$, $K_2' = K_1$, $\eta_1' = \eta_2$, $\eta_2' = \eta_1$. Такі двійники називають *спряженими*. В кубічній ґратці можливі лише вироджені двійники.

Якщо вузловий ряд до двійникування утворював площину, то після двійникування цей вузловий ряд також лежить на площині, але індекси цієї площини відносно осей двійникування ґратки стануть іншими. Нехай (hkl) є індексами вихідної площини, а $(h'k'l')$ - індекси площини після двійникування. Тоді зв'язок між ними має вигляд:

$$\begin{aligned} h' &= 2H(Uh + Vk + Wl) - h(UH + VK + WL), \\ k' &= 2K(Uh + Vk + Wl) - k(UH + VK + WL), \\ l' &= 2L(Uh + Vk + Wl) - l(UH + VK + WL) \end{aligned} \quad (56)$$

де $[UVW]$ - індекси η_2 , (HKL) - індекси K_1 у випадку двійників першого типу, або η_1 і K_2 відповідно у випадку двійників другого типу.

Перетворення індексів напрямків $[uvw]$ здійснюється наступним чином:

$$\begin{aligned} u' &= 2U(Hu + Kv + Lw) - u(HU + KV + LW), \\ v' &= 2V(Hu + Kv + Lw) - v(HU + KV + LW), \\ w' &= 2W(Hu + Kv + Lw) - w(HU + KV + LW). \end{aligned} \quad (57)$$

Рівняння перетворення індексів площин і напрямків в умовах двійникування можна використовувати для аналізу форми і розташування дефектів. У випадку утворення двійників в ГЦК кристалі, коли $K_1 = (111)$ і $\eta_2 = [112]$ в скороченому вигляді перетворення запишемо як:

$$\begin{pmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{pmatrix} = Q \cdot \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad (58)$$

де $Q = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$. Враховуючи (56-58) легко знайти площини і напрямки у

яких не міняються індекси.

Крім того, можна знайти потенційну енергію на одиницю об'єму кристалу в вихідній та двійниковій орієнтаціях у випадку однорідного поля напружень без урахування виникнення і зміщення границь двійників. Якщо у кристалі під дією зовнішніх напружень σ_{ij} виникає деформація ε_{ij} , яка містить пружну складову ε_{ij}^{np} , тоді пружна енергія кристалу – це робота, яка використана на пружну деформацію $\frac{1}{2}\sigma_{ij}\varepsilon_{ij}^{np}$. Потенційна енергія у полі зовнішніх напружень визначається як $(-\sigma_{ij}\varepsilon_{ij})$. Знак мінус вказує на те, що енергія кристалу зменшується під дією зовнішніх сил. Тоді повна потенційна енергія на одиницю об'єму кристалу:

$$W = \sigma_{ij} \left(\frac{1}{2} \varepsilon_{ij}^{np} - \varepsilon_{ij} \right) \quad (59)$$

де складання застосовується за індексами, які повторюються.

У вихідній орієнтації кристалу повна деформація співпадає з пружною і

повна енергія дорівнює:

$$W' = -\frac{1}{2}\sigma_{ij}\varepsilon_{ij}^{np} = -\frac{1}{2}S'_{ijkl}\sigma_{ij}\sigma_{kl} \quad (60)$$

Для кристалу, який пластично деформувався шляхом двійникування, повна деформація складається з залишкової ε_{ij}^0 (яка призвела до зміни форми кристалу після двійникування) і пружної ε_{ij}^{np} :

$$W'' = -\sigma_{ij}\varepsilon_{ij}^0 - \frac{1}{2}\sigma_{ij}\varepsilon_{ij}^{np} = -\sigma_{ij}\varepsilon_{ij}^0 - \frac{1}{2}S_{ijkl}\sigma_{ij}\sigma_{kl} \quad (61)$$

Порівнявши вирази (60) і (61) можна визначити яка орієнтація найбільш вигідна у полі напружень σ_{ij} вихідна або двійникова:

$$\Delta W = W' - W'' = \sigma_{ij} \varepsilon_{ij}^0 + \frac{1}{2} (S''_{ijkl} - S'_{ijkl}) \sigma_{ij} \sigma_{kl} \quad (62)$$

Якщо $\Delta W > 0$, тобто $S'' > S'$, мінімум потенційної енергії і рівноважний стан відповідають двійниковій орієнтації, тому у полі напружень σ_{ij} буде рости двійникові компонента. Якщо $\Delta W < 0$, тоді двійникові компонента зменшується. У випадку малих значень σ_{ij} лінійна складова стає сильнішою ніж квадратична і її знак визначає знак ΔW . Зміна знаку напруження викликає зміну орієнтації і зсуву границі двійникування на протилежні. Друга складова (62) є суттєвим лише у випадку великих напруженнях, коли величина пружних деформацій перевищує зсув двійників ε_{ij}^0 .

Процес двійникування може реалізовуватись і без зміни форми кристалу, коли саме поняття остаточної деформації та уява про зсувні деформації не мають сенсу. В цьому випадку тензор $\varepsilon_{ij}^0 = 0$ і з рівняння (62) стабільну орієнтацію має та компонента, у якої S більша, а це означає, що напруження виконує більшу роботу. Якщо ж у рівнянні (62) двійникові компоненти мають однакові пружні константи, тоді вираз тотожно дорівнює нулю і зовнішні механічні сили не викликають утворення двійників і зміщення їх межі. Такий тип двійникування може виникати лише за умов фазового переходу. Найбільш характерним такий тип двійникування є для кварцу, який має тригональну симетрію. Він проходить по *Дофінейському закону* (місцевість у Франції, де вперше знайдені кристали кварцу з такими двійниками). В цьому випадку двійникові компоненти відрізняються поворотом на 180° навколо тригональної осі. Це еквівалентно зміні знаку двох інших головних кристалографічних осей. Таке перетворення міняє знак тих компонентів тензору, серед індексів яких індекси двох інших осей зустрічається непарне число разів:

$$\begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{22} & S_{13} & S_{14} & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ S_{14} & S_{14} & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 2S_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2S_{14} & 2(S_{11} - S_{12}) \end{pmatrix} \quad (63)$$

У матриці є симетричні члени, які записані іншим шрифтом. У випадку двійникування по Дофінейському закону ΔW буде мати вигляд:

$$\Delta W = -2S_{14} [\sigma_{23} (\sigma_{11} - \sigma_{22}) + 2\sigma_{12} \sigma_{31}] \quad (64)$$

На появу двійників у кварці впливають лише дотичні напруження, які діють на площину базису.

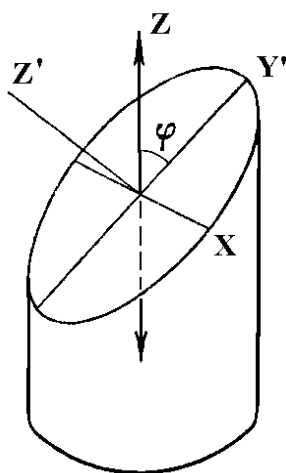
Процес двійникування може також виникати після закручення, або після мартенситних перетворень.

2.3. Міцність

Пластична деформація у кристалах реалізується до певної межі, після досягнення якої кристал руйнується. Тому здатність кристалу зберігати суцільність під дією зовнішніх механічних навантажень характеризує його міцність.

Руйнування кристалів виникає у визначених кристалографічних площинах, які називають *площинами спайності*. Для цих площин характерні мінімальні зчеплення у напрямку, що перпендикулярний площині. Площина спайності це зазвичай площина з мінімальними індексами.

Існує особливе *критичне нормальне напруження* для будь-якої площині кристалу, у випадку дії якого кристал розривається по цій площині. Це напруження є мінімальним до одиниці площини перпендикулярно спрямованим розтягуючим зусиллям.



Нехай циліндричний кристал розірвався по площині XY' під дією напруження σ_z , яке спрямоване паралельно осі циліндру Z (рис. 12). Виходячи з перетворень компонент тензорів (таблиця 1) знайдемо нормальне напруження σ'_z , яке спрямоване паралельно до осі Z' :

$$\sigma'_z = C_{zz'} C_{z'z} \sigma_z \quad (65)$$

або,
$$\sigma'_z = \sin^2 \varphi \cdot \sigma_z \quad (66)$$

Рис. 12. Критична міцність на розривання де зазвичай $\sigma'_z = \sigma'_{33}$, $C_{zz'} = C_{z'z} = C_{33}$, $\sigma_z = \sigma_{33}$.

Користуючись *законом критичного нормального напруження* можливо для будь-якої визначеної площини спайності кристалу теоретично побудувати поверхню нормального напруження. Отриману фігуру називають *моделлю міцності на розривання*.

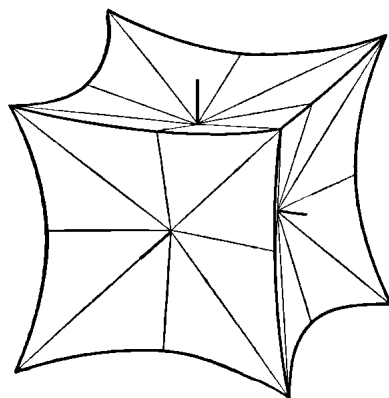


Рис. 13. Модель міцності на розривання для NaCl.

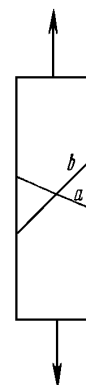


Рис. 14. Визначення крихкості на розривання.

Зовнішній вигляд такої моделі для кристалу $NaCl$ (рис. 13). Симетрія цих моделей відповідає симетрії механічних властивостей кристалів і обмежується одинадцятьма групами, які містять центр симетрії.

Критичне нормальне напруження називають ще *межею міцності*. Межа міцності, як і межа плинності не є константою кристалу і залежить від багатьох факторів таких як температура, швидкість деформації тощо.

Кристал одночасно може бути крихким, пластичним або пружним в залежності від величини і напрямку діючого напруження, швидкість деформації, швидкість зростання напружень, температура тощо.

1. Якщо на кристал циліндричного вигляду діє розтягуючи напруження паралельно осі Z (рис. 14), то існують єдина площина ковзання a з нескінченної кількості, для якої дотичне напруження τ є більшим за критичне (53). Крім того, існує єдина площина b , для якої нормальне напруження σ'_z (66) є більшим за критичне. За цих умов кристал буде крихким, бо буде розірваним по площині b раніше, ніж теоретично можлива пластична деформація, яка потребує деякого часу для свого виникнення. **Тобто, якщо у кристалі існує хоча б одна площина b , на яку діє нормальне напруження, що більше за критичне, то він буде крихким.**

2. Якщо на кристал діє дотичне напруження по площині a , яке більше за критичне, а нормальне напруження буде набагато меншим за критичне, тоді спочатку кристал буде деформуватися пластично і зміцнюватись по площині a . В цих умовах кристал буде тоншати, що призведе до зростання нормального напруження по площині b і зміні орієнтації самої площини b . Це може призвести в кінцевому результаті до розриву по площині b . Тобто в цих умовах кристал спочатку є пластичним, а потім, протягом якогось часу – крихким.

3. Якщо в кристалі не існують площини a і b під дією розтягуючих напружень по осі Z (відсутні критичні розтягуючі і нормальні напруження), тоді кристал є пружним. Зростання напруження по Z , якщо воно швидке, призводить до зростання межі плинності і тому пластичні речовини ведуть себе як пружні. Якщо напруження стає вищим за межу міцності – кристал стає крихким.

Мінімальна робота, яку потрібно здійснити для розривання кристалу по площині спайності на 1 см^2 це є *енергія крихкого розриву* кристалу по визначеній площині. Для розділу кристалу на дві частини по двом сусіднім паралельним площинам просторової ґратки потрібно збільшити відстань між ними на критичну величину Δl . Якщо сила розтягування до одиниці поверхні кристалу (нормальне напруження) зростає пропорційно до деформації, а критичне нормальне напруження (критичне напруження розриву) дорівнює σ'_z (66), по відношенню до початкового, яке дорівнює

нулю, тоді середнє напруження на шляху Δl має значення $\frac{1}{2} \sigma'_z$.

В цьому випадку енергія розриву дорівнює:
$$E_N = \frac{1}{2} \sigma'_z \cdot \Delta l \quad (67)$$

Тема 3. Дефекти в кристалах

Серед механізмів деформації кристалів розглядався випадок одночасного зміщення площин кристалу під дією напруження. Але в реальних кристалах такий зсув реалізується поступово через недосконалості кристалічної структури. Ці недосконалості у реальних кристалах (на відміну від ідеальних) виникають в процесі зростання кристалів та під впливом інших фізичних і хімічних факторів. Недосконалість кристалічної структури реальних кристалів може виявлятися у відсутності атому, або заміні атому на атом іншого сорту, наявності додаткових атомів тощо. У будь-якому випадку нерегулярні зміни кристалічної ґратки призводять до того, що різні елементарні комірки стають трансляційно-нееквівалентними. Тому **дефектом кристалічної структури вважаємо будь-яке відхилення від трансляційної симетрії кристалу.**

Дефекти суттєво впливають на такі фізичні властивості кристалів як електропровідність, фотопровідність, пластичність, тощо. Такі фізичні властивості є структурно залежними.

Класифікація дефектів визначається за геометричними ознаками. Відрізняють чотири класи дефектів: точкові (нуль вимірні), лінійні (одновимірні), поверхневі (двовимірні) та об'ємні (трьохвимірні).

3.1. Точкові дефекти

Точкові дефекти це порушення кристалічної структури, які локалізовані в окремих точках кристалічного простору і розміри яких не перевищують декількох міжатомних відстаней. До точкових дефектів відносять:

- 1) **вакансії** (вакантні вузли кристалічної ґратки) або **дефекти Шотткі**;
- 2) **атоми у міжвузлях** (атоми основної речовини, який перемістився з вузлу до положення у міжвузлі) або **дефекти Френкеля**;
- 3) **сторонній атом впровадження**;
- 4) **сторонній атом заміщення**.

Дефекти Шотткі (рис. 15) утворюються таким чином. Деякі атоми з поверхневого шару кристалу завдяки тепловому руху можуть вийти з кристалу на поверхню і випаруватися. В результаті цього на поверхні кристалу виникає вакансія. Атом що знаходиться в глибині, може заповнити цю вакансію, але утворити її на попередньому своєму місці. Таким чином вакансія рухається вглиб об'єму кристалу, тобто дифундує. При цьому процес утворення вакансій вглибині кристалу переважає процес їх заповнення і це призводить до того, що в деяких вузлах кристалічної ґратки відсутні атоми або іони. Дефекти Шотткі зустрічаються у кристалах з щільною упаковкою атомів, в яких утворення міжвузлових атомів ускладнено і є енергетично не вигідним. Виникнення вакансій зменшує густину кристалу за рахунок зменшення його маси при незмінному об'ємі.

Точкові дефекти у вигляді сукупності атомів у міжвузлі та вакансій називають дефектами Френкеля (рис. 16). Ці дефекти є парними і виникають легше у кристалах з міжатомними відстанями достатніми, щоб в їх міжвузлі міг розміститися атом. Дефекти Френкеля виникають у зв'язку з тим, що в кристалі завжди існують атоми, які мають енергію відмінну від середньої. Ті з них, які мають значну енергію, можуть не тільки відхилятися від рівноважного положення, але й подолати потенційний бар'єр, що створили сусідні атоми і перейти в іншу комірку. Тобто ці атоми займають положення у міжвузлі з утворенням вакансії і утворюється система атом у міжвузлі – вакансія. Утворення дефекту Френкеля не змінює густини речовини.

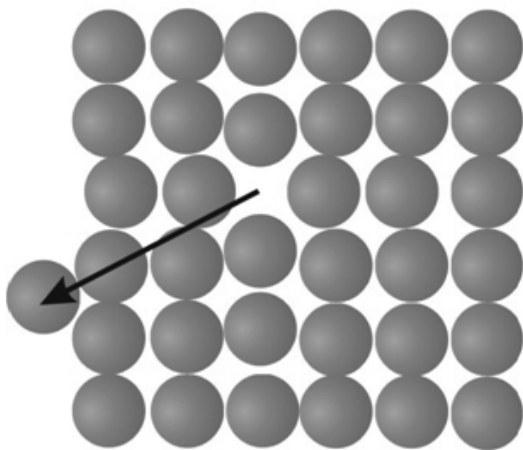


Рис. 15. Дефект Шотткі.

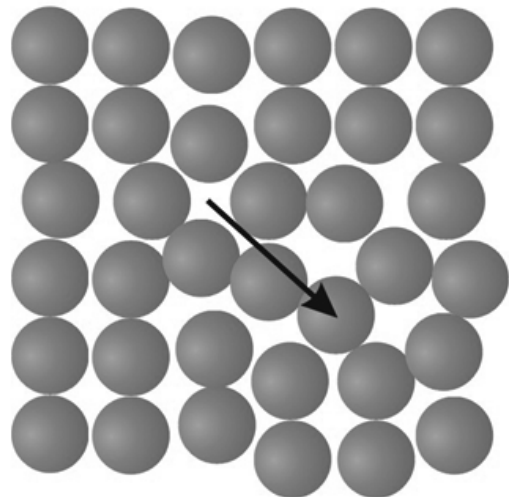
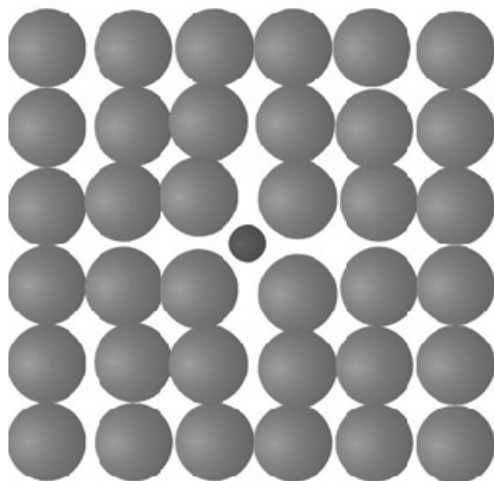
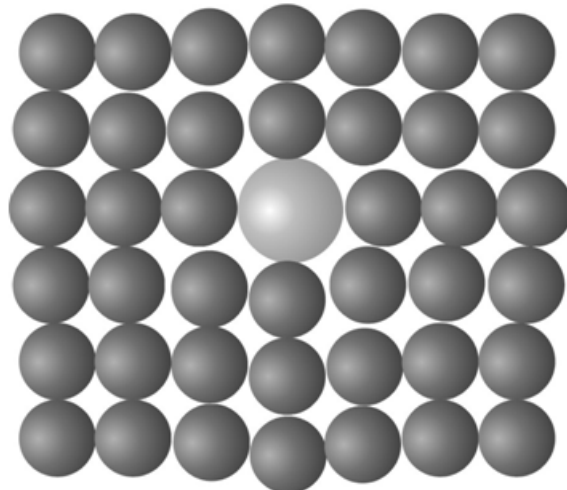


Рис. 16. Дефект Френкеля.

Як атоми у міжвузлі, так і вакансії не є постійно локалізованими в одному місці кристалу, а постійно дифундують у ґратці.



а)



б)

Рис. 17. Домішки: а) впровадження; б) заміщення.

Крім того можуть утворюватись домішки впровадження сторонніх атомів, які присутні у кристалі завжди (рис. 17 а). Ці домішки проникають у міжвузля в процесі синтезу чи зростання кристалу, або утворюються штучно для зміни властивостей кристалічних речовин за рахунок дифузії.

Якщо домішка захоплюється кристалом у процесі кристалізації або одночасної дифузії вакансії та атому домішки, тоді утворюються домішки заміщення - у вузлі атом основної речовини кристалу заміщується на атом домішки (рис. 17 б).

На утворення точкових дефектів потрібна значна енергія. Наприклад, енергія утворення однієї вакансії складає $\sim 1eB = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж. Для впровадження атому потрібно вже декілька електрон-вольт. Тобто для утворення однієї вакансії кристалу *Si* або *Ge* потрібно розірвати чотири зв'язки тетраедричного оточення атому. Енергія утворення однієї вакансії для германію – 2 еВ, для кремнію – 2.3 еВ. Крім цього, утворення дефектів змінює порядок кристалічної структури, тобто ентропію. Тоді вільна енергія, якщо задана температура T , буде мінімальною для визначеної концентрації дефектів, якщо цей мінімум забезпечує баланс між енергетичною і ентропійною складовою:

$$F = E - TS \quad (68)$$

де F - вільна енергія (енергія Гельмгольца), E - енергія утворення дефекту (внутрішня енергія), S - ентропія. Тобто, точкові дефекти належать до термодинамічно стійких дефектів.

У загальному випадку кристал може містити всі види точкових дефектів. Але переважати будуть ті, які є більш енергетично вигіднішими.

Нехай у кристалі більш енергетично вигідніше існування одного типу точкових дефектів, наприклад, Френкеля. Тоді можна вважати, що: 1) об'єм кристалу не залежить від температури, 2) дефекти є взаємно незалежними, 3) частота коливань атомів у гратці не залежить від наявності вакансій або міжвузлових атомів.

Нехай за визначеної температури T лише n атомів перейшли з вузлів до міжвузля. Це приводить до виникнення такої ж кількості вакансій. Виникає розупорядкування в розташуванні атомів у кристалі, тобто до зростання ентропії:

$$S = k \ln w \quad (69)$$

де k - стала Больцмана, w - термодинамічна ймовірність (кількість способів, якими можна здійснити визначений стан системи). Звідки:

$$w = \exp\left(\frac{S}{k}\right) \quad (70)$$

З іншого боку:

$$w = \frac{N!}{(N-n)! \cdot n!} \quad (71)$$

де N - число атомів у кристалі.

$$w' = \frac{N'!}{(N'-n)! \cdot n!} \quad (72)$$

де N' - число міжвузлів у кристалі.

Ця ентропія є конфігураційною, бо пов'язана з перерозподілом атомів у кристалі і її збільшення визначають як:

$$S = k[\ln w + \ln w'] = k \left[\ln \frac{N!}{(N-n)! \cdot n!} + \ln \frac{N'!}{(N'-n)! \cdot n!} \right] \quad (73)$$

Використовуючи формулу Стірлінга для великих значень x :

$$\ln(x!) \approx x(\ln x - 1) \quad (74)$$

отримаємо:

$S = k[N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n] + k[N' \ln N' - (N'-n) \ln(N'-n) - n \ln n]$
 Якщо на виникнення одного дефекту Френкеля потрібна енергія E_F , тоді внутрішня енергія підвищиться на величину: $E = nE_F$ (75)

Підставивши в (68) маємо:

$$F = nE_F - kT \left\{ \begin{aligned} & [N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n] + \\ & + [N' \ln N' - (N'-n) \ln(N'-n) - n \ln n] \end{aligned} \right\} \quad (76)$$

Мінімум вільної енергії в умовах теплової рівноваги відповідає умові:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_T = 0 \quad (77)$$

Підставивши (76) у (77) з відповідними перетвореннями маємо:

$$E_F = kT \ln \frac{(N-n) \cdot (N'-n)}{n^2} \quad (78)$$

Звідки отримаємо: $\frac{n^2}{(N'-n) \cdot (N-n)} = \exp\left(-\frac{E_F}{kT}\right)$ (79)

Дефекти по Френкелю є парними, тому:

$$n = \sqrt{(N-n) \cdot (N'-n)} \exp\left(-\frac{E_F}{2kT}\right) \quad (80)$$

Враховуючи, що $n \ll N$ та $n \ll N'$, тоді

$$n = \sqrt{NN'} \exp\left(-\frac{E_F}{kT}\right) \quad (81)$$

За цим рівнянням визначається концентрація пар дефектів Френкеля. Таким же чином можна визначити кількість дефектів Шоттки, опираючись на (68),

(74) і (77): $n = N \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)$ (82)

де E_v - енергія утворення вакансії.

З (82) випливає, що концентрація вакансій суттєво залежить від температури. Крім того, енергію утворення дефектів теоретично розрахувати дуже важко і тому використовують лише приблизні оцінки. У будь-якому випадку її величина визначається оточенням вузла кристалічної ґратки, тобто симетрією кристалів.

В результаті випромінювання кристалів швидкими частками (нейтронами, протонами, електронами) також виникають **радіаційні дефекти**, які є дефектами Френкеля.

Властивість кристалу зберігати точкові дефекти, які утворюються будь-яким способом, залежить від рухливості цих дефектів у кристалі. Рухливість дефекту залежить від того, наскільки зростає вільна енергія кристалу, коли дефект переходить з одного рівноважного положення до іншого (рис. 18).

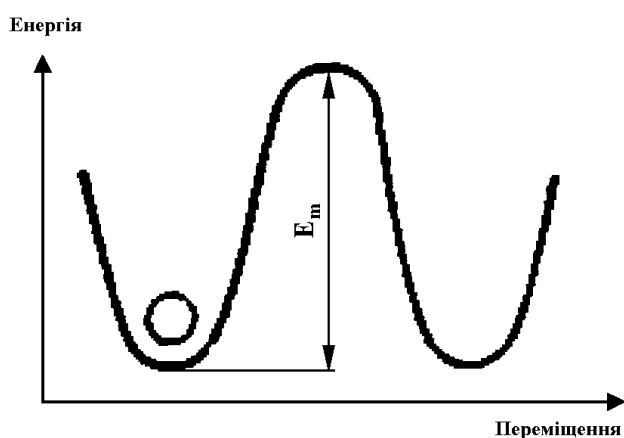


Рис. 18. Вільна енергія кристалу при русі дефекту між положеннями рівноваги.

Частота перескоку дефекту в ці положення визначається виразом:

$$v = v_0 \exp\left(\frac{S_m}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (83)$$

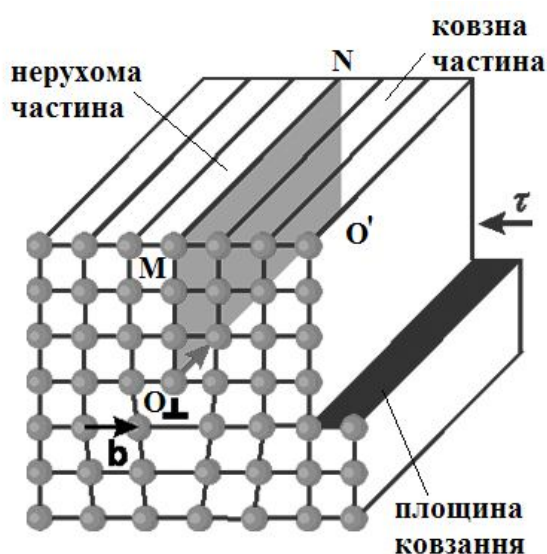
де v_0 - частота коливань дефекту у вибраному напрямку, S_m - зростання ентропії, E_m - зростання внутрішньої енергії. Звідси можна вирахувати енергію міграції дефекту, хоча це є нелегким завданням і потрібно враховувати в тому числі і симетрію кристалу.

3.2. Лінійні дефекти

Лінійні дефекти – це порушення структури кристалу, поперечні розміри якого не перевищують однієї чи декількох міжатомних відстаней, а їх довжина може бути порівняна з довжиною кристалу.

До лінійних дефектів відносять: 1) крайові дислокації, 2) гвинтові дислокації, 3) змішані дислокації, 4) мікротріщини, 5) ряди вакансій і міжвузлових атомів.

Крайова дислокація - це локалізоване спотворення кристалічної ґратки, викликане наявністю в ній лишньої атомної напівплощини (екстраплощини).



Якщо дислокація OO' виникла в результаті зсуву частини кристалу на одну міжатомну відстань (рис. 19), тоді на n атомних площин, що знаходяться нижче площини ковзання, припадає $n+1$ площин вище площини ковзання. Дислокація OO' є краєм зайвої напівплощини $MNO'O$, яка називається крайовою дислокацією. Ця дислокація є перпендикулярною вектору зсуву τ .

Рис. 19. Схема формування крайової дислокації.

Якщо екстраплощина знаходиться у верхній частині кристалу, тоді дислокацію називають позитивною і позначають як \perp , якщо в нижній частині, тоді дислокація є негативна і позначається як \top . Позитивна дислокація відповідає випадку, коли зверху існує зайва атомна напівплощина. Тоді у верхній половині кристалу будуть діяти стискуючі напруження, а в нижній розтягуючі. У разі негативної дислокації – все навпаки. Зрозуміло, що позитивна і негативна дислокації відрізняються лише поворотом на 180° . Тому знак дислокації має сенс лише за наявності їх обох.

Сили пружної взаємодії між дислокаціями залежать від їх знаку: **дислокації однакового знаку відштовхуються, а різного знаку – притягаються**. Під дію зовнішнього напруження дислокації у кристалі можуть рухатися. За рахунок того, що знаки напружень, які утворюються позитивними і негативними дислокаціями є протилежними, то дислокації рухаються у протилежних напрямках під дією одного й того самого зовнішнього напруження. **Якщо дислокації різного знаку рухаються на зустріч одна одній, то вони взаємно знищуються, тобто анігілюють**. Крайова дислокація пов'язана з визначеною площиною ковзання.

Гвинтова дислокація у кристалі – це такий зсув однієї частини кристалу відносно іншої, у разі якого її лінія є паралельною зсуву. Така дислокація виникає, якщо зробити уявний надріз кристалу, а потім зробити зсув вздовж площини надрізу (рис. 20), тоді утворюється зсунута напівплощина ABCD (площина ковзання). Лінія BC, яка відокремлює частину, що зсунулась від непорушної частини і є лінією гвинтової дислокації. Кристал, що має гвинтову дислокацію, містить не паралельні атомні площини, а уявно складається з однієї атомної площини, яка є закрученою у спіраль чи гвинтові сходи. BC є віссю цього гвинта. Виходить на поверхню гвинтова дислокація у вигляді сходинок.

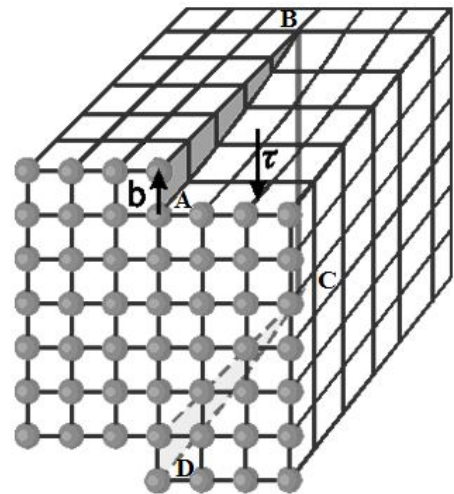
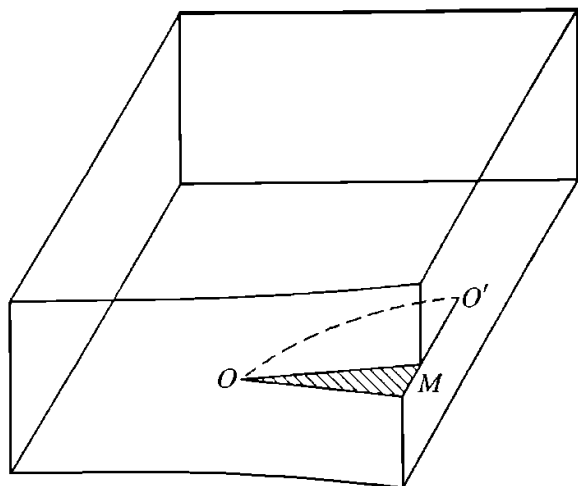


Рис. 20. Схема гвинтової дислокації.

Гвинтові дислокації бувають **праві** і **ліві**. **Дві праві або дві ліві дислокації взаємно відштовхуються, а права і ліва взаємно притягаються**. У правій дислокації лінію при переході від верхнього шару до нижнього по спіралі здійснюють за напрямком руху годинникової стрілки, а для лівої – навпаки. Праву дислокацію не можна перетворити на ліву шляхом повертання. На відміну від крайової дислокації, що завжди перпендикулярна вектору зсуву, **гвинтова дислокація є паралельною вектору зсуву**. Для гвинтової дислокації однозначно визначено лише напрямок ковзання, який співпадає з віссю дислокації, площиною ж ковзання може бути будь-яка (на відміну від крайової дислокації) атомна площина, яка

містить цей напрямок. Тобто гвинтова дислокація може рухатись по будь-якій площині, що належить зоні, віссю якої є напрямок ковзання. Гвинтова дислокація може переходити з однієї площини ковзання в іншу шляхом переміщення по циліндричній поверхні, віссю якої є напрямок ковзання.

Лінія дислокації не може закінчуватись всередині кристалу, вона виходить на поверхню, або розгалужується на інші дислокації. В реальному



кристалі область зсуву може бути обмежена не прямою лінією, а довільною кривою OO' (рис. 21). У точці O дислокація паралельна вектору зсуву і є за характером гвинтовою. Але в точці O' лінія дислокації перпендикулярна вектору зсуву, тобто має крайову орієнтацію. Між точками O і O' ці дислокації мають змішаний характер, тому такі дислокації називають змішаними.

Рис. 21. Змішана дислокація.

Таким чином, **дислокація – це границя області незакінченого зсуву або порушення досконалості структури вздовж лінії, яка не може обриватися всередині кристалу.** Дислокації утворюються при кристалізації або деформації кристалу (наприклад, за рахунок зсуву або з'єднання порожнин вакансій). Якщо дислокації не виходять на поверхню кристалу чи не закінчуються на інших дислокаціях, тоді вони утворюють замкнуті дислокаційні петлі. Наявність дислокацій впливає на фізико-хімічні та механічні властивості кристалу.

Однією з найважливіших характеристик дислокацій є вектор Бюргерса \vec{b} . Розглянемо дві кристалічні ґратки: ідеальну і реальну, яка містить дефект. Нехай в ідеальній ґратці існують лише спотворення, які викликані пружною деформацією, тепловими коливаннями тощо. Якщо порівняти ці ґратки, то незважаючи на порушення кристалічної структури можна однозначно визначити тип елементарної ґратки реального кристалу. Це пов'язано з тим, що завжди існує ділянка реального кристалу, за якою можна визначити її відповідність ідеальному кристалу (**область гарного кристалу**). Але існують і такі ділянки у реальному кристалі, де такої відповідності встановити не вдається (**область поганого кристалу**). Якщо провести замкнений контур довільної форми у реальному кристалі по трансляціям таким чином, щоб послідовно обходячи всі вузли ґратки не виходити за межу області гарного кристалу, то цей контур називають **контуром Бюргерса**. Обидва контури будуються таким чином, щоб у них був однаковий напрямок і обходу і однакова кількість кроків. Хоча контур Бюргерса проведено у реальному

кристалі навколо дислокації, але достатньо від неї далеко таким чином, щоб вектори трансляції не змінювались. Якщо у реальному кристалі контур Бюргера проведено навколо дислокації (рис. 22 а), тоді у ідеальному кристалі відповідний контур буде недовершеним і потрібно буде додатковий вектор \vec{b} для того, щоб контур замкнути (рис. 22 б). Цей вектор називають **вектором Бюргера**.

Вектор Бюргера – це міра викривлень ґратки, які обумовлені наявністю дислокацій. Аналогом вектору Бюргера у випадку пластичної деформації є вектор зсуву, тому, що дислокація є межею області пластичного зсуву.

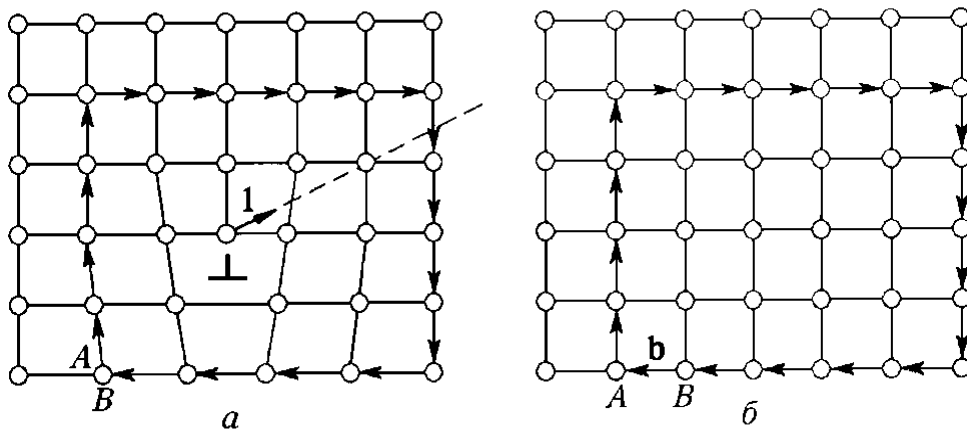


Рис. 22. Побудова вектора Бюргера для крайової дислокації: а) у реальному кристалі, б) ідеальному кристалі.

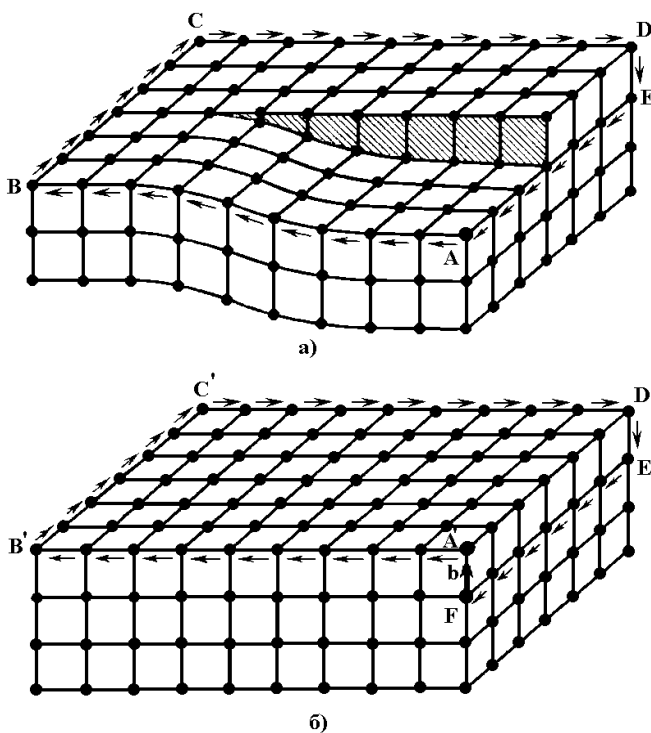


Рис. 23. Побудова вектора Бюргера для гвинтової дислокації у: а) реальному та б) ідеальному кристалі.

Для простої кубічної ґратки кристалу вектор \vec{b} за абсолютною величиною дорівнює одній міжплощинній відстані у площині і напрямку зсуву.

На відміну від крайової дислокації, коли вектор Бюргера є міжплощинною відстанню обірваної площини, у випадку гвинтової дислокації це є кроком гвинта у напрямку дислокації (рис. 23 а, б).

В загальному випадку вектор Бюргера це є циркуляція тензору пружних зміщень навколо лінії дислокації:

$$\vec{b} = \oint \mathbf{u}_L dL \quad (84)$$

Уявлення про вектор Бюргерса дозволяє відрізнити дислокації від ланцюжків вакансій та міжвузлових атомів. Контур Бюргерса навколо області, що містить лінійний ланцюжок точкових дефектів не відрізняється від контуру Бюргерса навколо бездефектної області. Для ланцюжка точкових дефектів вектор Бюргерса дорівнює нулю і лише для дислокацій він відрізняється від нуля.

Вектор Бюргерса є найбільш інваріантною характеристикою дислокації і є однаковим для всіх ділянок лінії дислокації і зберігається під час руху дислокації.

Умова інваріантності вектору Бюргерса впливає з того, що дислокація не може закінчуватись всередині кристалу, а повинна бути чи замкнена сама на себе в петлю, або виходити на поверхню, або розгалужуватись на інші дислокації.

Якщо дислокація з вектором Бюргерса \vec{b}_1 розділяється всередині кристалу на дві дислокації з векторами Бюргерса \vec{b}_2 і \vec{b}_3 , тоді виконується умова: $\vec{b}_1 = \vec{b}_2 + \vec{b}_3$, чи в загальному вигляді:

$$\sum \vec{b}_i = 0 \quad (85)$$

Рівняння (85) називають **умовою Франка**: якщо вважати всі дислокації спрямованими в точку їх розгалуження (дислокаційний вузол) тоді сума їх векторів Бюргерса в вузлі повинна дорівнювати нулю; знак \vec{b} в цьому випадку визначається напрямом руху по контуру, що спостерігається в точці розгалуження.

Величину і напрям вектора Бюргерса записують через його компоненти по основним кристалографічним осям: $\vec{b} = na\langle hkl \rangle$, де a є параметром ґратки у кристалографічному напрямку вектора Бюргерса $\langle hkl \rangle$.

Кількість векторів Бюргерса залежить від обраного напрямку и симетрії кристалу, наприклад, в кубічній ґратці існує три ребра типу $\langle 010 \rangle$, а вектори Бюргерса у кожному з них можуть мати прямий і зворотний напрямок. Це означає, що завжди існує 6 еквівалентних векторів Бюргерса типу $a\langle 010 \rangle$. Векторів типу $a\langle 110 \rangle$ - 8, в той час як $a\langle 111 \rangle$ має 12 векторів.

Дислокації з найменшими векторами Бюргерса є найбільш енергетично стійкими і найбільш рухливими. Крім того, вони мають найменшу енергію. В кубічному кристалі такою є дислокація $a\langle 100 \rangle$.

В зв'язку з тим, що вектор Бюргерса є трансляцією, яка пов'язана з напрямком і міжплощинної відстанню, тоді його модуль, який називають **потужністю дислокації** визначають за формулою:

$$|\vec{b}| = na\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (86)$$

Дані про потужність дислокацій для кристалографічних ґраток зведені у таблицю 5.

Таблиця 5. Вектори Бюргерса та потужність дислокацій кристалічних структур.

Гратка Браве	Вектор Бюргерса	Число еквівалентних векторів	b^2
Тригональна (проста)	$\langle 100 \rangle$	6	a^2
	$\langle 110 \rangle$	6	$4a^2 \cos^2 \frac{\alpha}{2}$
	$\langle \bar{1}10 \rangle$	6	$4a^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2}$
	$\langle 111 \rangle$	2	$9a^2 \left(1 - \frac{4}{3} \sin^2 \frac{\alpha}{2}\right)$
	$\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$	6	$a^2 \left(1 + 4 \sin^2 \frac{\alpha}{2}\right)$
Тетрагональна проста	$\langle 100 \rangle$	4	a^2
	$\langle 001 \rangle$	2	c^2
Тетрагональна об'ємцентрована $\left(\frac{c}{a} < \sqrt{2}\right)$	$\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$	8	$\frac{a^2}{2} + \frac{c^2}{2}$
	$\langle 100 \rangle$	4	a^2
	$\langle 001 \rangle$	2	c^2
Гексагональна (проста)	$\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$	6	a^2
	$\langle 0001 \rangle$	2	c^2
Кубічна примітивна	$\langle 100 \rangle$	6	a^2
Кубічна об'ємцентрована	$\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$	8	$\frac{3}{4}a^2$
	$\langle 100 \rangle$	6	a^2
Кубічна гранецентрована	$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$	12	$\frac{1}{2}a^2$

Рух дислокацій можна описати таким чином. Нехай змішана дислокація, яка характеризується елементарним відрізком $d\vec{l}$ та вектором Бюргерса \vec{b} рухається у напрямі $d\vec{z}$. Тоді на цих трьох векторах можна побудувати об'єм:

$$dV = \left[d\vec{z} \times d\vec{l} \right] \cdot \vec{b} \quad (87)$$

що є еквівалентним об'єму, який пересувається з рухом дислокації. Проаналізуємо рівняння (87).

1. У випадку, коли $dV = 0$, рух дислокацій не супроводжується переносом маси або зміною об'єму кристалу.

2. Для змішаних та крайових дислокацій \vec{b} не є паралельним $d\vec{l}$ і тому вираз (87) дорівнює нулю, якщо $d\vec{z}$ (ковзання) лежить в одній площині з \vec{b} і $d\vec{l}$.

3. Коли $dV \neq 0$, маємо перенос маси, який виникає в результаті руху дислокації у всіх площинах, крім площини ковзання.

4. Для гвинтових дислокацій, де \vec{b} є паралельним $d\vec{l}$, вираз (87) дорівнює нулю у будь-якому напрямку $d\vec{z}$. Це означає, що рух гвинтової дислокації завжди є консервативним, тобто рух гвинтової дислокації здійснюється ковзанням.

Якщо до кристалу прикласти силу \vec{F} , то кристал видовжиться на $d\vec{z}$ і буде виконана робота:

$$A = \left(\vec{F} \cdot d\vec{z} \right) \quad (88)$$

Ця сила \vec{F} утворює в кристалі поле напружень σ_{ij} . Під дією компоненти зсуву $\vec{\tau}$ (вектор зсуву) цього напруження σ_{ij} , яка діє у площині ковзання, елемент лінії дислокації $d\vec{l}$ зсувається на $d\vec{z}$. Тобто виникає зсув на величину \vec{b} на площині $\left[d\vec{l} \times d\vec{z} \right]$. Сила, яка діє на кристал на цій площині:

$$F_z = \vec{\tau} \left[d\vec{l} \times d\vec{z} \right] \quad (89)$$

Виконує роботу:
$$A = \left(\vec{b} \cdot \vec{F}_z \right) = \left(\vec{b} \cdot \vec{\tau} \left[d\vec{l} \times d\vec{z} \right] \right) = \left[\left(\vec{b} \cdot \vec{\tau} \right) \times d\vec{l} \right] d\vec{z} \quad (90)$$

Робота в (90) тотожно дорівнює роботі по зміщенню дислокацій $d\vec{l}$ на відстань $d\vec{z}$ (88):

$$A = \left(d\vec{l} \cdot d\vec{z} \right) \quad (91)$$

Сила, що діє на дислокацію:
$$f = \frac{\partial A}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\left(\vec{b} \cdot \vec{\tau} \right) \times d\vec{l} \right] d\vec{z} \quad (92)$$

Якщо на площину ковзання діє зсувне напруження τ , тоді на одиницю довжини дислокації діє сила, величина якої:
$$f = \vec{\tau} \cdot \vec{b} \quad (93)$$

Тобто в області дислокацій існує локальна концентрація напружень, величина якої залежить від величини вектору Бюргерса.

Енергія дислокації – це додаткова енергія, яку треба витратити на спотворення ґратки для утворення дислокації. Пружна енергія дислокації є пропорційною модулю зсуву кристалу G і ступеню спотворення кристалу, який характеризується вектором Бюргерса:
$$U = Gb^2 \quad (94)$$

Однією з найважливіших характеристик дислокаційної структури є густина дислокацій – сумарна довжина усіх ліній дислокацій в одиниці

об'єму:

$$\rho = \frac{\sum_i l_i}{V} = \frac{L}{V} \quad [\text{см}^{-2}] \quad (95)$$

де $L = \sum_i l_i$ - сумарна довжина всіх ліній дислокацій у кристалі. Це тензор, компоненти якого залежать від орієнтації вектору Бюргерса і ліній дислокацій. **Число ліній дислокацій, що перетинають одиницю поверхні кристалу, дорівнює числу ліній дислокацій в об'ємі, який обмежує поверхню.**

3.3. Поверхневі дефекти

Область кристалу зі значним порушенням періодичності розташування атомів, яка має форму деякої поверхні, а її товщина у напрямку, перпендикулярному до поверхні, складає одну - дві міжплосинні відстані називають поверхневим дефектом. Поверхневий дефект складається з великої кількості атомів.

До поверхневих дефектів відносять: 1) великокутові межі між зернами, 2) малокутові межі між субзернами, 3) дефекти пакування, 4) межі двійників і доменів, 5) антифазні межі і 6) поверхню кристалу.

Великокутові межі між зернами характерні для твердих тіл з полікристалічною структурою (структура складається великої кількості маленьких монокристалів-зерен, які по різному зорієнтовані між собою (рис. 24). Термін великокутовий вживається тому, кристалографічні напрямки в сусідніх зернах складають кути, які досягають десятки градусів.

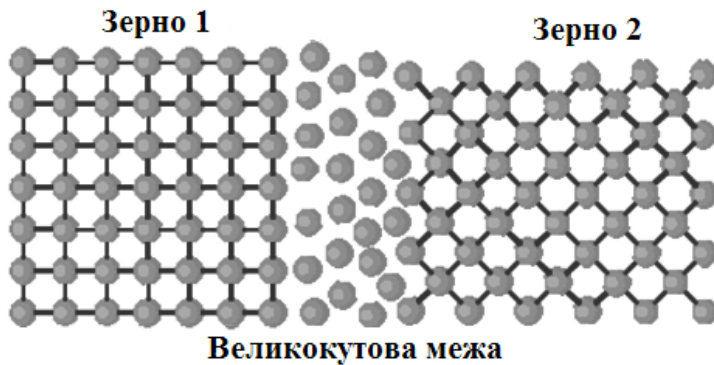
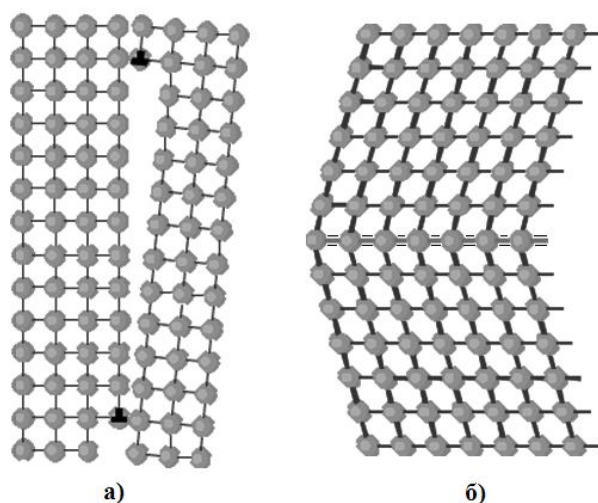


Рис. 24. Великокутова межа між зернами.

Великокутова межа – це перехідний шар, який має товщину від одного до п'яти нанометрів і в якому порушено розташування атомів, існують скупчення дислокацій і підвищена концентрація домішок.

У випадку **малокутових меж** між зернами полікристалів, кожне зерно складається з окремих субзерен, які утворюють субструктуру. Субзерна є неорієнтованими відносно одне одного на кути θ від декількох часток, до одиниць градусів ($<5^0$) (рис. 25 а). **Малокутові межі** складаються із сукупності дислокацій. Зв'язок кута θ з модулем вектора Бюргерса крайових дислокацій мало кутової межі і відстанню D між ними:

$$\operatorname{tg} \theta \approx \theta \approx \frac{b}{D} \quad (96)$$



Крім того, до поверхневих дефектів відносять також двійники, про які йшлося раніше (рис. 25 б). Це є утворенням у монокристалі областей зі змінною орієнтацією кристалічної структури дзеркально симетричною відносно площини, чи орієнтованою навколо поворотної осі двійникування тощо.

До поверхневих дефектів відносять також **дефекти пакування**.

Рис. 25. Поверхневі дефекти: а) субзерна, б) двійники.

Як відомо, для стійкості кристалічної структури повинна виконуватись умова мінімуму її потенційної енергії. Одним з факторів, який зменшує потенційну енергію, є максимальне зближення структурних одиниць з утворенням щільного пакування. Якщо розглядати атоми як тверді кулі, тоді ці кулі можуть формувати шар у структурі, щільно прилягаючи одна до одної. При цьому утворюється ряд куль, які заповнюють більшу частину простору, і порожнини між ними. Наступний ряд куль, для того щоб пакування було більш щільним, повинен накладатися на порожнини. При цьому треба враховувати, що сорт куль може бути різним. В загальному випадку коефіцієнт компактності визначається зі співвідношення:

$$K = \frac{v_b}{v_b + v_v} \quad (97)$$

де v_b - об'єм куль, v_v - об'єм порожнин.

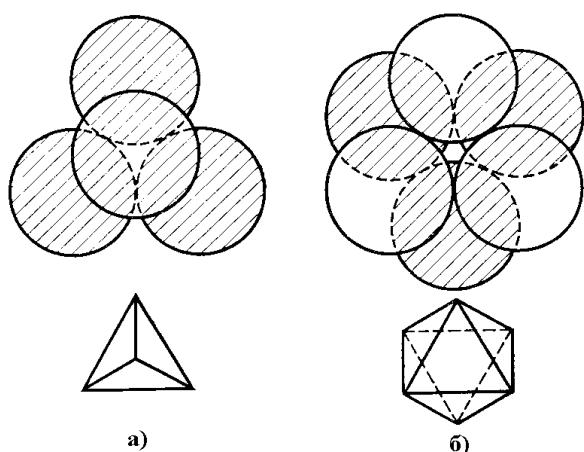


Рис. 26. Способи накладання шарів в щільнопакованих структурах: а) тетраедричний, б) октаедричний.

Крім того, способів накладання куль у сусідніх шарах існує два: або кулі накладаються таким чином, щоб утворювати тетраедр і маємо тетрапору (рис. 26 а), чи кулі накладаються таким чином, щоб утворити октаедр і маємо октапору (рис. 26 б).

Кількість октапор дорівнює кількості куль, а кількість тетрапор є вдвічі більшим. Якщо розглянути чергування атомів (позначимо через A) з порожнинами між кулями в шарі кристалу, тоді в цих трикутноподібних порожнинах існує два варіанти розташування вершини: вверх B і вниз C . За допомогою цих трьох об'єктів можна повністю скласти уяву про щільність та характер пакування шарів у кристалі.

Найщільнішим є пакування за схемою $ABABABAB\dots$ для двохшарових пакувань (гексагональна сингонія) і $ABCABCABCABC\dots$ - для трьохшарових (кубічна сингонія). Але в чергуванні шарів у щільно упакованих структурах можуть виникати порушення закономірності. Ці порушення і є дефектами пакування.

У випадку, коли прошарок складається з трьох шарів, маємо структуру символічно записану як $ABCABCABCABC\dots$, але якщо починаючи з якогось шару порядок чергування шарів змінити, тоді маємо двійник $ABCABC \downarrow VACBAC$, де \downarrow вказує на розташування межі двійників. Зворотна зміна порядку через декілька шарів дає відновлення попереднього порядку чергування і утворюється двійників прошарок $\dots ABCABC \downarrow VACBACVAC \uparrow ABCABC \dots$

Але двійниковий прошарок може складатися і з одного шару - $\dots ABCABC \downarrow B \uparrow CABCAV\dots$. Цей випадок описує **дефект пакування типу віднімання**.

Якщо прошарок двійника складається з двох шарів - $ABCABC \downarrow VA \uparrow VCAVCA$, тоді такий дефект називають **дефектом пакування типу занурення**. Його можна отримати додаючи до ГЦК пакування один зайвий щільноупакований шар.

Іноді дефекти пакування зриваються всередині кристалу, утворюючи своїми краями лінійні дефекти, що називають **частковими або неповними дислокаціями**.

Найбільш явним поверхневим дефектом є поверхня кристалу, тому що на поверхні порушується періодичне розташування атомів. За рахунок цього поверхня знаходиться у напруженому стані і має поверхневу енергію. Намагання кристалу мати мінімум енергії приводить до мінімізації поверхні кристалу. Тому, частково, кристали мають форму опуклого багатограннику. Треба зауважити, що поверхневі дефекти зустрічаються не тільки на поверхні кристалу, але й в його середині, тому що у процесі зростання кристалу одночасно формується декілька центрів кристалізації. Це приводить до формування полікристалічної структури з зернами близько орієнтованої структури та призводить до неминучих порушень у періодичному розташуванні атомів.

3.4. Об'ємні дефекти

У випадку об'ємного дефекту область кристалу з порушеннями періодичного розташування атомів має форму об'ємного тіла, розміри якого

складають декілька міжатомних відстаней. Це 1) включення інших фаз, 2) субмікропори, які є результатом ізотропного зростання накопичень вакансій, 3) субмікротріщини, 4) субмікробульки, 5) сегрегації тощо.

Субмікробульки виникають у процесі зростання кристалів з розчинів і затравок, в яких присутні розчинені гази, які спричиняють стабілізацію вихідних субмікропор за рахунок високого тиску всередині них.

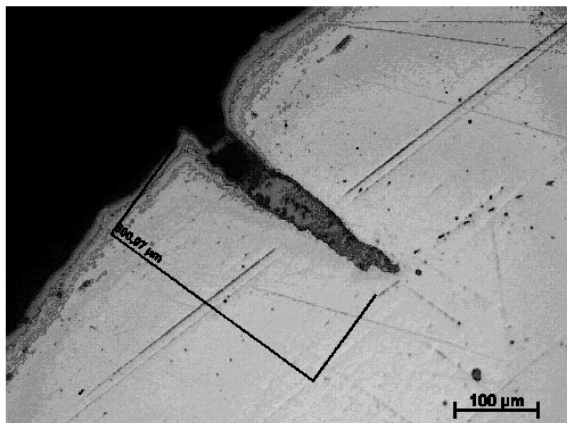


Рис. 27. Утворення тріщини як об'ємного дефекту.

Сегрегації сторонніх атомів виникають за рахунок легуючих елементів, коли починається розпадання пересиченого твердого розчину і виникають зародки нової фази.

Субмікротріщини виникають під дією зсувного напруження за рахунок злиття дислокацій на початку дислокаційного накопичення. Довжина рівноважної субмікротріщини залежить від кількості дислокацій, які увійшли в порожнину.

Мікродефекти можуть виникати в процесі перетворення рідкої складової в тверду під час кристалізації, в результаті фазових перетворень, поліморфних перетворень, під дією нерівноважної пластичної деформації тощо. Мікродефекти погіршують механічні властивості кристалу.

Мікрровключення інших фаз використовують, навпаки, для покращення механічних властивостей кристалів і твердих тіл.

На сьогодні форму та розміри об'ємних дефектів регулюють за допомогою спеціальних термічних обробок в комбінації з іншими формами фізичного впливу. Дефекти суттєво впливають на механічні та інші фізичні властивості кристалу а пластична деформації, руйнування та двійникування кристалу включають дефектний механізм опису цих явищ.

Тема 4. Явища тепло- і масопереносу у кристалах

4.1. Теплопровідність кристалів

Якщо у кристалі існують точки або ділянки, між якими виникає різниця температур, тоді встановлюється процес, який спрямований на вирівнювання температури у кристалі. **Властивість кристалів передавати теплову енергію з однієї точки до іншої, якщо між ними виникає різниця температур і характеризує теплопровідність.**

Рівняння теплопровідності твердого середовища визначається із закону збереження енергії у вигляді рівняння неперервності для кількості тепла. Кількість тепла у одиниці об'єму за одиницю часу можна записати у вигляді:

$$T \frac{\partial S}{\partial t} = \text{div} Q \quad (98)$$

де S - ентропія одиниці об'єму, а Q - густина потоку тепла. Потік тепла для ізотропного середовища має вигляд:

$$Q = -\lambda \cdot \nabla T \quad (99)$$

де λ - коефіцієнт теплопровідності. Вираз для ентропії можна знайти врахувавши теплове розширення тіла при нагріванні його від температури T_0 до T , в результаті якого виникає деформація тіла зі зміщенням, яке описується тензором другого рангу u_{ij} . В цьому випадку вільна енергія $F(T)$ при розкладанні, коли різниця температур $T - T_0$ мала, має вигляд:

$$F(T) = F_0(T) - K\Gamma(T - T_0)u_{ij} + \dots \quad (100)$$

Диференціюючи (100) $\frac{\partial F}{\partial T}$ - знаходимо вираз для ентропії:

$$S(T) = S_0(T) + K\Gamma u_{ij} \quad (101)$$

де K - модуль всебічного стискання, Γ - температурний коефіцієнт розширення, S_0 - ентропія тіла у нерозширеному стані.

Підставивши (99) та (101) у (98) отримаємо:

$$T \frac{\partial S_0}{\partial t} + K\Gamma \cdot T \frac{\partial u_{ij}}{\partial t} = \lambda \cdot \Delta T \quad (102)$$

Враховуючи термодинамічне співвідношення

$$C_p - C_v = K\Gamma^2 T \quad (103)$$

та похідну від S_0 , коли $u_{ij} \equiv \text{div} \vec{u} = 0$,

$$\frac{\partial S_0}{\partial t} = \frac{\partial S_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{C_v}{T} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (104)$$

отримаємо:

$$C_v \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{C_p - C_v}{K} \frac{\partial}{\partial t} \text{div} \vec{u} = \lambda \cdot \Delta T \quad (105)$$

У твердих тілах другий член в рівнянні (105) має порядок $\frac{C_p - C_v}{C_v}$ у

порівнянні з першим членом, але у твердих тілах різниця між теплоємностями дуже невелика і цим членом можна знехтувати. У цьому випадку вираз (105) спрощується:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = R \Delta T \quad (106)$$

де $R = \frac{\lambda}{C}$ - коефіцієнт температуропровідності, C - середня теплоємність одиниці об'єму.

Враховуючи те, що кристал є анізотропним твердим тілом, закон Фур'є (99) для теплопровідності ізотропного тіла у випадку анізотропного тіла

буде мати вигляд:

$$Q_i = -\Lambda_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j} \quad (107)$$

Полярний тензор другого рангу Λ_{ij} називають тензором коефіцієнтів теплопровідності. Знак мінус у рівнянні вказує на те, що тепло передається від більш гарячих ділянок кристалу до більш холодних. З рівняння (107) випливає, що кожна компонента Q_i залежить від усіх трьох компонентів градієнта температури. Рівняння теплопровідності для кристалів у загальному випадку буде мати вигляд:

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \Lambda_{ij} \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_j} \quad (108)$$

Тензор другого рангу Λ_{ij} є симетричним тензором, тобто: $\Lambda_{ij} = \Lambda_{ji}$. Це випливає із *принципу Онсагера*, який вказує, що якщо у термодинамічно рівноважній системі виникла локалізована у просторі флуктуація температури, тоді вона буде згасати з часом відповідно до рівняння теплопровідності. Це означає, що симетричний тензор має вигляд:

$$\Lambda_{ij} = \begin{pmatrix} \Lambda_{11} & \Lambda_{12} & \Lambda_{13} \\ \Lambda_{12} & \Lambda_{22} & \Lambda_{23} \\ \Lambda_{13} & \Lambda_{23} & \Lambda_{33} \end{pmatrix} \quad (109)$$

Приведений до головних осей тензор буде мати вигляд:

$$\Lambda_{ij} = \begin{pmatrix} \Lambda_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \Lambda_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \Lambda_{33} \end{pmatrix} \quad (110)$$

В цьому випадку рівняння (107) буде мати вигляд:

$$Q_1 = -\Lambda_{11} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad Q_2 = -\Lambda_{22} \frac{\partial T}{\partial y}, \quad Q_3 = -\Lambda_{33} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (111)$$

Головні значення тензору теплопровідності завжди є позитивними. Кількість незалежних компонент тензору Λ_{ij} залежить від симетрії кристалу (таблиця 6). Вигляд характеристичних поверхонь для коефіцієнтів теплопровідності можна визначити з рівняння: $\Lambda_{11}x^2 + \Lambda_{22}y^2 + \Lambda_{33}z^2 = 1$ (112)

Експериментально форми ізотермічних поверхонь, які є характеристичними поверхнями тензору коефіцієнтів теплопровідності, можна визначити, якщо до пластинки покритої воском, прикласти кінець нагрітого дроту. Тепло буде розповсюджуватись по пластині і розтоплювати віск по межі, що має форму еліпсоїду чи кола, в залежності від симетрії кристалу і орієнтації пластини, формуючи фігури плавлення (рис. 28).

Якщо розв'язати рівняння (107) відносно $\frac{\partial T}{\partial x_i}$, тоді отримаємо:

$$\frac{\partial T}{\partial x_i} = -N_{ij} Q_j \quad (113)$$

де N_{ij} - коефіцієнти теплового опору, що утворюють симетричний полярний тензор 2-го рангу.

Таблиця 6. Вплив симетрії кристалу на симетрію тензору теплопровідності.

Сингонія	Число незалежних компонентів	Компоненти тензору теплопровідності	Характеристичні поверхні
Триклинна	6	$\begin{pmatrix} \Lambda_{11} & \Lambda_{12} & \Lambda_{13} \\ \Lambda_{12} & \Lambda_{22} & \Lambda_{23} \\ \Lambda_{13} & \Lambda_{23} & \Lambda_{33} \end{pmatrix}$	Трьохосний еліпсоїд (орієнтування не задане)
Моноклинна	4	$\begin{pmatrix} \Lambda_{11} & 0 & \Lambda_{13} \\ 0 & \Lambda_{22} & 0 \\ \Lambda_{13} & 0 & \Lambda_{33} \end{pmatrix}$	Трьохосний еліпсоїд, одна з осей співпадає з кристалографічною віссю.
Ромбічна	3	$\begin{pmatrix} \Lambda_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \Lambda_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \Lambda_{33} \end{pmatrix}$	Трьохосний еліпсоїд з осями, паралельними кристалографічним осям
Тригональна Тетрагональна Гексагональна	2	$\begin{pmatrix} \Lambda_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \Lambda_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \Lambda_{33} \end{pmatrix}$	Еліпсоїд повертання навколо вісі симетрії
Кубічна	1	$\begin{pmatrix} \Lambda_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \Lambda_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \Lambda_{11} \end{pmatrix}$	Сфера

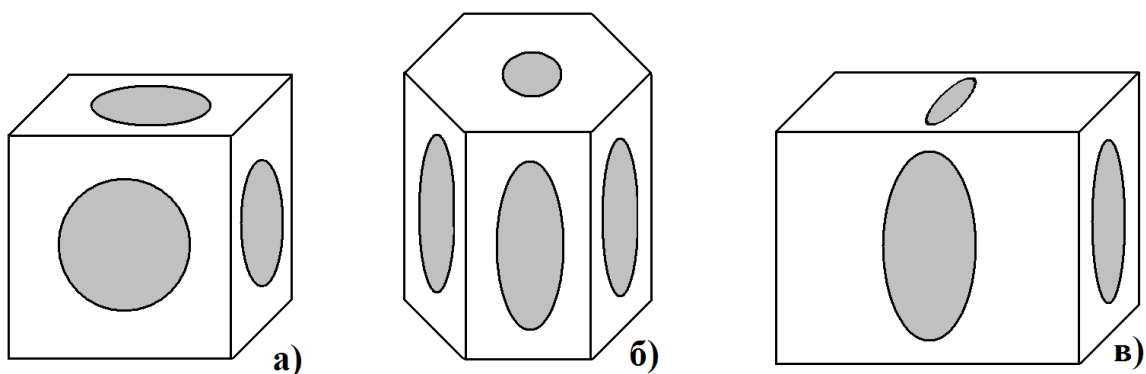


Рис. 28. Фігури плавлення на гранях: а) кубічного, б) гексагонального і в) ромбічного кристалів.

У загальному випадку існує два основних механізми теплопровідності у твердих тілах: 1) атомними коливаннями (фононна теплопровідність Λ_p), яка є характерною для діелектриків, і 2) вільними електронами (електронна теплопровідність Λ_e), яка є характерною для металів. Щодо

напівпровідників, в них є суттєвими обидва основних механізми теплопровідності із врахуванням впливу домішок та інших факторів.

У діелектричних кристалах відсутні вільні електрони, тому передача тепла відбувається за рахунок коливань атомів, які зв'язані між собою у кристалічній ґратці. Якщо якась ділянка кристалу нагрівається, тоді амплітуда коливань кристалічної ґратки в ньому збільшується. Оскільки частинки пов'язані у кристалі пружними силами, тоді збільшення амплітуди коливань на одній ділянці призводить до збільшення коливань сусідніх частинок. У кристалі виникає пружна хвиля, що розповсюджується зі звуковою швидкістю і кінетична енергія коливань переноситься до холоднішої ділянки кристалу.

Механізм розповсюдження теплових коливань є аналогічним механізму розповсюдження пружних хвиль. Згідно теорії Дебая, енергія ґратки, в якій розповсюджується хвиля з частотою ν (*енергія пружної хвилі*)

може мати лише дискретні значення:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \cdot h\nu, \quad (114)$$

де $n = 0, 1, 2, 3 \dots$ - квантове число, $h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ Дж/с - стала Планка.

Мінімальна (нульова) енергія ґратки відповідає рівню $n = 0$ і дорівнює $\frac{1}{2} h\nu$.

Мінімальну порцію енергії, яку в змозі передати або прийняти ґратка складає $\varepsilon = h\nu$. Цю порцію (квант) енергії теплових коливань ґратки і називають фононом і розглядають як квазічастинку. Середня кількість фононів з енергією ε , що випромінюється при температурі T описується *статистичним розподілом Бозе-Енштейна*:

$$N(\varepsilon) = \left(e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1 \right)^{-1} \quad (115)$$

де k - стала Больцмана. Тобто, коли $T = 0$ - у кристалі фонони відсутні, але зі збільшенням температури їх кількість збільшується і при високих температурах вираз (115) спроститься:

$$N(\varepsilon) = \left(e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1 \right)^{-1} \Big|_{T \rightarrow \infty} \approx \frac{k}{\varepsilon} T \quad (116)$$

Частота зіткнень вибраного фонона з іншими повинна бути пропорційна кількості фононів, а довжина вільного пробігу ℓ буде зворотно пропорційна їх числу:

$$\ell \sim \frac{1}{T} \quad (117)$$

В умовах низьких температур кількість фононів зменшується згідно експоненційного закону і середня довжина пробігу збільшується:

$$\ell \sim \exp\left(\frac{\theta_D}{2T}\right) \quad (118)$$

де θ_D - температура Дебая. *Температура Дебая – це величина, що є максимальним квантом енергії, який здатен збуджувати коливання ґратки.* Для більшості твердих тіл температура Дебая знаходиться у

інтервалі 100 – 400 К, але для берилію ($\theta_D = 1440 \text{ К}$) і для алмазу ($\theta_D = 2230 \text{ К}$) вона є аномально високою у наслідок підвищеної жорсткості міжатомних зв'язків.

Подання коливань ґратки як квазічастинок фононів, дозволяє розглядати процес теплопровідності як процес зміни концентрації фононного газу і дозволяє застосувати кінетичну теорію газу. Якщо фонон як частка переносить енергію, рухаючись вздовж, наприклад, вісі X, тоді в умовах теплової рівноваги кількість фононів за одиницю часу, що перетнули

одиничну площину в обох напрямках однакова і складає $\frac{1}{2}n\langle v_x \rangle$, де n - концентрація частинок, $\langle v_x \rangle$ - усереднена компонента швидкості. Під час руху фонону з локальної області з температурою $T + \Delta T$ до області з температурою T він втрачає енергію $c\Delta T$, де c - теплоємність, віднесена до одного фонону. Якщо зміна температури виникає на відстані довжини вільного пробігу ℓ , тоді:

$$\Delta T(x) = \frac{\partial T}{\partial x} \ell = \frac{\partial T}{\partial x} v_x \tau \quad (119)$$

де τ - середній час між взаємодією (розсіюванням) фононів. Тоді повний потік тепла, що переносять фонони в обох напрямках визначається як:

$$Q = -n\langle v^2 \rangle c \cdot \tau \frac{dT}{dx} = -\frac{1}{3} n v^2 c \cdot \tau \frac{dT}{dx} \quad (120)$$

Вважаючи швидкість усіх фононів однаковою, (120) можна навести як:

$$Q = -\frac{1}{3} C v_s \ell \frac{dT}{dx} \quad (121)$$

де $C \equiv nc$ - теплоємність, v_s - швидкість звука.

Аналогічні вирази отримаємо і для двох інших осей. Порівнявши (109) з (121) маємо вираз для **фононної теплопровідності**:

$$\Lambda_p = \frac{1}{3} C v_s \ell \quad (122)$$

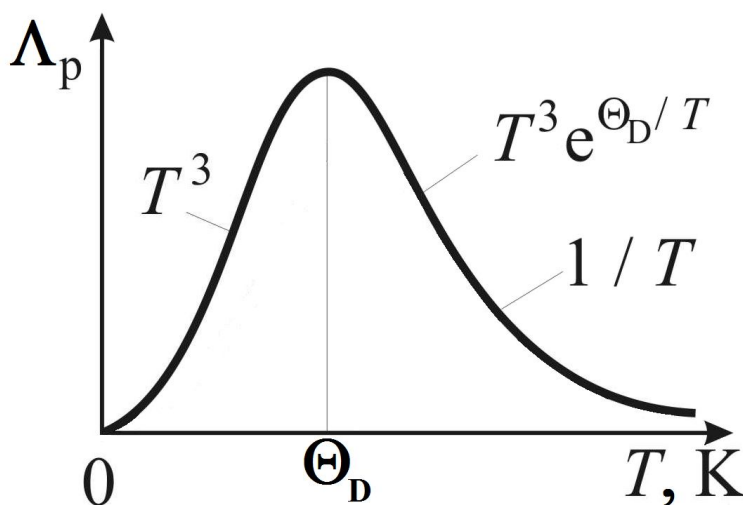


Рис. 29. Температурна залежність фононної теплопровідності кристалів.

Враховуючи складну залежність довжини вільного пробігу та теплоємності від температури, залежність коефіцієнту тепло провідності діелектричного кристалу буде мати максимум, коли $T = \theta_D$ (рис. 29).

Незважаючи на наявність у (225) швидкості звуку, тепло у кристалі

розповсюджується значно повільніше. Це пов'язано як із взаємодією фононів між собою та дефектами ґратки, так із ангармонізмом коливань внаслідок теплового розширення кристалу при підвищенні температури, тощо.

В металах існує значна кількість вільних електронів, наявність яких і обумовлює електронний механізм теплопровідності. На відміну від фононів, розподіл яких описується статистикою Бозе-Ейнштейна (115), розподіл електронів описується *статистикою Фермі-Дірака* і середня кількість

електронів визначається виразом:

$$N(\varepsilon) = \left(e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}} + 1 \right)^{-1} \quad (123)$$

Для електронного Фермі газу питома теплоємність згідно теорії Зоммерфельда, має вигляд:

$$C_e = \frac{\pi^2}{2} k^2 T \frac{n_e}{\varepsilon_F} \quad (124)$$

Звідки, використавши знову (120) маємо вираз для *електронної теплопровідності*:

$$\Lambda_e = \frac{\pi^2}{3} \frac{n_e k^2 \tau}{m_e} T \quad (125)$$

де τ - середній час між взаємодією (розсіюванням) електронів. Концентрацію електронів n_e можна визначити з виразу:

$$n_e = \int_0^{\infty} D(\varepsilon) N(\varepsilon) d\varepsilon \quad (126)$$

де $D(\varepsilon)$ - густина електронних станів, яка характеризує кількість станів, що припадають на одиничний інтервал зміни енергії. Густина електронних станів має вигляд (рис. 30) і приймає значення:

$$D(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{8 \cdot \sqrt{2\pi} \cdot m_e^{3/2} V}{h^3} \sqrt{\varepsilon}, & \varepsilon > 0 \\ 0, & \varepsilon < 0 \end{cases} \quad (127)$$

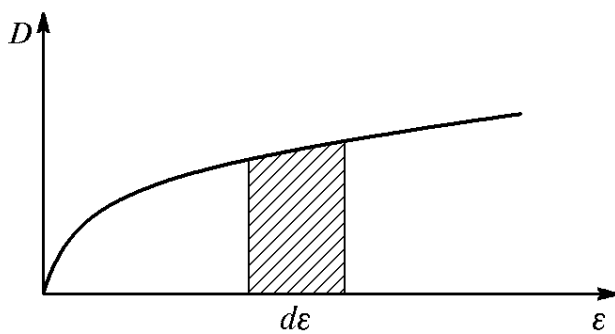


Рис. 30. Густина станів вільних електронів.

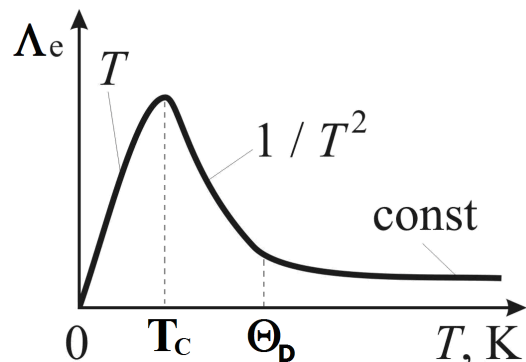


Рис. 31. Температурна залежність електронної теплопровідності металів.

де V - об'єм кристалу, m_e - маса електрону. Враховуючи (123) вираз (126) буде мати вигляд:

$$n_e = \int_0^{\infty} \frac{D(\varepsilon)}{\left(e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}} + 1 \right)} d\varepsilon \quad (128)$$

В залежності від температури з урахуванням, що $D(\varepsilon) \sim C\sqrt{\varepsilon}$, існує три характерні ділянки температурної залежності електронної теплопровідності (рис. 31):

- 1) поблизу абсолютного нуля, коли $T \cong 0$, $\Lambda_e \sim T$;
- 2) у інтервалі температур $0 < T \ll \Theta_D$, $\Lambda_e \sim \frac{1}{T^2}$;
- 3) при високих температурах $T \gg \Theta_D$, $\Lambda_e \sim \text{const}$.

Теплопровідність чистих металів у десятки разів більше ніж теплопровідність діелектриків: $\Lambda_p \approx 0.01 \cdot \Lambda_e$. Тобто, електронний внесок у теплопровідність у металів значно вищий за фоновий. У випадку відсутності вільних електронів суттєвою є фонова теплопровідність.

У напівпровідниках суттєвими є вплив різних механізмів теплопровідності, які не обмежуються тільки електронним і фоновим.

Біполярна теплопровідність характерна для напівпровідників у області власної електропровідності. Кількість електронів і дірок у гарячій області перевищує їх кількість у холодній області і це викликає дифузійний рух електронно-діркових пар від більш гарячої до більш холодної області. Цей процес супроводжується поглинанням енергії для утворення таких пар на більш гарячій ділянці з її виділенням на холодній ділянці внаслідок рекомбінації електронно-діркової пари. Енергія такої пари значно більша енергії окремого носія, що приводить до додаткового теплового потоку і додаткової **біполярної теплопровідності**:

$$\Lambda_b = \left(\frac{k}{e} \right)^2 \left[A + \frac{\sigma_p \sigma_n}{(\sigma_p + \sigma_n)} \left(B + \frac{\Delta E}{kT} \right)^2 \right] \quad (129)$$

де A і B - константи, σ_p і σ_e - електропровідності дірок і електронів. Для реальних напівпровідників вираз (129) може доповнитися додатковими членами, які відображають складну структуру енергетичних зон.

Що стосується **фотонної теплопровідності**, яка є суттєвою для напівпровідників де фотони мають велику довжину вільного пробігу, то вона

описується формулою Генцеля:

$$\Lambda_{ph} = \frac{16 \tilde{n}^2 \sigma_0 T^3}{3 \kappa} \quad (130)$$

де \tilde{n} - показник заломлення, σ_0 - стала Стефана-Больцмана, κ - коефіцієнт поглинання.

Екситонна теплопровідність, тобто теплопровідність електронного збудження, яке не пов'язане з переносом заряду чи маси, а розглядається у напівпровідниках як зв'язаний стан електрону та дірки, теж обумовлена градієнтом температур і має вигляд:

$$\Lambda_{ex} = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^3 \cdot T^2 \cdot m_{ex}^* \cdot \lambda_{ex} \cdot \left(\frac{\Delta E_{ex}}{kT} + 2 \right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{ex}}{kT} \right) \quad (131)$$

де m_{ex}^* - ефективна маса екситону, ΔE_{ex} - енергія збудження екситону.

Вважаючи що при переносі тепла у напівпровідникових кристалах різні механізми є незалежним, тобто адитивними, коефіцієнт повної теплопровідності можна розглядати як суму коефіцієнтів окремих механізмів і який в узагальненому випадку має вигляд:

$$\Lambda = \Lambda_p + \Lambda_e + \Lambda_b + \Lambda_{ph} + \Lambda_{ex} \quad (132)$$

де Λ_b - біполярна теплопровідність за рахунок перенесення тепла вільними носіями (наприклад, електронами і дірками); Λ_{ph} - фононна теплопровідність за рахунок переносу тепла випромінюванням, Λ_{ex} - екситонна теплопровідність, обумовлена рухом екситонів.

4.2. Дифузія у кристалах

Крім коливань атомів навколо положення рівноваги в вузлах кристалічної ґратки, завжди існує певна кількість атомів, енергія яких значно перевищує середню кінетичну енергію. Це дозволяє їм за певних умов здійснювати переходи до сусідніх вузлів або міжвузлів. Протягом переходу більша частина залишкової енергії атому розсіюється в ґратці і атом, займаючи сусідній вузол чи міжвузля, починає коливатися відносно нового стану рівноваги. Такі переходи можуть здійснюватися багаторазово і таким чином атом може мігрувати всередині кристалу. Цей процес називається **дифузією**. На відміну від рідин та газів, процес дифузії у твердих тілах, якими є кристали, здійснюється у певних напрямках і на фіксовані відстані. Напрямки масоперенесення атомів визначаються як симетрією кристалу та концентрацією атомів, так і умовами рівноваги. Що до швидкості дифузії, то вона залежить не тільки від зовнішніх чинників, але й від механізму дифузії та властивостей атомів і кристалічного середовища.

У відсутності зовнішніх чинників дифузія розглядається як випадкові стрибки окремих атомів у визначеному напрямку руху. Для ізотропного середовища, базуючись на теорії випадкових блукань атомів, отримано просте рівняння для дифузії у вигляді **першого закону Фіка**:

$$\tilde{J} = -D\nabla c \quad (133)$$

де \tilde{J} - потік атомів (число атомів, які дифундують через одиничну площу, яка є перпендикулярною напрямку дифузії за одиницю часу), c - концентрація атомів компоненти, D - коефіцієнт дифузії, $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$.

Емпіричний вираз (133) вказує, що дифузійний рух речовини виникає при наявності нерівномірного розподілу концентрації, тобто градієнт концентрації не дорівнює нулю. Дифузійний потік є пропорційним величині градієнту концентрації, а знак мінус означає, що напрямок є протилежним

напрямку градієнта. Коефіцієнт дифузії D вказує наскільки ефективно здійснюється дифузійне переміщення дослідженої речовини. Його розмірність - $\left[\frac{m^2}{c} \right]$.

Рівняння (133) передбачає наявність стаціонарного градієнту концентрації та стаціонарного потоку, що ускладнює експериментальне знаходження коефіцієнта дифузії внаслідок труднощів дотримання стаціонарного стану. Це означає, що більш доцільним є розгляд балансу речовини у елементарному об'ємі системи, який пов'язує градієнт концентрації зі швидкістю зміни концентрації у визначеній точці:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \tilde{J} \quad (134)$$

У випадку, коли D не залежить від координат (тобто, від концентрації і часу), підставивши (133) у (134), маємо **другий закон Фіка**:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c \quad (135)$$

де $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$. Вираз (135) ще називають **рівнянням дифузії**. У загальному випадку D - залежить від концентрації, тобто від координати та часу.

Закони Фіка описують дифузію, яка виникає за рахунок градієнту концентрацій (самодифузію). Наявність додаткових факторів у процесі дифузії описується додатковими членами у рівняннях дифузії.

У випадку анізотропного середовища, яким є кристал, дифузійні рухи речовини у різних напрямках мають різну швидкість і коефіцієнт дифузії є тензором другого рангу:

$$\tilde{J}_i^k = -D_{ij}^k \nabla_j C^k + V_i^{Fk} C^k \quad (136)$$

де \tilde{J}_i^k - потік атомів k -го сорту у напрямку i кристалічного простору; D_{ij}^k - коефіцієнт дифузії (самодифузії) атомів k -го сорту, який залежить від напрямку у кристалі; C^k - концентрація компонента k ; V_i^{Fk} - швидкість дрейфу атомів k -го сорту під дією зовнішньої сили F в i -му напрямку.

Існування дрейфу обумовлене дією зовнішнього фактору (факторів), який здійснює спрямоване масоперенесення. Він може бути викликаний електричним чи гравітаційним полями, градієнтом температури, тощо.

У випадку відсутності дії зовнішніх чинників маємо перший закон Фіка для анізотропного кристалу для k -го сорту атомів:

$$\tilde{J}_i^k = -\sum_{j=1}^3 D_{ij}^k \nabla_j C^k \quad (137)$$

де $\nabla_j C^k = \frac{\partial C^k}{\partial x} + \frac{\partial C^k}{\partial y} + \frac{\partial C^k}{\partial z}$.

Принцип Неймана вказує, що якщо група перетворень симетрії кристалу містить перетворення координат, тоді тензор коефіцієнтів дифузії

залишається інваріантним відносно такого перетворення. Тобто перехід від старої до нової системи координат дає вираз для компонент тензору коефіцієнтів дифузії (індекс k - го сорту атомів випускаємо з рівняння для зручності):

$$D'_{ij} = \sum_{l=1}^3 \sum_{m=1}^3 \alpha_{il} \alpha_{jm} D_{lm} \quad (138)$$

де α_{il} та α_{jm} - напрямляючі косинуси.

З принципу Неймана випливає, що якщо коефіцієнти α_{jl} визначають операцію симетрії для вибраної кристалічної ґратки, тоді $D'_{ij} = D_{ij}$.

Вплив симетрії кристалу на симетрію тензору коефіцієнтів дифузії зведено в таблицю 7.

Таблиця 7. Вплив симетрії кристалу на симетрію тензору коефіцієнта дифузії.

Сингонія	Число незалежних компонентів	Компоненти тензору коефіцієнту дифузії
Триклинна	6	$\begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{12} & D_{22} & D_{23} \\ D_{13} & D_{23} & D_{33} \end{pmatrix}$
Моноклинна	4	$\begin{pmatrix} D_{11} & 0 & D_{13} \\ 0 & D_{22} & 0 \\ D_{13} & 0 & D_{33} \end{pmatrix}$
Ромбічна	3	$\begin{pmatrix} D_{11} & 0 & 0 \\ 0 & D_{22} & 0 \\ 0 & 0 & D_{33} \end{pmatrix}$
Тригональна Тетрагональна Гексагональна	2	$\begin{pmatrix} D_{11} & 0 & 0 \\ 0 & D_{11} & 0 \\ 0 & 0 & D_{33} \end{pmatrix}$
Кубічна	1	$\begin{pmatrix} D_{11} & 0 & 0 \\ 0 & D_{11} & 0 \\ 0 & 0 & D_{11} \end{pmatrix}$

З таблиці видно, що завдяки симетрії тензору коефіцієнтів дифузії для кубічних кристалів достатньо визначити одну скалярну величину, внаслідок незалежності коефіцієнту дифузії від орієнтації: у напрямку $\langle 111 \rangle$ або напрямку $\langle 100 \rangle$ коефіцієнти є однаковими.

Для *гексагонального кристалу*, в якому градієнт концентрацій складає кут θ з віссю Z , коефіцієнт дифузії можна визначити з виразу:

$$D(\theta) = D_{11} \sin^2 \theta + D_{33} \cos^2 \theta \quad (139)$$

тобто потрібно знати лише два коефіцієнти дифузії, тощо.

У випадку *кубічного кристалу* значення компоненту тензора дифузії можна визначити з припущення про випадковість блукань атому як:

$$D = \frac{1}{N} d^2 \nu \quad (140)$$

де N - число сусідніх позицій, куди може перескочити атом ($N \cong 2 \div 6$); d - відстань між сусідніми кристалографічними площинами (або середня довжина стрибка дифундуючого атома); ν - сумарна частота перескоків атомів, які дифундують; $\nu = \sum_{i=1}^Z \nu_i = Z \nu_i$, де Z - координаційне число, ν_i - частота перескоку атому у найближчий i -тий вузол ґратки.

Для *ОЦК ґратки*, де $d = \frac{a\sqrt{3}}{2}$, (a - параметр ґратки), а $\nu = 8\nu_i$, маємо $D = a^2 \nu_i$.

Для *ГЦК ґратки* $d = \frac{a}{\sqrt{2}}$, $\nu = 12\nu_i$, $D = a^2 \nu_i$. Тобто, цей вираз справедливий для будь-якої кубічної ґратки.

Для *гексагональної ґратки* дифузія у площині базису дають вираз $D_{\perp} = \frac{3}{2} a^2 \nu_{\perp}$, а вздовж вісі c - $D_{\parallel} = c^2 \nu_{\parallel}$, тобто коефіцієнт дифузії є різним перпендикулярно і паралельно вісі c .

Частота перестрибувань атомів залежить від температури:

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{Q_a}{kT}\right) \quad (141)$$

де Q_a - енергія активації дифузії, ν_0 - частота «теплових ударів» атомів середовища ($\sim 10^{12} \text{ c}^{-1}$).

Враховуючи (140) і (141) отримаємо *закон Арреніуса*, який визначає залежність коефіцієнта дифузії від температури і справедливий для кубічних кристалів, що підтверджено дослідженнями за допомогою метода мічених атомів, і має вигляд:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q_a}{kT}} \quad (142)$$

де $D_0 = \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)$ - ентропійний фактор, ΔS - ентропія активації, R - газова стала. На значення D_0 і Q_a - впливають зовнішні чинники такі як наявність дефектів. Величина енергії активації дифузії також залежить від механізму дифузії.

4.2.1. Механізми дифузії

Щодо механізмів дифузії у кристалах, то їх різноманітність залежить від структурних особливостей і типу твердого тіла, наявністю домішок і дефектів, тощо.

Серед ймовірних механізмів відрізняють: 1) одночасний обмін місцями сусідніх атомів, 2) кільцевий обмін, 3) міжвузловий, 4) міжвузловий витискання, 5) вакансійний, 6) краудіонний (рис. 32). Можуть існувати і інші механізми дифузії: по дислокаціям, по границям зерен, тощо.

Детальний аналіз можливих механізмів показує, що звичайний **обмін місцями атомів** (рис. 32 а) є малоймовірним внаслідок дуже високих пружних деформацій ґратки, які він може викликати у момент обміну. Крім того, таке спотворення ґратки потребує високих значень енергії активації (~10 eV), що є малоймовірною подією.

Що стосується **кільцевого обміну**, де приймають участь декілька атомів (рис. 32 б), то незважаючи на порівняно невелику енергію активації (~3 ÷ 4 eV), ймовірність одночасного переходу усіх атомів дуже мала внаслідок значення ентропії.

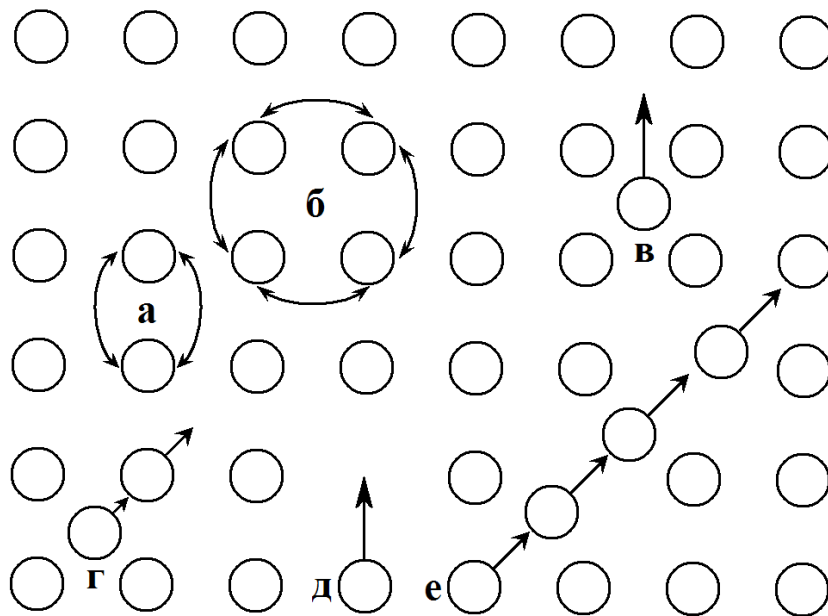


Рис. 32. Механізми дифузії в твердих тілах: а) обмін місцями, б) кільцевий обмін, в) міжвузловий, г) міжвузловий витискання, д) вакансійний, е) краудіонний.

Більш реалістичним є індивідуальний рух атому незалежно від руху його сусідів. Такі рухи атомів можливі за наявності «вільних місць», тобто дефектів кристалічної структури, що виникають в процесі зростання кристалу, або внаслідок зовнішнього впливу. Основну роль при цьому відіграють міжвузлові атоми, рівноважні дефекти, вакансії, комплекси

дефектів. **Міжвузловий механізм** (рис.32 в) дифузії також потребує великих значень енергії активації (~ 9 еВ) і є малоюмовірним у щільноупакованих структурах, але у більш «крихких» структурах можливість його реалізації збільшується.

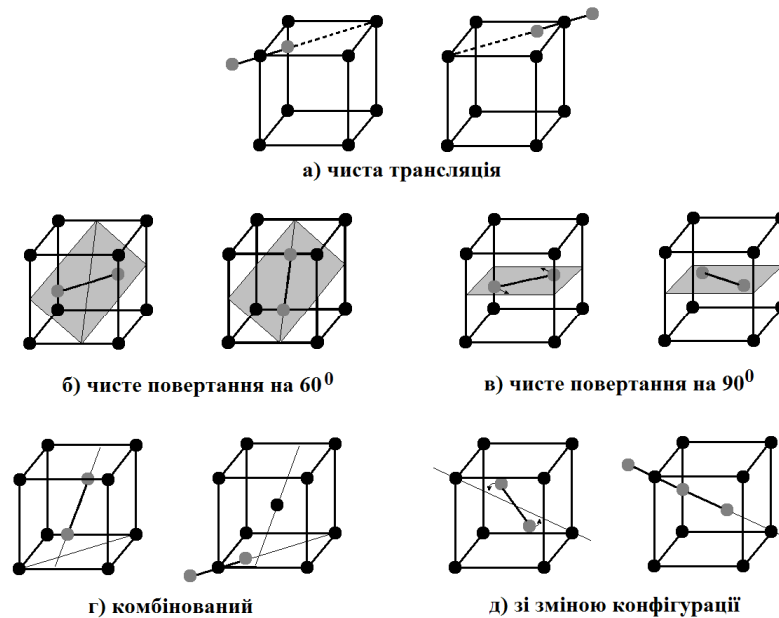
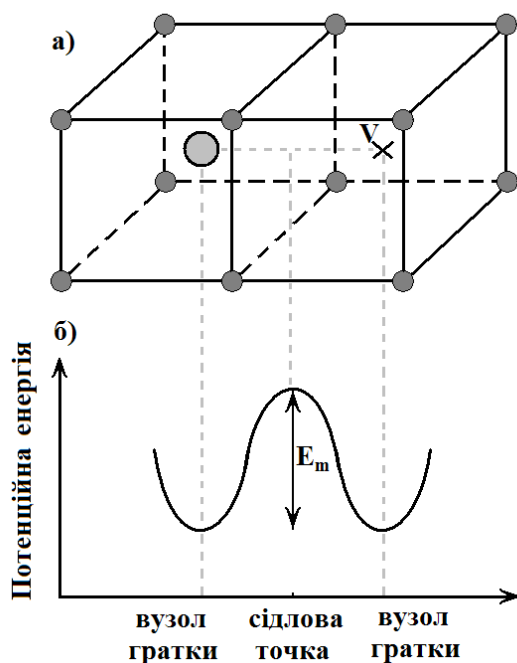


Рис. 33. Способи дифузійного руху міжвузлового атому у кубічній гратці.



Міжвузлові атоми можуть бути власними і домішковими. Існування різних міжвузлових конфігурацій (атом у октаедричних, тетраедричних порах, тощо) визначає різноманітність механізмів міжвузлової міграції. Наприклад, атом на одному кінці гантелі ОЦК гратки у процесі дифузійного стрибка наближається до іншого сусіднього атому і утворює нову гантель у сусідньому міжвузлі (рис. 33 а). При цьому способів цього дифузійного переміщення існує декілька (рис. 33 а – д).

Для реалізації **міжвузлового механізму витискання** (рис. 32 г) атом, який зазвичай знаходиться у

Рис. 34. Дифузійних рух атому у сусіднє міжвузля ОЦК гратки (а) і зміна його потенційної енергії (б).

вузлі, попадає у міжвузля, а потім рухається по гратці з невеликими її викривленнями, при цьому виштовхуючи сусідній атом у міжвузля, а сам займає вільний вузол. Утворена таким чином конфігурація двох атомів має форму гантелі, довжина плеча якої залежить від співвідношення розмірів атомів, їх взаємодією, тощо. Тобто у одиничному акті дифузії приймають участь два атоми і енергія активації є меншою.

Для реалізації **вакансійного механізму** потрібно одночасне існування двох подій: існування вакансії поряд з атомом і атом, який має енергію, що є достатньою для подолання потенційного бар'єру, які утворюють сусідні атоми, що оточують вакантний вузол V (рис. 34). Ці події є незалежними і ймовірність одночасного їх настання є добутком окремих їх ймовірностей:

$$p_D = p_V p_E, \quad D \sim p_D \quad (143)$$

де $p_V = e^{-\frac{E_V}{kT}}$ - ймовірність того, що вибраний вузол буде пустим (вакансія),
 $p_E = e^{-\frac{E_m}{kT}}$ - ймовірність існування атому з енергетичною флуктуацією (енергією активації міграції). Тоді з (143) маємо:

$$p_D = e^{-\frac{E_V}{kT}} \cdot e^{-\frac{E_m}{kT}} = e^{-\frac{E_V + E_m}{kT}},$$

$$D \sim e^{-\frac{E_V + E_m}{kT}} \sim e^{-\frac{Q_a}{kT}} \quad (144)$$

Тобто, у цьому випадку енергія активації дифузії залежать від енергії утворення вакансії E_V і від енергії активації міграції атому E_m :

$$Q_a = E_V + E_m \quad (145)$$

Енергія утворення вакансії складає $E_V \sim 1$ еВ, такий же порядок має енергія активації міграції, тобто вакансійний механізм потребує значно менших енергетичних затрат, ніж інші механізми дифузії.

У випадку радіаційного пошкодження кристалічної гратки утворюються група атомів, які містять на один атом (іон) більше у ланцюгу, ніж кількість вузлів – **краудіони**. Краудіон рухається шляхом зміщення надмірного атому вздовж напрямку щільного пакування. Рухливість таких дефектів дуже висока за рахунок руху атомів на відстані менші за міжатомні (рис. 32 е).

Відрізняють такі види дифузії:

- **самодифузія** – дифузія часток (атомів) однорідної речовини при відсутності градієнтів рухливих сил;
- **концентраційна дифузія** – рух частинок під дією градієнту концентрації (з області великих концентрацій до області низьких – **спадна дифузія**, навпаки – **висхідна дифузія**);
- **реактивна дифузія** – дифузія, яка супроводжується хімічною реакцією;
- **перехресна дифузія** – дифузія за наявності кореляції між градієнтами сил різної термодинамічної природи.

Тема 5. Електричні властивості кристалів

Під електричними властивостями кристалів розуміють сукупність явищ, які пов'язані з електричною провідністю, що обумовлена наявністю слабо пов'язаних заряджених частинок (електронів або іонів) і які під дією зовнішнього електричного поля упорядковано рухаються; з електричною поляризацією, яка може бути як спонтанною, так і викликаною зовнішнім впливом. Під зовнішнім впливом розуміють як нагрівання кристалу, так і прикладення зовнішнього електричного поля чи механічного навантаження.

Зміна спонтанної поляризації при нагріванні (охолодженні) призводить до явища піроелектричного ефекту і може привести до формування в кристалах спонтанно-поляризованих доменів (сегнетоелектрики). Електрична поляризація кристалів під дією механічних напружень (деформацій) викликана явищем п'єзоелектричного ефекту.

До явищ, які характеризують електричні властивості кристалів відносять ті, що пов'язані з діелектричною проникністю, діелектричною сприятливістю, питомою електропровідністю, які є тензорними величинами.

5.1 Електропровідність

Під *електропровідністю (провідністю)* розуміють властивість речовини проводити електричний струм під дією електричного поля. Густина струму можна обчислити за формулою:

$$\vec{j} = nq\langle\vec{v}\rangle \quad (146)$$

де n - число заряджених частинок (електронів, іонів, дірок) у одиниці об'єму, які утворюють струм; q - одиничний заряд; $\langle\vec{v}\rangle$ - середня швидкість зарядів.

У електричному полі з напруженістю \vec{E} на вільний носій заряду у провіднику діє сила

$$\vec{F} = q\vec{E} \quad (147)$$

(у випадку електрона маємо знак мінус), яка призводить до його прискорення

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{\vec{F}}{m} = \frac{q}{m}\vec{E} \quad (148)$$

Швидкість спрямованого руху вільних носіїв заряду у кінці вільного пробігу через час τ (час між двома послідовними зіткненнями) досягне значень:

$$\langle\vec{v}\rangle = \vec{a}\tau = \frac{q}{m}\tau\vec{E} \quad (149)$$

Вираз (149), згідно *теорії Друде*, має місце, якщо вважати швидкість упорядкованого руху носіїв заряду (Друде розглядав електрон) після чергового зіткнення нульовою і не враховувати їх розподіл за швидкостями теплового руху, а вважати їх однаковими $\langle\vec{v}\rangle$.

Враховуючи (149) з (146) отримаємо:

$$\vec{j} = \frac{nq^2\tau}{m} \vec{E}, \quad (150)$$

або для електрона (150) має вигляд:

$$\vec{j} = \frac{ne^2\tau}{m_e} \vec{E} \quad (151)$$

Тобто, якщо провідник є однорідним і ізотропним, а поле є не надто великим, існує лінійний зв'язок між густиною струму \vec{j} і напруженістю поля \vec{E} у вигляді закону Ома

$$\vec{j} = \Sigma \cdot \vec{E} \quad (152)$$

де Σ - коефіцієнт електропровідності (або провідність) і згідно (150):

$$\Sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e} \quad (153)$$

Провідність Σ залежить від типу і температури провідника (через n і τ), не залежить від електричного поля (якщо поле не дуже велике), і для ізотропного провідника при визначеній температурі $\Sigma = \text{const}$. Якщо оцінити час вільного пробігу електрона через $\tau = \frac{l}{\langle v \rangle}$, а в умовах теплової рівноваги швидкість електронного газу, враховуючи статистичний розподіл за часом вільного пробігу: $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_e}}$. Тоді вираз (153) приймає вигляд:

$$\Sigma = \frac{nel}{m_e \langle v \rangle} = \frac{nel}{\sqrt{3kTm_e}} \quad (154)$$

З виразу (154) випливає, що при відсутності зіткнень з іонним каркасом довжина вільного пробігу l і провідність Σ стає нескінченною, що важко пояснити в рамках класичної теорії Друде.

Більш точний вираз для електропровідності можна отримати враховуючи розподіл Фермі-Дірака (123). В цьому випадку середню швидкість треба замінити на швидкість Фермі - $v_F = \frac{\hbar}{m} \sqrt[3]{3\pi^2 n}$. Тоді вираз

(154) прийме вигляд:

$$\Sigma = \frac{ne^2 l}{m_e v_F} \quad (155)$$

Не зважаючи на подібність між (154) і (155), наявність швидкості Фермі у (155), яка не залежить від температури, значно відрізняє ці вирази, бо швидкість Фермі має квантову природу і не є швидкістю теплового руху.

Порівнявши електронну теплопровідність (125) з електропровідністю (155), отримаємо **закон Відемана-Франца**:

$$\frac{\Lambda_e}{\Sigma} = \frac{\pi^2 n_e k^2 \tau T}{3m_e} \frac{m_e}{ne^2\tau} = \frac{\pi^2 k^2}{3e^2} T = LT \quad (156)$$

Відношення коефіцієнта теплопровідності до коефіцієнта електропровідності

пропорційно температурі. Константа пропорційності $L = \frac{\pi^2 k^2}{3e^2}$ не залежить від типу провідника і називається *числом Лоренца*.

У випадку анізотропного кристалу-провідника, напрямки векторів \vec{j} і \vec{E} в (152) не співпадають і лінійний зв'язок між ними визначається узагальненим законом Ома:

$$\vec{j}_i = \Sigma_{ik} E_k \quad (157)$$

де Σ_{ik} - симетричний полярний тензор 2-го рангу є тензором коефіцієнтів електропровідності або провідності. Густина струму і напруженість електричного поля є полярними векторами, тому питома електропровідність Σ , яка їх лінійно пов'язує в (157), є симетричним полярним тензором. Це означає, що $\Sigma_{ik} = \Sigma_{ki}$, що випливає із принципу Онсагера. Кількість компонент тензору електропровідності залежить від симетрії кристалу і зведено у таблицю 8.

Таблиця 8. Вплив симетрії кристалу на симетрію тензору коефіцієнта електропровідності

Сингонія	Число незалежних компонентів	Компоненти тензору коефіцієнтів електропровідності
Триклинна	6	$\begin{pmatrix} \Sigma_{11} & \Sigma_{12} & \Sigma_{13} \\ \Sigma_{12} & \Sigma_{22} & \Sigma_{23} \\ \Sigma_{13} & \Sigma_{23} & \Sigma_{33} \end{pmatrix}$
Моноклинна	4	$\begin{pmatrix} \Sigma_{11} & \Sigma_{12} & 0 \\ \Sigma_{12} & \Sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \Sigma_{33} \end{pmatrix}$
Ромбічна	3	$\begin{pmatrix} \Sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \Sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \Sigma_{33} \end{pmatrix}$
Тригональна Тетрагональна Гексагональна	3 (орієнтацію осі можна обрати таким чином, щоб $\Sigma_{12} = 0$ і число компонент зменшиться до 2)	$\begin{pmatrix} \Sigma_{11} & \Sigma_{12} & 0 \\ -\Sigma_{12} & \Sigma_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \Sigma_{33} \end{pmatrix}$
Кубічна	1	$\begin{pmatrix} \Sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \Sigma_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \Sigma_{11} \end{pmatrix}$

В загальному випадку залежність \vec{j} від \vec{E} є нелінійною внаслідок залежності Σ_{ik} від \vec{E} . У цьому випадку розглядають диференційну електропровідність:

$$\Sigma_{ik}^{diff} = \frac{\partial j_i}{\partial E_k} \quad (158)$$

За характером електропровідності тверді тіла (кристали) поділяють на метали, напівпровідники і діелектрики.

Метали мають велику концентрацією носіїв заряду, що пояснює великі значення електропровідності у них – $\Sigma_m \sim 10^4 \div 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при кімнатній температурі. Концентрація носіїв заряду навіть при абсолютному нулі температур відрізняється від нуля. При низьких температурах у металах електропровідність досягає насичення і з температурою не змінюється: її значення визначаються домішками і дефектами кристалічної ґратки. Для багатьох металів у широкому температурному діапазоні виконується **правило**

Метісена:

$$\frac{1}{\Sigma(T)} = \frac{1}{\Sigma_{def}} + \frac{1}{\Sigma_{чист}(T)} \quad (159)$$

де Σ_{def} - електропровідність за рахунок дефектів, $\Sigma_{чист}$ - електропровідність чистих металів.

Внесок дефектів у електропровідність є суттєвою за низьких температур. Зниження температури викликає збільшення довжини вільного пробігу. **В умовах низьких температур у багатьох металах і сплавах електропровідність стає нескінченно великою – це явище називають надпровідністю.**

У напівпровідників електропровідність складає $\Sigma \sim 10^{-7} \div 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ і суттєво залежить від хімічного складу та наявних домішок, а також зовнішнього впливу (магнітного поля, тиску, тощо). Носіями заряду у напівпровідниках є електрони (***n* – провідність**) та дірки (***p* – провідність**), які дають внесок у загальну електропровідність напівпровідника, тобто:

$$\Sigma_{ik} = \Sigma_{ik}^{(n)} + \Sigma_{ik}^{(p)} \quad (160)$$

де $\Sigma_{ik}^{(n)}$ - електронна провідність, а $\Sigma_{ik}^{(p)}$ - діркова провідність.

Відрізняють напівпровідники з власною, електронною, дірковою провідністю. Власну провідність мають напівпровідники, кількість електронів і дірок в якому є однаковою (рис. 35 а), як результат зовнішньої дії (радіаційної, термічної, тощо). Переважну електронну провідність мають напівпровідники, в яких домішка заміщення є елемент з більшою валентністю ніж матриця, внаслідок чого утворюються вільні електрони (рис. 35 б). Переважна діркова провідність виникає в напівпровідниках з акцепторною домішкою заміщення з меншою валентністю, ніж матриця (рис. 35 в). Не залежно від типу переважної провідності, загальна провідність визначається за виразом (160).

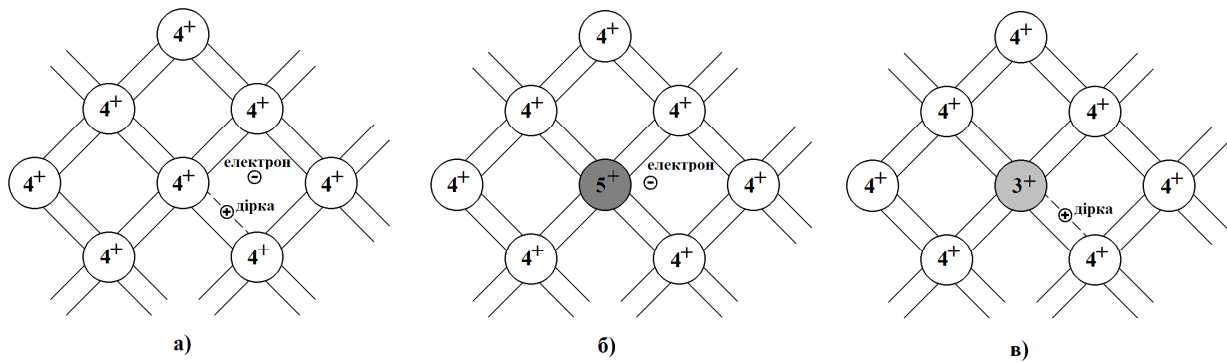


Рис. 35. Схема утворення електрона і дірки в напівпровідниках з алмазною структурою: а) під зовнішньою дією, б) атом заміщення донор, в) атом заміщення акцептор.

Температурна залежність електропровідності напівпровідників визначається підвищенням кількості носіїв заряду з температурою і має узагальнений вигляд:

$$\Sigma = \Sigma_0 \exp\left(-\frac{Q_a}{RT}\right) \quad (161)$$

де Σ_0 - коефіцієнт, що слабше залежить від температури, ніж експонента.

Що стосується діелектриків, їх електропровідність складає $\Sigma \sim 10^{-18} \div 10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при кімнатній температурі. У сильних електричних полях електропровідність діелектриків значно зростає. Вона обумовлена перескакуваннями власних або домішкових іонів між сусідніми вузлами кристалічної ґратки і має активаційний характер. Головними носіями струму є ті іони, які мають найменший розмір (при однакових зарядах), або іони, які мають менший заряд (при однакових розмірах). У сильних полях у багатьох кристалічних діелектриках спостерігається також електронна провідність.

Якщо у кристалі наявні власні та домішкові іони, то існує як власна електропровідність, зумовлена рухом іонів кристалічної ґратки, що є домінуючою при високих температурах, коли в кристалі є достатня концентрація теплових дефектів кристалічної ґратки і їх рух здійснюється по міжвузловинах і вакансіях, так і домішкова електропровідність, яка виявляється при відносно низьких температурах, за рахунок слабо зв'язаних у ґратці домішкових іонів.

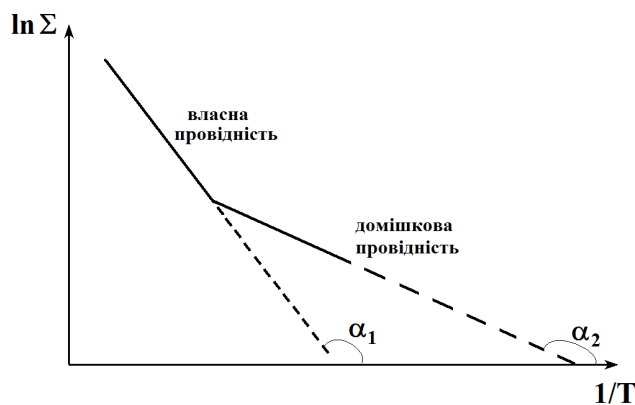


Рис. 36. Температурна залежність провідності діелектриків.

Тоді температурна залежність загальної електропровідності буде мати вигляд:

$$\Sigma = \Sigma_0^{el} \exp\left(-\frac{Q_a^{el}}{RT}\right) + \Sigma_0^{dom} \exp\left(-\frac{Q_a^{dom}}{RT}\right) \quad (162)$$

де Σ_0^{gl} і Σ_0^{dom} - константи власної і домішкової електропровідності, що слабо залежать від температури, Q_a^{gl} і Q_a^{dom} - власна і домішкова енергії активації, які можна визначити графічно (рис.36) і з виразів:

$$Q_a^{gl, dom} = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha_{1,2}, \quad \text{де } \operatorname{tg} \alpha = \frac{(\ln \Sigma^{gl} - \ln \Sigma^{dom})}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad (163)$$

Наявність високої іонної провідності у кристалах $\Sigma \sim 10^{-3} \div 10 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ відрізняє їх як новий клас – суперіоніки. Великі значення іонної провідності забезпечуються в них існуванням великої кількості вакансій, розташованих послідовно у вигляді каналів, по яким іони вільно рухаються за наявності електричного поля. Такі речовини використовують як тверді електроліти.

5.2. Поляризація

Якщо розмістити кристал діелектрику у зовнішнє електричне поле з напруженістю \vec{E} , тоді у діелектрику виникає зміщення електричних зарядів, яке може бути визначене через вектор індукції \vec{D} або вектор поляризації \vec{P} , тобто кристал поляризується.

Якщо діелектричний кристал є ізотропним, тоді вектори \vec{E} , \vec{D} і \vec{P} є колінеарними і для випадку однорідного електричного поля, яке утворює плоский конденсатор, вони пов'язані між собою співвідношенням:

$$\begin{aligned} \vec{D} &= \kappa \vec{E} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} \\ \vec{P} &= \chi \vec{E} \end{aligned} \quad (164)$$

де $\kappa = 1 + 4\pi\chi$ - діелектрична проникність, χ - коефіцієнт поляризації діелектрику.

Для довільного кристалу використаємо систему рівнянь електростатики:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{E} &= 0 \\ \operatorname{div} \vec{D} &= 4\pi\nu \end{aligned} \quad (165)$$

де ν - об'ємна густина вільних зарядів, яку у однаковій мірі можна використовувати як у випадку ізотропних, так і анізотропних діелектричних кристалів.

З першого рівняння з (165) маємо рівняння для існування потенціалу φ електростатичного поля:

$$\vec{E} = -\operatorname{grad} \varphi \quad (166)$$

Якщо всередині кристалу вільні заряди відсутні, тоді:

$$\operatorname{div} \vec{D} = 0 \quad (167)$$

У загальному випадку на межі двох діелектричних середовищ 1 і 2 нормальна складова вектору індукції \vec{D} має розрив:

$$D_{2n} - D_{1n} = 4\pi\eta \quad (168)$$

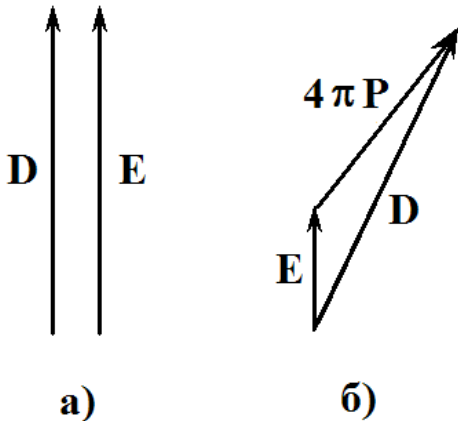
а тангенціальна складова залишається неперервною:

$$D_{2\tau} = D_{1\tau} \quad (169)$$

де η - поверхнева густина зарядів.

Рівняння (164 – 166) і умови (168 – 169) можна застосовувати як до однорідних, так і до неоднорідних діелектричних кристалів, не зважаючи на їхню ізоτροпність чи анізотропність. Всі ці особливості властивостей діелектричних кристалів виявляються виключно у залежності індукції \vec{D} або поляризації \vec{P} від напруженості електричного поля \vec{E} .

Друге рівняння в (164) вказує на паралельність між векторами для



ізоτροпного середовища \vec{P} і \vec{E} (наприклад ізоτροпний кристал в однорідному полі плоского конденсатору) (рис. 37, а) та взаємозалежність їх величин - $P = f(E)$ у випадку анізотропного середовища (рис. 37, б).

Якщо розкласти в ряд Тейлора функцію $P = f(E)$, тоді маємо:

$$P = P_0 + \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_{E=0} \cdot E + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial E^2} \right)_{E=0} \cdot E^2 + \dots \quad (170)$$

Рис. 37. Взаємне спрямування векторів в а) ізоτροпному, б) анізотропному середовищі.

За відсутності поля усі напрямки у ізоτροпному середовищі є рівнозначними і $P_0 = 0$. Порівнявши (164) і (170) з достатньою точністю маємо вираз для діелектричного сприйняття середовища (коефіцієнт поляризації):

$$\chi = \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_{E=0} \quad (171)$$

Якщо середовище анізотропне, тоді розкладання включає тензорні

величини:
$$\vec{P} = \vec{P}^{(0)} + \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial \vec{E}} \right)_{\vec{E}=0} \cdot \vec{E} + \dots, \quad P_i = P_i^{(0)} + \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_k} \right)_{\vec{E}=0} \cdot E_k + \dots \quad (172)$$

Тоді з достатньою точністю можна (172) записати у вигляді:

$$\vec{P} = \vec{P}^{(0)} + \chi \vec{E}, \quad \text{або} \quad P_i = P_i^{(0)} + \chi_{ik} E_k \quad (173)$$

де тензор другого рангу
$$\chi = \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial \vec{E}} \right)_{\vec{E}=0}, \quad \text{або} \quad \chi_{ik} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_k} \right)_{\vec{E}=0} \quad (174)$$

Називають тензором діелектричної проникливості, а вектор $\vec{P}^{(0)}$ - вектором спонтанної поляризації. Тоді використовуючи (174) з (164) отримаємо:

$$\vec{D} = \vec{D}^{(0)} + \underline{\kappa} \vec{E}, \quad \text{або} \quad D_i = D_i^{(0)} + \kappa_{ik} E_k \quad (175)$$

де тензор другого рангу $\underline{\kappa} = \mathbf{1} + 4\pi\underline{\chi}$, $\kappa_{ik} = \delta_{ik} + 4\pi\chi_{ik}$ - це тензор діелектричної проникності, а вектор $\vec{D}^{(0)} = 4\pi\vec{P}^{(0)}$ - вектор спонтанної електричної індукції. Або в іншому вигляді через потенціал:

$$\vec{D} = \vec{D}^{(0)} - \underline{\kappa} \cdot \text{grad}\varphi, \quad D_i = D_i^{(0)} - \kappa_{ik} \frac{\partial\varphi}{\partial r_k} \quad (176)$$

Тензор $\underline{\kappa}$ є симетричним, тобто $\kappa_{ik} = \kappa_{ki}$, тому $\underline{\chi} = \frac{1}{4\pi}(\underline{\kappa} - \mathbf{1})$ є також симетричним. Симетричність тензора діелектричної проникності $\underline{\kappa}$ виникає із розрахунку роботи сил електричного поля, яку треба використати для

електризації кристалу і він має вигляд:

$$\kappa_{ij} = \begin{pmatrix} \kappa_{11} & \kappa_{12} & \kappa_{13} \\ \kappa_{12} & \kappa_{22} & \kappa_{23} \\ \kappa_{13} & \kappa_{23} & \kappa_{33} \end{pmatrix} \quad (177)$$

На відміну від \vec{E} , \vec{D} і \vec{P} , які є характеристиками електричного поля в кристалі і які називають *польовими тензорами*, вектори $\vec{P}^{(0)}$, $\vec{D}^{(0)}$ і тензори $\underline{\kappa}$ і $\underline{\chi}$ є характеристиками кристалу і не залежать від поля, тому їх називають *матеріальними тензорами*. Польові тензори в ізотропних і анізотропних кристалах визначаються однаково. Матеріальні тензори залежать від діелектричних властивостей самого кристалу і від його симетрії.

Під час розгляду поляризації кристалу треба враховувати, що реальний кристал складається з атомів чи молекул. Тому макроскопічний підхід, де під напруженістю електричного поля у діелектрику розуміють середнє поле \vec{E} , яке не враховує атомну структуру кристалу в загальному випадку не є коректним. Процес поляризації атомів і молекул визначається внутрішнім (або локальним) полем $\vec{E}_{\text{вн}} = \vec{E} + \vec{E}_L + \vec{E}_\Sigma$, внесок в яке дають *поправка Лоренца* $\vec{E}_L = \frac{4\pi}{3} \vec{P}$ (поле, яке обумовлене дією на вибрану частку усіх

віддалених від неї поляризованих часток (диполів)) і \vec{E}_Σ - сумарне поле мікроскопічних полів поляризованих часток, які безпосередньо оточують вибраний диполь.

Різні види (*механізми*) *поляризації* можна обмежити такими:

1) поляризація, що пов'язана зі зміщенням електронів відносно ядер атомів – *поляризація електронного зміщення*;

2) поляризація, що пов'язана зі зміщенням іонів кристалічної ґратки відносно один одного – *поляризація іонного зміщення*;

3) поляризація, що пов'язана з орієнтацією постійних дипольних моментів – *теплова орієнтаційна поляризація*;

4) поляризація, що пов'язана з рухом слабо пов'язаних іонів – *теплова іонна поляризація*.

В різних типах кристалів той, чи інший вид (механізм) поляризації може переважати інші. Але у загальному випадку врахування їх всіх можна записати у вигляді:

$$\vec{P} = \sum_k n_k \chi_k \vec{E}_{\text{вн}} \quad (178)$$

де n_k - концентрація частинок k -го механізму поляризації, χ_k - коефіцієнт поляризації для кожного типу. Рівняння (178) має узагальнений вигляд.

У випадку, коли кристал-діелектрик має кубічну структуру, поле \vec{E}_{Σ} , яке залежить від структури діелектрику, бо пов'язане з розташуванням диполів найближчих до вибраного, буде компенсуватись за рахунок високої симетрії, тобто $\vec{E}_{\Sigma} = 0$. Тоді внутрішнє напруження електричного поля:

$$\vec{E}_{\text{вн}} = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} \quad (179)$$

Підставимо (179) у (178) і отримаємо *рівняння Клаузіуса-Мосотті-Лоренца*, яке пов'язує між собою макроскопічні та мікроскопічні матеріальні параметри діелектрику:

$$\frac{\kappa - 1}{\kappa + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_k n_k \chi_k \quad (180)$$

5.3. Класифікація діелектриків

Умовно діелектрики можна поділити на ізотропні та анізотропні (рис. 38, полярні і неполярні, і в залежності від їх симетрії вони можуть мати ті чи інші властивості).

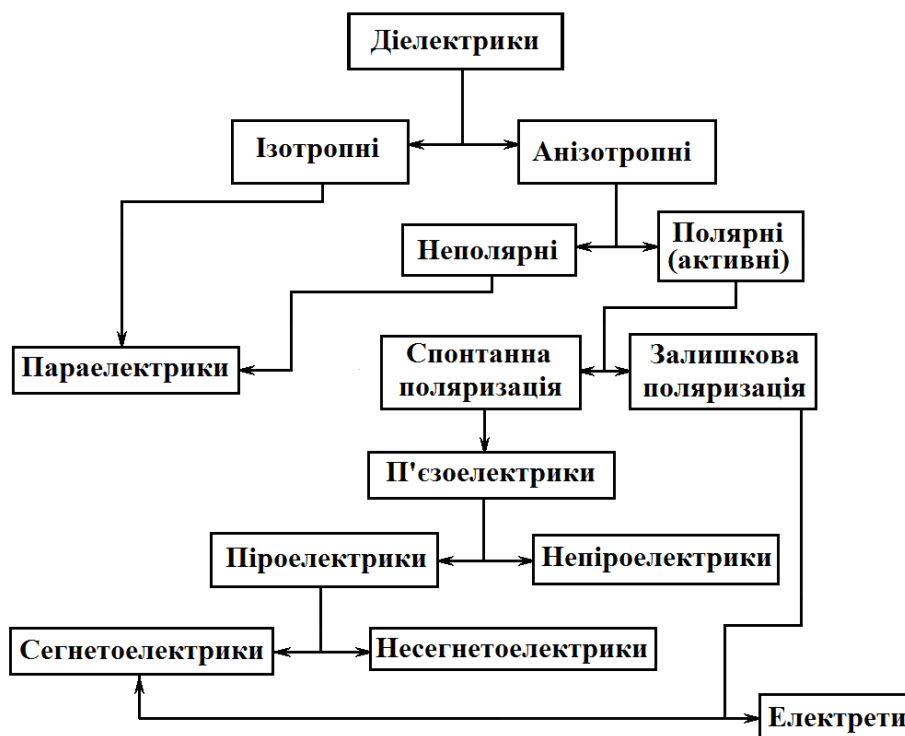


Рис. 38. Класифікація діелектриків.

5.3.1. Полярні діелектрики

В звичайних діелектриках поляризація виникає як реакція на дію електричного поля. Але існують діелектричні кристали, в яких виникнення поляризації обумовлено не тільки зовнішнім електричним полем, тобто кристал може мати електричну поляризацію при відсутності електричного поля. До таких діелектричних кристалів можна віднести піроелектрики, сегнетоелектрики, п'єзоелектрики, електрети. Ефекти, що притаманні цим кристалам, є полярними і можуть існувати тільки в анізотропному середовищі, яким і є кристал. Наявність в (170), (172) і (173) величини $\vec{P}^{(0)}$ або в (175) і (176) $\vec{D}^{(0)}$ вказує на існування поляризації без дії зовнішнього електричного поля, яку називають *спонтанною*. Ця поляризація може виникати в результаті дії інших, неелектричних факторів, таких як механічна напруження, пружні деформації, температура тощо. Крім того, сильне зовнішнє електричне поле може викликати поляризацію, яка довгий час після зняття дії поля не зникає. Її називають *залишковою*.

5.3.2. П'єзоелектрики

П'єзоелектричні властивості кристалів вперше були досліджені братами П'єром та Жаком Кюрі в 1880 році. Суть *п'єзоелектричного ефекту* полягає в тому, що *під дією механічної напруги чи деформації у кристалі виникає електрична поляризація, величина і знак якої залежать від прикладених напружень* (рис. 39). Існує і зворотний п'єзоелектричний ефект, в якому під дією електричного поля виникає деформація кристалу.

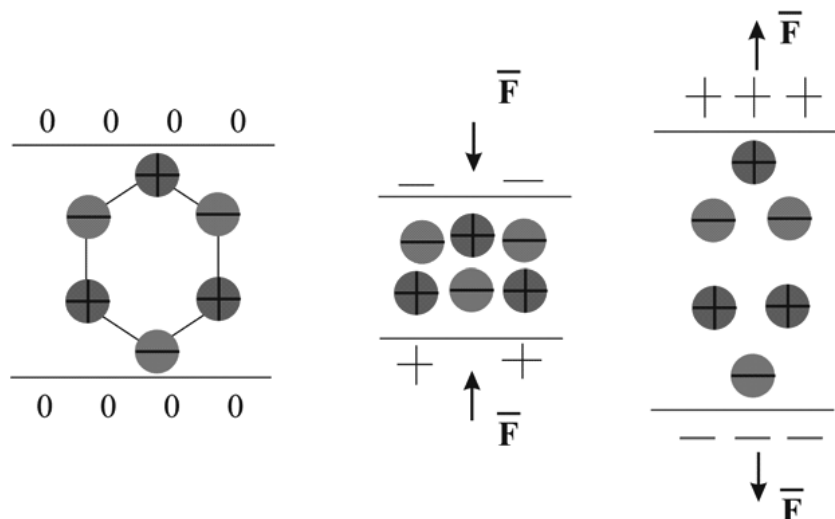


Рис. 39. Схематичне пояснення п'єзоелектричного ефекту.

Електричне поле, що виникає у п'єзокристалі описується векторами електричної поляризації \vec{P} , електростатичної індукції \vec{D} або напруженості

електричного поля \vec{E} . При цьому поле виникає під дією механічних зусиль, що описуються тензором напружень σ_{ij} або тензором деформацій ϵ_{ij} . За правилом дії тензорів зв'язуючи між тензором першого і другого рангу повинен бути тензор третього рангу, тобто маємо:

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk}; \quad P_i = q_{ijk} \epsilon_{jk}; \quad E_l = -h_{lij} \epsilon_{ij}; \quad E_l = -g_{lij} \sigma_{ij} \quad (181)$$

для *прямого п'єзоэффекту*,

$$\epsilon_{ij} = d_{kij} E_k; \quad \sigma_{ji} = -q_{kji} E_k; \quad \sigma_{ji} = -h_{jji} P_l; \quad \epsilon_{ij} = g_{lij} P_l \quad (182)$$

для *зворотного п'єзоэффекту*.

Величини d_{ijk} , q_{ijk} , h_{lij} і g_{lij} - є тензорами 3-го рангу і називаються *п'єзоелектричними коефіцієнтами*, або *тензорами п'єзоелектричних модулів*. Тензори третього рангу містять 27 компонентів, але вони пов'язані з тензорами другого рангу σ_{ij} і ϵ_{ij} які є діагонально симетричними, тобто $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, $\epsilon_{kl} = \epsilon_{lk}$. Тому тензори п'єзоелектричних модулів також симетричні - $d_{ijk} = d_{ikj}$ і кількість незалежних компонентів цих тензорів зменшується до 18 і зв'язок між поляризацією і напруженням буде мати такий вигляд:

	σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	σ_5	σ_6
P_1	d_{11}	d_{12}	d_{13}	d_{14}	d_{15}	d_{16}
P_2	d_{21}	d_{22}	d_{23}	d_{24}	d_{25}	d_{26}
P_3	d_{31}	d_{32}	d_{33}	d_{34}	d_{35}	d_{36}

де - $\sigma_1 = \sigma_{11}$, $\sigma_2 = \sigma_{22}$, $\sigma_3 = \sigma_{33}$, $\sigma_4 = \sigma_{23} = \sigma_{32}$, $\sigma_5 = \sigma_{31} = \sigma_{13}$, $\sigma_6 = \sigma_{12} = \sigma_{21}$; $d_{i11} = d_{i1}$, $d_{i22} = d_{i2}$, $d_{i33} = d_{i3}$, $d_{i23} = d_{i32} = d_{i4}$, $d_{i13} = d_{i31} = d_{i5}$, $d_{i12} = d_{i21} = d_{i6}$. Тоді перший вираз в (179) змінить вигляд на:

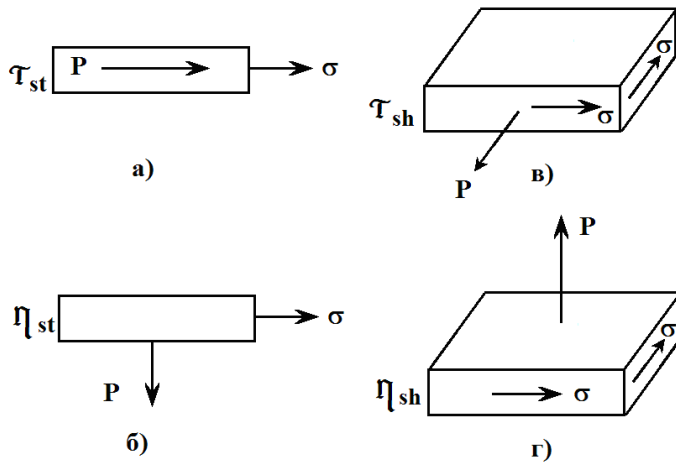
$$P_i = d_{ii} \sigma_i \quad (183)$$

Аналіз цих 18 п'єзомодулів вказує на існування чотирьох типів п'єзоелектричного ефекту. Якщо ввести умовне позначення модулів, які пов'язують паралельні між собою напруження і поляризацію через τ , а перпендикулярні - через η , а характер напружень що їх породжують позначити коефіцієнтами *st* (strain) для розтягуючих (стискаючих) і коефіцієнтом *sh* (shear) для зсувних, тоді матриця п'єзомодулів умовно буде мати вигляд:

Поляризація	Напруження					
	Розтягуючі (стискаючі)			Зсувні		
	σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	σ_5	σ_6
P_1	τ_{st}	η_{st}	η_{st}	τ_{sh}	η_{sh}	η_{sh}
P_2	η_{st}	τ_{st}	η_{st}	η_{sh}	τ_{sh}	η_{sh}
P_3	η_{st}	η_{st}	τ_{st}	η_{sh}	η_{sh}	τ_{sh}

де кожний з чотирьох типів п'єзоелектричного ефекту характеризується відповідним набором компонентів тензору п'єзоелектричних модулів.

Компоненти, що позначені τ_{st} (повздовжній ефект), тобто п'єзомодулі



d_{11} , d_{22} , d_{33} характеризують зв'язок між розтягуючим (стискаючим) напруженням та поляризацією у тому ж напрямку (рис. 40 а).

Компоненти η_{st} (поперечний ефект), тобто d_{12} , d_{13} , d_{23} , d_{31} , d_{21} - описують поляризацію, яка є перпендикулярною напруженням розтягування (стискання), які її утворюють (рис. 40 б).

Рис. 40. Типи п'єзоелектричного ефекту: а) повздовжній, б) поперечний, в) повздовжній зсув, г) поперечний зсув.

Компоненти, які позначені τ_{sh} (повздовжній зсув) – це d_{14} , d_{25} , d_{36} , які описують поляризацію, яка виникає паралельно осі зсуву і є нормальною до площини зсуву (рис. 40 в).

Компоненти, які позначені через η_{sh} (поперечний зсув) – це d_{24} , d_{34} , d_{35} , d_{15} , d_{16} , d_{26} , що описують виникнення поляризації у площині зсуву, яка є поперечною до осі зсуву (рис. 40 г).

Наявність такої кількості п'єзомодулів не враховує симетрію кристалу. Хоча тензор напружень σ_{ij} є центральносиметричним, поляризація, яку він викликає, (не залежно від типу п'єзоелектричного ефекту) є полярним вектором. За принципом Неймана це можливо лише у випадку, якщо у кристалі існують полярні напрямки. В кристалах з центром симетрії п'єзоелектричний ефект виникати не може. Це легко довести, якщо записати матрицю направляючих косинусів для центра симетрії (інверсії), яка має

вигляд: $\bar{1} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$ і, в зв'язку з цим, перетворення в центрі симетрії типу

$d'_{ijk} = c_{in} c_{jl} c_{km} d_{nlm}$, завжди дасть результат $d'_{ijk} = -d_{ijk}$. Таке перетворення не вплине на симетричний тензор σ_{ij} , але змінить знак для вектора поляризації \vec{P} на $-\vec{P}$. Це можливо лише за умови, що всі $d_{ijk} = 0$ і означає відсутність п'єзоелектричного ефекту.

Кристали в яких відсутній центр симетрії відповідають точковим групам (класам):

1; 2; 3; 4; 6; $\bar{4}$; m ; $\bar{6}$; $mm2$; $3m$; $4mm$; $6mm$;

222 ; 32 ; 422 ; 622 ; $\bar{4}2m$; $\bar{6}2m$; 23 ; 432 ; $\bar{4}3m$

Аналізуючи наявні 21 групи без центру симетрії, можна визначити тільки одну з них, у якій через особливості симетрії всі компоненти тензорів п'єзоелектричних коефіцієнтів також будуть дорівнювати нулю. Це є група 432. Всі інші 20 класів мають компоненти, які відрізняються від нуля (таблиця 9).

З таблиці випливає, що в 20 кристалографічних класах матриця п'єзоелектричних коефіцієнтів має хоча б один коефіцієнт d_{ii} , який не дорівнює нулю. Аналогічно виглядають п'єзоелектричні коефіцієнти g_m .

Таблиця 9. Симетрія і форма тензорів п'єзоелектричних коефіцієнтів.

Симетрія кристалу	P_i	σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	σ_5	σ_6
1 (18 константи)	P_1	d_{11}	d_{12}	d_{13}	d_{14}	d_{15}	d_{16}
	P_2	d_{21}	d_{22}	d_{23}	d_{24}	d_{25}	d_{26}
	P_3	d_{31}	d_{32}	d_{33}	d_{34}	d_{35}	d_{36}
m (10 констант)	P_1	d_{11}	d_{12}	d_{13}	0	0	d_{16}
	P_2	d_{21}	d_{22}	d_{23}	0	0	d_{26}
	P_3	0	0	0	d_{34}	d_{35}	0
2 (8 констант)	P_1	0	0	0	d_{14}	d_{15}	0
	P_2	0	0	0	d_{24}	d_{25}	0
	P_3	d_{31}	d_{32}	d_{33}	0	0	d_{36}
3 (6 констант)	P_1	d_{11}	$-d_{11}$	0	d_{14}	d_{15}	$-2d_{22}$
	P_2	$-d_{22}$	d_{22}	0	d_{15}	$-d_{14}$	$-2d_{11}$
	P_3	d_{31}	d_{31}	d_{33}	0	0	0
$mm2$ (5 констант)	P_1	0	0	0	0	d_{15}	0
	P_2	0	0	0	d_{24}	0	0
	P_3	d_{31}	d_{32}	d_{33}	0	0	0
4 6 (4 константи)	P_1	0	0	0	d_{14}	d_{15}	0
	P_2	0	0	0	d_{15}	$-d_{14}$	0
	P_3	d_{31}	d_{31}	d_{33}	0	0	0
$\bar{4}$ (4 константи)	P_1	0	0	0	d_{14}	d_{15}	0
	P_2	0	0	0	$-d_{15}$	d_{14}	0
	P_3	d_{31}	$-d_{31}$	0	0	0	d_{36}

$3m$ (4 константи)	P_1	0	0	0	0	d_{15}	$-2d_{22}$
	P_2	$-d_{22}$	d_{22}	0	d_{15}	0	0
	P_3	d_{31}	d_{31}	d_{33}	0	0	0
$4mm$ $6mm$ (3 константи)	P_1	0	0	0	0	d_{15}	0
	P_2	0	0	0	d_{15}	0	0
	P_3	d_{31}	d_{31}	d_{33}	0	0	0
222 (3 константи)	P_1	0	0	0	d_{14}	0	0
	P_2	0	0	0	0	d_{25}	0
	P_3	0	0	0	0	0	d_{36}
$\bar{6}$ (2 константи)	P_1	d_{11}	$-d_{11}$	0	0	0	$-2d_{22}$
	P_2	$-d_{22}$	d_{22}	0	0	0	$-2d_{11}$
	P_3	0	0	0	0	0	0
32 (2 константи)	P_1	d_{11}	$-d_{11}$	0	d_{14}	0	0
	P_2	0	0	0	0	$-d_{14}$	$-2d_{11}$
	P_3	0	0	0	0	0	0
$\bar{4}2m$ (2 константи)	P_1	0	0	0	d_{14}	0	0
	P_2	0	0	0	0	d_{14}	0
	P_3	0	0	0	0	0	d_{36}
422 622 (1 константа)	P_1	0	0	0	d_{14}	0	0
	P_2	0	0	0	0	$-d_{14}$	0
	P_3	0	0	0	0	0	0
$\bar{6}2m$ (1 константа)	P_1	d_{11}	$-d_{11}$	0	0	0	0
	P_2	0	0	0	0	0	$-2d_{11}$
	P_3	0	0	0	0	0	0
$\bar{4}3m$	P_1	0	0	0	d_{14}	0	0
	P_2	0	0	0	0	d_{14}	0
	P_3	0	0	0	0	0	d_{14}

Що стосується двох інших п'єзоелектричних коефіцієнтів, то їх симетрія між собою подібна, але дещо відрізняється від наведеної в таблиці 9, а саме: для точкових груп 3 , $3m$, $\bar{6}$, 32 , $\bar{6}2m$ в останньому стовпці тензорів замість подвоєних значень компонентів, мають місце значення констант без подвоєння (таблиця 10):

В п'єзоелектричних кристалах одночасно можуть виникати як прямий п'єзоелектричний ефект, який викликаний деформацією, так і зворотній п'єзоелектричний ефект, який викликаний наявністю електричного поля у

кристали в результаті дії прямого ефекту. Тобто кристал може одночасно перетворювати механічну енергію в електричну і навпаки – електричну перетворювати в механічну.

Таблиця 10. Матриці п'єзоелектричних коефіцієнтів q_{ii} (h_{in} є аналогічним) для кристалічних класів, для яких вони відрізняються від d_{ii} (g_{in}).

Симетрія кристалу	P_i	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_4	ϵ_5	ϵ_6
3 (6 константи)	P_1	q_{11}	$-q_{11}$	0	q_{14}	q_{15}	$-q_{22}$
	P_2	$-q_{22}$	q_{22}	0	q_{15}	$-q_{14}$	$-q_{11}$
	P_3	q_{31}	q_{31}	q_{33}	0	0	0
$3m$ (4 константи)	P_1	0	0	0	0	q_{15}	$-q_{22}$
	P_2	$-q_{22}$	q_{22}	0	q_{15}	0	0
	P_3	q_{31}	q_{31}	q_{33}	0	0	0
$\bar{6}$ (2 константи)	P_1	q_{11}	$-q_{11}$	0	0	0	$-q_{22}$
	P_2	$-q_{22}$	q_{22}	0	0	0	$-q_{11}$
	P_3	0	0	0	0	0	0
32 (2 константи)	P_1	q_{11}	$-q_{11}$	0	q_{14}	0	0
	P_2	0	0	0	0	$-q_{14}$	$-q_{11}$
	P_3	0	0	0	0	0	0
$\bar{6}2m$ (1 константа)	P_1	q_{11}	$-q_{11}$	0	0	0	0
	P_2	0	0	0	0	0	$-q_{11}$
	P_3	0	0	0	0	0	0

Співвідношення між енергією, що підводиться до кристалу і енергією, яку отримує кристал, визначає ступінь ефективності електромеханічних перетворювачів на базі п'єзокристалів і описується коефіцієнтом

електромеханічного зв'язку:

$$K = \sqrt{\frac{W_{mex}}{W_{el}}} \quad (184)$$

де W_{mex} - механічна енергія пружних деформацій п'єзоелектричного кристалу, що коливається; W_{el} - електрична енергія.

У випадку перетворення k -тої компоненти електричного поля ij -компонентою механічної деформації коефіцієнт електромеханічного зв'язку має вигляд:

$$K = \frac{d_{ijk}}{\sqrt{\frac{(\kappa_i)_T}{4\pi} (S_{ij})_E}} = \frac{h_{ijk}}{\sqrt{\frac{(\chi_i)_S}{4\pi} (C_{ij})_D}} \quad (185)$$

де $(\kappa_i)_T$ - компонента діелектричної проникності, яка виміряна при незмінній температурі; $(S_{ij})_E$ - є компонентою тензора пружних констант,

який вимірюється при постійному електричному полі, $(\chi_i)_S$ - компонента тензору поляризації виміряна при незмінній ентропії; $(C_{ij})_D$ - компонента тензору пружних констант, виміряна при незмінній індукції електричного поля. Вирази для двох інших п'єзоелектричних коефіцієнтів аналогічні:

$$K = \frac{q_{ijk}}{\sqrt{\frac{(\kappa_i)_T}{4\pi} (C_{ij})_E}} = \frac{g_{ijk}}{\sqrt{\frac{(\chi_i)_S}{4\pi} (S_{ij})_D}} \quad (186)$$

Коефіцієнт K характеризує ефективність перетворення потужності в п'єзоелектричному матеріалі. Хоча цей коефіцієнт не є тензорною величиною, але він залежить від тензорних величин і виходить залежить від напрямку у кристалі.

П'єзоелектричні коефіцієнти d_{ijk} , q_{ijk} , h_{ij} і g_{ij} вимірюються тут в адіабатичних, чи в ізотермічних умовах і відрізняються один від одного лише для піроелектричних кристалів, які є підкласом п'єзоелектриків.

5.3.3. Піроелектрики.

Піроелектриками («пірос» з грецької – вогонь) називають кристали певної симетрії, які здатні поляризуватися при зміні температури оточуючого середовища і описується така спонтанна поляризація вектором $\vec{P}^{(0)}$. Симетрія цього вектора описується граничною групою ∞m . Це пов'язано з тим, що зовнішня дія температури є ізотропною, а реакція кристалу має симетрію полярного вектора, тобто передбачається відсутність центру симетрії, інакше всі точки, що лежать на прямих, які перетинають центр симетрії, були б еквівалентними і спонтанна поляризація була б відсутньою. Симетрія ж полярного вектору забезпечує фізичну і геометричну нееквівалентність на кінцях полярної осі. Згідно принципу Неймана, точкові групи симетрії піроелектриків повинні бути підгрупами групи, що дозволяють наявність лише однієї осі симетрії будь-якого порядку і площин симетрії, що через неї проходять. Цим умовам відповідають лише 10 кристалографічних груп: 1, 2, 3, 4, 6, m , $mm2$, $3m$, $4mm$, $6mm$ і дві граничні - ∞ і ∞m . Для всіх інших груп вектор спонтанної поляризації дорівнює нулю і вони не можливі для піроелектриків.

Якщо $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ орти відповідних кристалографічних осей, тоді для кристалів класів:

$$\begin{aligned} 1 & - \vec{P}^{(0)} = P_1^{(0)} \cdot \vec{i} + P_2^{(0)} \cdot \vec{j} + P_3^{(0)} \cdot \vec{k}; \\ m & - \vec{P}^{(0)} = P_1^{(0)} \cdot \vec{i} + P_3^{(0)} \cdot \vec{k}; \\ 2 & - \vec{P}^{(0)} = P^{(0)} \cdot \vec{j}; \\ 3, 4, 6, mm2, 3m, 4mm, 6mm & - \vec{P}^{(0)} = P^{(0)} \cdot \vec{k}. \end{aligned} \quad (187)$$

Коли змінюються зовнішні умови (температура) вектор спонтанної поляризації теж змінюється, але за рахунок обмежень, які накладає симетрія кристалу – він змінюється за величиною, а напрямок осі симетрії не змінюється, або не залишає площину симетрії (для класу m). У зв'язку з цим піроелектрики поділяють на два класи:

а) **лінійні піроелектрики**, в яких поляризація лінійно залежить від поля, а напрямок не може бути змінено під дією зовнішнього електричного поля (турмалін, сахароза, резорцин тощо);

б) **сегнетоелектрики** – кристали, поляризація яких залежить від поля (ця залежність має форму петлі гістерезису) і їх напрямок може змінюватись під дією зовнішнього електричного поля (титанат барію, ніобіт літію, сегнетова сіль тощо).

Таким чином, **піроелектричний ефект – це зміна спонтанної поляризації діелектричного кристалу в умовах однорідної зміни його температури**. Тобто, вимірюють не саму спонтанну поляризацію, а лише її зміну. В першому наближенні ця зміна є лінійно залежною від температури:

$$\vec{P}^{(0)}(T) - \vec{P}^{(0)}(T_0) = \vec{\gamma}(T - T_0), \quad \text{або} \quad \Delta \vec{P}^{(0)} = \vec{\gamma} \Delta T \quad (188)$$

де $\vec{\gamma}$ - вектор піроелектричних коефіцієнтів, який визначається

$$\vec{\gamma} = \vec{p} \frac{\partial \vec{P}^{(0)}}{\partial T} + \vec{P}^{(0)} \frac{\partial \vec{p}}{\partial T} \quad (189)$$

де $\vec{p} = \frac{\vec{P}^{(0)}}{|\vec{P}^{(0)}|}$ - одиничний вектор у напрямку спонтанної поляризації.

В загальному вигляді піроелектричний ефект пов'язаний зі зміною спонтанної поляризації і по величині і по напрямку (189), тому потрібно знати три його складові $\vec{\gamma} = (\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)$, які мають різні компоненти для різних класів симетрії (точкових груп), характерних для піроелектриків: для класу 1 - $\vec{\gamma} = (\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)$; для m - $\vec{\gamma} = (\gamma_1, \gamma_2, 0)$; для інших - $\vec{\gamma} = (0, 0, \gamma_3)$.

Зміна вектору спонтанної поляризації з температурою може виникати з двох причин. По-перше, зі зміною температури вільний кристал за рахунок ефекту теплового розширення змінює свої розміри, тобто звужується чи розширюється. Як результат – змінюється спонтанна поляризація навіть тоді, коли не виникло жодної зміни структури кристалу, тому що змінюється кількість зарядів диполів в одиниці об'єму. Це означає, що у піроелектричному ефекті присутня частина, яка обумовлена деформацією кристалу. Її розглядають подібною п'єзоелектричній і називають **вторинним**, або **недійсним п'єзоелектричним ефектом** і відповідний векторний коефіцієнт позначають через $\vec{\gamma}''$. По-друге, існує частина піроелектричного ефекту, яка не пов'язана з деформацією кристалу. Вона призводить до зміни спонтанної поляризації піроелектрику навіть у тому випадку, коли кристал затиснемо зі всіх боків. Його називають **первинним**,

або **дійсним піроелектричним ефектом** і позначають через $\vec{\gamma}'$. Він складає у лінійних піроелектрика всього 2 – 5 % від повного ефекту. Рівняння піроелектричного ефекту, яке враховує це розділення має вигляд:

$$\Delta \vec{P}^{(0)} = (\vec{\gamma}' + \vec{\gamma}'') \Delta T \quad (190)$$

Треба враховувати ще й той факт, що в загальному випадку піроелектричний ефект є нелінійним і рівняння (190) зміниться:

$$\Delta \vec{P}^{(0)} = \vec{\gamma} \cdot \Delta T + \vec{\gamma} \cdot \Delta T^2 \quad (191)$$

Але нелінійні піроелектричні явища – це маловивчена область досліджень, яка знаходиться на стадії свого формування.

Одночасно з піроелектричним ефектом може виникати і обернений до нього **електрокалоричний ефект**, який полягає у зміні температури ΔT піроелектричного кристалу при зміні зовнішнього електричного поля $\Delta \vec{E}$ і описується рівнянням:

$$\Delta T = \vec{q} \Delta \vec{E} \quad (192)$$

або в диференційній формі:

$$\vec{q} = \frac{\partial T}{\partial \vec{E}} \vec{e} \quad (193)$$

де \vec{q} - це векторний коефіцієнт електрокалоричного ефекту, а \vec{e} - це одиничний вектор. Електрокалоричний ефект також є характерним для полярних діелектриків.

Термодинамічний розгляд піроелектричного кристалу зі спонтанною поляризацією вказує на те, що її зміна відобразиться лише на тепловмісті кристалу, а внутрішня енергія його залишиться без змін:

$$dU = \vec{E} d\vec{P} + TdS = 0 \quad (194)$$

$$\text{Звідси: } T = -\vec{E} \frac{d\vec{P}}{dS}, \quad \text{або} \quad \frac{\partial T}{\partial \vec{E}} \cdot \vec{e} = -\frac{d\vec{P}}{dS} = -\frac{\partial \vec{P}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial S} \quad (195)$$

Враховуючи, що S - ентропія, яку можна записати через $dS = \frac{1}{T} dQ$, а $dQ = \rho c J dT$ (ρ - густина, c - теплоємність кристалу, J - механічний еквівалент тепла), а також з (190) та (193), маємо зв'язок між прямим і зворотним піроелектричним ефектом:

$$\vec{q} = -\vec{\gamma} \frac{T}{\rho c J} \quad (196)$$

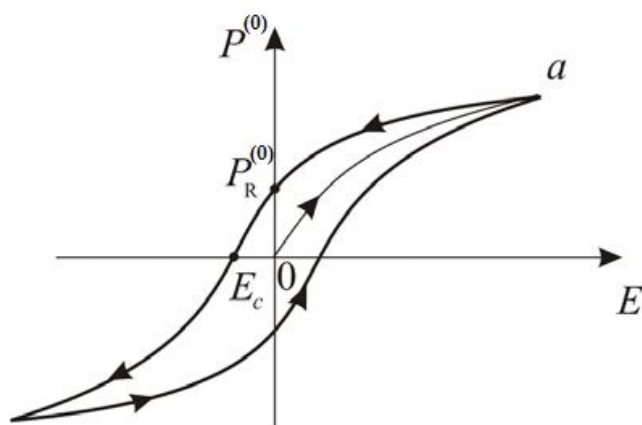
Коефіцієнти піроелектричного і електрокалоричного ефекту є протилежними за знаком і лінійно залежать один від одного. Це означає що кристали які мають більший піроелектричний ефект мають також і більший електрокалоричний ефект. Нагрівання кристалу призведе до зміни вектору спонтанної поляризації, а це в свою чергу призведе до поглинання тепла за рахунок електрокалоричного ефекту. Таким чином кристал

намагається зберегти температуру. Коли \vec{q} є паралельним $\vec{P}^{(0)}$ - температура кристалу підвищується, коли протилежні за напрямком – знижується.

Ці властивості піроелектриків ефективно використовуються для виготовлення термоелектричних термометрів. Перспективним також є напрямком використання цих кристалів для розробки термоелектричних холодильників без охолоджуючої рідини.

5.3.4. Сегнетоелектрики

Сегнетоелектрики, це піроелектрики, які відносять до другого типу кристалів, поляризація яких залежить від поля і їх напрямком може змінюватись під дією зовнішнього електричного поля. Їх ще називають *м'якими піроелектриками*. Свою назву вони отримали від сегнетової солі $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - мінералу, в якому вперше спостерігалася нелінійна залежність $\vec{P}(T)$. Зміна величини і напрямку вектору спонтанної поляризації під дією зовнішнього електричного поля має вигляд петлі гістерезису (рис. 41). В умовах зростання напруженості електричного поля \vec{E} зростає і спонтанна поляризація $\vec{P}^{(0)}$ до насичення в точці a . Наступне зменшення електричного поля призводить до зменшення $\vec{P}^{(0)}$, але вже по іншому шляху, і в умовах зникнення зовнішнього поля в кристалі існує залишкова



поляризація $\vec{P}_R^{(0)}$, яку можна звести до нуля шляхом прикладення критичного поля \vec{E}_c - коорцетивної сили. Подальші зміни спонтанної поляризації від поля також мають гістерезисний характер. Ця нелінійність залежності $\vec{P}(\vec{E})$ описується згідно (172).

Рис. 41. Гістерезис вектору спонтанної поляризації у сегнетоелектриках.

Спонтанна поляризація сегнетоелектриків залежить від температури – вона перетворюється на нуль, досягши температури Кюрі, а діелектрична проникність має максимум. Така поведінка сегнетоелектриків пояснюється тим, що виникає фазовий перехід полярного сегнетоелектрика до неполярної параелектричної фази, яка характеризується лише наявністю індукованої

поляризації. Тому точно *температуру Кюрі T_c визначають як температуру, біля якої має місце рівність термодинамічних потенціалів сегнетоелектричної і параелектричної фаз*. Крім того, спостерігається суттєва залежність діелектричної проникненості від частоти поля, особливо в області великих частот.

Сегнетоелектричні фазові переходи є двох типів: 1-го роду, які супроводжуються стрибковою зміною параметрів елементарної ґратки і координат атомів, в цих умовах змінюються стрибком перші похідні (поляризація, об'єм, ентропія, тощо) і другі похідні (теплоємність, коефіцієнти теплового розширення і термічного стиснення, пьезомодулі, тощо) термодинамічного потенціалу; 2-го роду, які супроводжуються неперервною зміною параметрів ґратки і координат атомів, що супроводжується стрибковою зміною другої похідної термодинамічного потенціалу.

Коли $T > T_c$ (в цих умовах фаза є неполярною і більш симетричною, тобто параелектричною) виконується *закон Кюрі-Вейса*:

$$\kappa = \kappa_{\infty} + \frac{C_w}{T - T_0} \quad (197)$$

де κ - є діелектричною проникливістю, C_w - сталою Кюрі, T_0 - температура Кюрі-Вейса, κ_{∞} - значення діелектричної проникненості віддалік від фазового переходу.

Фаза біля цієї температури є неполярною і в умовах фазового переходу 1-го роду має місце температурний гістерезис, тобто в процесі нагрівання при $T_1 > T_c$ сегнетофаза втрачає стійкість, а при охолодженні до $T \geq T_0$ стійкість зберігається. Різниця $T_1 - T_0$ може досягати десятки градусів. Для фазового переходу другого роду $T_c = T_1 = T_0$.

За характером виникнення спонтанної поляризації сегнетоелектрики ділять на дві групи:

1. Кристали зі значним ступенем іонного зв'язку, які не містять комплексів з постійним електричним моментом. Спонтанна поляризація цих кристалів виникає внаслідок зміщення ангармонійних коливань іонів в умовах фазового переходу. Такий фазовий перехід називають *фазовим переходом типу зміщення* і константа Кюрі в таких кристалах досягає $C_w \approx 10^5 \text{ K}$.

2. Кристали, що містять комплекси атомів, які мають дипольні моменти. В цих кристалах в параелектричній фазі відсутній дальній порядок у розташуванні комплексів і відсутній сумарний електричний момент. Перехід в сегнетоелектричну фазу формує дальній порядок і такий перехід є сегнетоелектричним *фазовим переходом порядок-безладдя*. Більшість сегнетоелектриків відносять до першого типу.

Існуюча поляризації кристалу в області сегнетоелектричної фази є неоднорідною в об'ємі кристалу. Внаслідок того, що система прямує до мінімуму вільної енергії, а також внаслідок відносної незалежності

формування полярної фази у віддалених частинах кристалу, він розбивається на мікроскопічні області, які називають доменами, і які мають різну орієнтацію векторів спонтанної поляризації $\vec{P}_i^{(0)}$. Всередині доменів вектори спонтанної поляризації окремих часток мають однаковий напрямок, тобто окремий домен є одноріднополяризованим. З іншого боку, домени орієнтовані таким чином один відносно одного, що в цілому, кристал є електрично нейтральним (рис. 42 а). Але накладення електричного поля формує примусову орієнтацію доменів (рис. 42 б), яка і є причиною гістерезису.

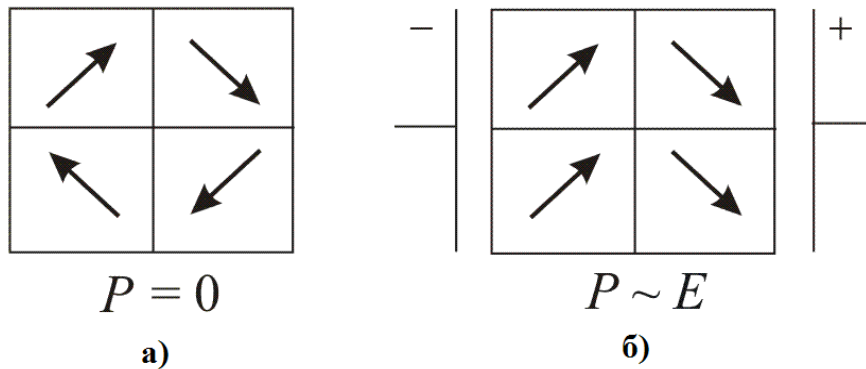


Рис. 42. Орієнтація електричних доменів у сегнетоелектрика а) без накладення, б) з накладенням електричного поля.

Наявність доменів пояснюється тим, що обмінні сили, що виникають коли електрони стають узагальненими між сусідніми атомами, є близькодійними. Цим пояснюється і наявність відносно тонких міждомених стінок (декілька міжатомних відстаней). Якщо розглянути ідеальний ізольований сегнетоелектричний кристал у вакуумі, який поляризований однорідно таким чином, щоб вектори поляризації у кожній одиниці об'єму були спрямовані однаково, тоді на зовнішній поверхні кристалу утворюються поверхневі заряди. Ці заряди утворюють зовнішнє деполаризуюче поле, енергія якого пропорційна об'єму кристалу, і яке намагається зруйнувати однорідну поляризацію кристалу. Результатом його дії є утворення доменів, в яких вектори поляризації є антипаралельними. Цей стан є енергетично вигіднішим, тому що найбільше зменшує деполаризуюче поле у однорідно поляризованому (монодоменному) кристалі. Але процес утворення доменів потребує енергетичних витрат (10^{-3} - 10^{-2} Дж/м² – питома енергія на утворення доменної межі). Тому процес утворення доменів є кінцевим у зв'язку зі зростанням енергетичних витрат на утворення доменних стінок в умовах зменшення електростатичної енергії. Стабільна конфігурація доменів утворюється в умовах досягнення енергетичного балансу між утворенням доменних стінок і деполаризуючого поля. Лінійні розміри доменів можуть знаходитись у інтервалі 10^{-4} - 10^{-1} см.

Причина виникнення доменів лежить у площині механізму сегнетоелектричного фазового переходу, в результаті якого іони зміщуються

с положень рівноваги вздовж одного з ребер комірки (рис. 43 а). Кількість можливих напрямків зміщення іонів визначається симетрією кристалу. Для однодомених сегнетоелектриків можуть існувати лише домени з антипаралельним (180-градусним) розташуванням векторів спонтанної поляризації (рис. 43 б) і результуючий напрям вектору поляризації буде залежати від співвідношення об'ємів доменів з різним напрямком поляризації. У випадку багатоосних сегнетоелектриків поляризація може виникати з однаковою ймовірністю у декількох еквівалентних кристалографічних напрямках (сегнетоелектричних осях). Умови утворення доменів і фізичні властивості сегнетоелектричних кристалів визначається зміною симетрії в результаті фазового переходу, що підпорядковується принципу Кюрі.

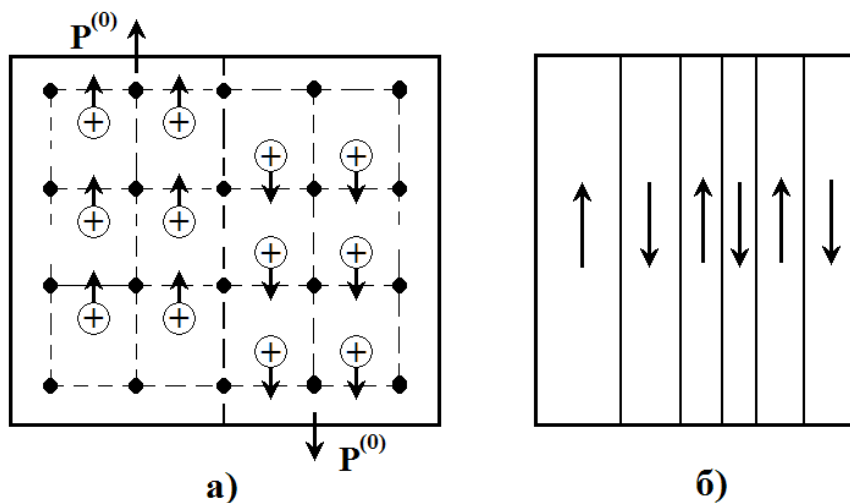


Рис. 43. Розташування векторів спонтанної поляризації у сегнетоелектрика: а) зміщення з положень рівноваги вздовж ребра комірки, б) антипаралельна спонтанна поляризація.

Особливості співвідношення між напрямком спонтанної поляризації і симетрією параелектричної фази для сегнетоелектричних кристалів наведена в таблиці 11. В таблиці в дужках вказана кількість кристалографічних напрямків, які є еквівалентними у вихідній фазі тому напрямку, вздовж якого вважається орієнтованою спонтанна поляризація. У випадку рівномірної орієнтації усіх доменів в об'ємі кристалу, тоді макроскопічно кристал сегнетоелектрику, що розбитий на домени, має таку ж групу симетрії, яку він мав в параелектричній фазі.

Якщо сегнетоелектричні домени розглядати як двійники, тоді елементами двійникування є втрачені кристалом елементи точкової симетрії в результаті фазового переходу з вихідної до сегнетоелектричної фази. Аналіз кожної конкретної сукупності кристалографічно рівних напрямків дозволяє визначити кути між доменами і їх орієнтацію. А враховуючи, що у реальному кристалі компоненти доменів-двійників сполучаються попарно, тому можемо і знайти і можливі сполучення доменів.

Наприклад, в кристалах $m\bar{3}m$ (для кристалу $BaTiO_3$) в результаті фазового переходу $m\bar{3}m \rightarrow 4mm$ (тетрагональна фаза, температура Кюрі $T_c = 120^\circ C$) є можливими наявність 180-градусних і 90-градусних доменів. При цьому одне з ребер кубічної комірки подовжується і стає полярною тетрагональною віссю симетрії, а два інших ребра скорочуються. Внаслідок переходу $m\bar{3}m \rightarrow mm2$ (ромбічна фаза, температура переходу $5^\circ C$) елементарна комірка може бути отримана шляхом розтягування вздовж діагоналі кубічну гратку, і стиснення вздовж іншої діагоналі цієї ж грані. Ця розтягнута діагональ є полярною віссю. В результаті такого переходу кути орієнтації доменів можуть складати 60, 90, 120 і 180 градусів. Подальше зниження температури до $-90^\circ C$, призводять до третього фазового переходу $m\bar{3}m \rightarrow 3m$ з утворенням ромбоєдричної фази з полярною віссю вздовж однієї з просторових діагональних куба і виникає орієнтація сусідніх доменів $\sim 71^\circ$, $\sim 109^\circ$ і 180° .

Спонтанна поляризація може виникати внаслідок і часткового упорядкування окремих іонів чи молекулярних груп. Такого типу впорядкування виникають в кристалах, які не відносять до киснево-октаєдричному типу, наприклад, ($NaNO_2$).

Таблиця 11. Зміна симетрії кристалів кубічних класів у разі виникнення спонтанної поляризації вздовж різних кристалографічних напрямків.

Вихідна фаза	Напрямок вектора спонтанної поляризації $P^{(0)}$					
	$[100]$	$[110]$	$[hk0]$	$[hkk]$	$[h\bar{h}k]$	$[hkl]$
23	2 (6)	3 (4) 1 (12)	1 (12)			
432	4 (6)	3 (8) 2 (12)	1 (24)			
$m\bar{3}$	$mm2$ (6)	3 (8) m (12)	m (12)	1 (24)		
$\bar{4}3m$	$mm2$ (6)	3 (4) m (12)	1 (24)	m (12)	1 (24)	
$m\bar{3}m$	$4mm$ (6)	$3m$ (8) $mm2$ (12)	m (24)			1 (24)

Як і всі піроелектрики, сегнетоелектрики у сегнетоелектричній фазі мають п'єзоелектричні властивості: переходячи у параелектричну фазу, кристал зберігає п'єзоелектричні властивості або втрачає їх в залежності від його симетрії у параелектричній фазі. Величина п'єзоелектричного ефекту у

сегнетоелектрику в десятки разів більша ніж у кварці. В зв'язку з тим, що величина спонтанної поляризації сегнетоелектричного кристалу змінюється стрибком, тому і п'єзомодуль, який пов'язує механічне напруження з поляризацією, також зростає стрибком. Сегнетоелектричні кристали завдяки своїм властивостям використовуються в п'єзоелектричних пристроях.

5.3.4. Електрети

Крім спонтанної поляризації в кристалах може існувати і залишкова поляризація, яка зберігається достатньо довго після зняття зовнішнього електричного поля, яке призвело до виникнення цієї поляризації. В оточуючому кристал середовищі виникає квазіпостійне електричне поле. Таким чином, електрет можна розглядати як аналог постійного магніту. Але наявність електретного ефекту не пов'язана зі спонтанною поляризацією хоча б тому, що більшість сегнетоелектриків не є електретами, хоча і мають залишкову поляризацію. Крім того, електретний ефект спостерігається у несегнетоелектричних діелектриках.

Вперше, принципова можливість існування електретів була передбачена М.Фарадеєм, а в 1896 році О.Хевісайд ввів термін «електрет». Перші ж електрети були отримані японським дослідником Мотомото Єгучі у 1920 році шляхом охолодження у сильному електричному полі розплаву карнаубського воску і каніфолі.

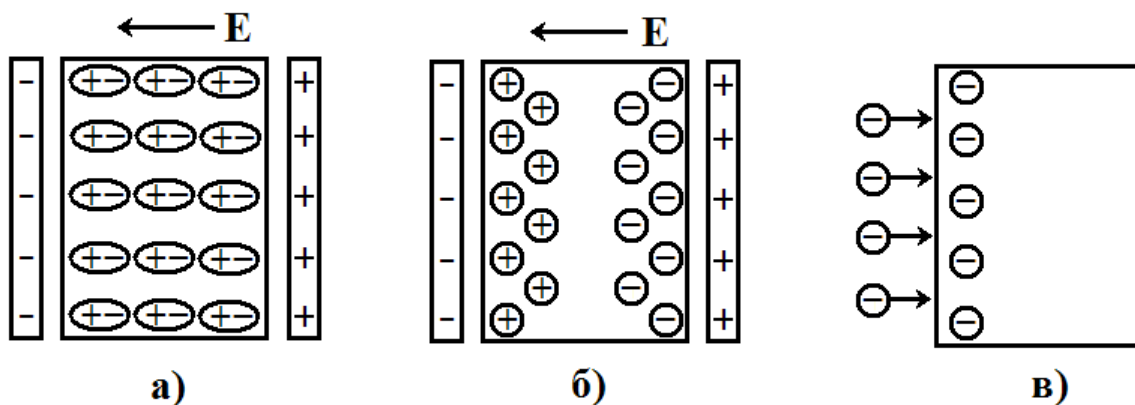


Рис. 44. Механізми утворення електрету: а) переважна орієнтація диполів під зовнішнім впливом, б) розділення носіїв зарядів, в) зовнішнє транспортування носіїв зарядів.

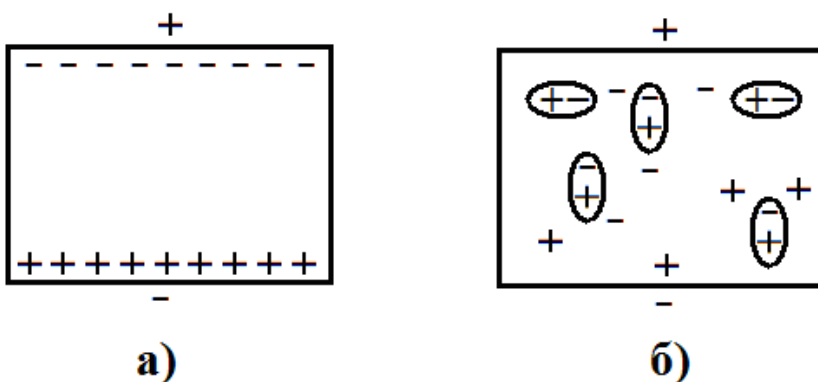
Механізм утворення залишкового електричного поля такий: під дією зовнішнього електричного поля і наявності сприятливого фактору (висока температура, освітлення, дія радіації, тощо) у діелектрику виникає переважна орієнтація полярних структурних елементів – диполів у напрямку поля (рис. 44 а); крім того, виникає і переважаюче просторове розділення з наступним захватом носіїв зарядів обох знаків на уловлювачах (рис. 44 б). Можлива

також і ситуація, коли носії заряду транспортуються до діелектрику зовні в процесі випромінювання, наприклад, електронним пучком, або під дією коронного розряду, тощо (рис. 44 в). В цих випадках діелектрик не тільки поляризується, але й може заряджуватись. Якщо зняти зовнішнє електричне поле, то діелектрик залишається у метастабільному стані. Для переходу у рівноважний стан носіям заряду диполям потрібно подолати потенційний бар'єр, на що потрібен час, іноді досить довгий. За цей час у діелектрику проходить два самоузгоджених процеси: дезорієнтація диполів, яка призводить до зруйнування об'ємної поляризації з характерним часом τ_d , і нейтралізація внутрішнього електричного поля за рахунок внутрішньої провідності діелектрику або навколишнього середовища (наявність вологої атмосфери) з характерним часом τ_μ . Час існування електрету визначається часом найскорішого з двох процесів ($\tau \leq \tau_d, \tau_\mu$). Вдало підбираючи матеріали з малорухливими диполями, глибокими уловлювачим-дефектами носіїв заряду, чи малою власною провідністю, можна отримати електрети з часом існування залишкової поляризації у декілька років. Тому практичне визначення часу існування залишкової поляризації є проблематичним і зазвичай використовують формулу:

$$\tau_d = \frac{L}{v \cdot E} e^{\frac{U}{kT}} \quad (198)$$

де L - товщина зразку електрету, v - рухомість носіїв заряду, E - напруженість електричного поля в прошарку, через який мігрує заряд, U - величина потенційного бар'єру, k - стала Больцмана.

Існування суттєвих електричних полів у електретах пояснюється нерівномірним розподілом поверхневого зв'язаного заряду. Інакше поле повинно було б дорівнювати нулю як у випадку поля за межами обкладинок конденсатора. Нерівномірність розподілу пов'язана як із можливим існуванням власного полярного напрямку в електреті, який забезпечує існування електричного току, так і нерівноважністю умов отримання електретів, що також забезпечує умови існування потенційних бар'єрів, які



уповільнюють релаксаційні процеси всередині електрету. Якщо позначити через E_0 - швидку компоненту зовнішнього поля електрету, а через E_1 - повільну компоненту, тоді має місце співвідношення:

Рис. 45. Поляризація в електреті, обумовлена а) гомозарядом, б) гетерозарядом.

$$E_1 \tau_d = E_0 \tau_\mu \quad (199)$$

Тобто, завдяки повільній зміні з часом залишкової поляризації електрету, зовнішнє електричне поле електрету продовжує існувати протягом часу, який значно більше часу релаксації ($\tau_\mu < \tau_d$). У сегнетоелектриків спонтанна поляризація з часом не змінюється – в цьому є їх відмінність з електретами.

Дослідження показали, що поляризація електретів має об'ємний характер. Якщо розрізати електрет на пластини претпендикулярно осі залишкової поляризації, тоді кожна пластинка також стане електретом.

Поляризація у електреті може обумовлена гомозарядом, який утворюється зарядами біля поверхні діелектрику, що перейшли із зовні у поверхневі шари твердого діелектрику і мають той же знак (рис. 45 а). Поляризація також може викликатися гетерозарядом, який виникає в об'ємі діелектрику в електричному полі, в умовах дії якого виникає орієнтація існуючих диполів чи їх виникнення (рис. 45 б). Гомо- і гетерозаряди є взаємно пов'язаними і зміна одного з них викликає зміну іншого. Результуючий заряд на поверхні визначається сумою гомо- і гетерозарядів.

Електрети класифікують за методом отримання: 1) термоелектрети, 2) електроелектрети, 3) короноелектрети, 4) радіоелектрети, 5) фотоелектрети, 6) механоелектрети, 7) трибоелектрети тощо.

Хоча найчастіше стабільні електрети отримують зі смол, полімерів і полікристалів, але також використовують і монокристали галогенідів лужних металів, корунду, кварцу.

Електрети використовуються для виготовлення мікрофонів, дозиметрів, у ксерографії і електроннографії, сенсорів тиску, віброметрів тощо.

Тема 6. Оптичні властивості кристалів

Період кристалічної ґратки є значно меншим за довжину хвиль оптичного діапазону ($400 \div 800 \text{ нм}$), тому кристал можна розглядати як однорідне анізотропне середовище. Різниця оптичних властивостей середовища пов'язане з залежністю швидкості поширення електромагнітних хвиль оптичного діапазону від напрямку у кристалі та їх поляризації. Це

впливає з рівнянь Максвелла:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{rot } \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad \text{rot } \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \\ \text{div } \vec{D} = \rho, \quad \text{div } \vec{B} = 0, \\ \vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H}, \quad \vec{D} = \kappa_0 \kappa \vec{E}, \quad \vec{j} = \Sigma \cdot \vec{E} \end{array} \right. \quad (200)$$

де \vec{H} і \vec{B} - напруженість та вектор індукції магнітного поля; \vec{E} і \vec{D} - напруженість електричного поля та вектор електричного зміщення; μ_0 , κ_0 - магнітна і діелектрична сталі; μ , κ - магнітна і діелектрична проникність; ρ

і j - густина зарядів і струмів; $\text{rot } \vec{E}$ має такий вигляд, як і $\text{rot } \vec{H} = \vec{i} \left(\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} \right) + \vec{j} \left(\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} \right) + \vec{k} \left(\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right)$.

Розглянемо однорідне нейтральне непровідне середовище, в якому густина зарядів і струму є нульовою ($\rho = 0$ і $j = 0$), тоді (200) можна

переписати як:

$$\text{rot } \vec{H} = \kappa_0 \kappa \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad \text{rot } \vec{E} = -\mu_0 \mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \quad (201)$$

$$\text{div } \vec{D} = 0, \quad \text{div } \vec{B} = 0$$

Диференціюємо друге рівняння з (201):

$$\left[\vec{k} \vec{H} \right] = -\text{rot} \left(\text{rot } \vec{E} \right) + \mu_0 \mu \cdot \text{rot} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = 0 \quad (202)$$

та врахуємо, що $\text{rot rot} \equiv \text{grad div} - \nabla^2$, і перше з рівнянь (201) отримаємо:

$$\nabla^2 \vec{E} - \kappa_0 \kappa \mu_0 \mu \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0, \quad \text{аналогічно} \quad \nabla^2 \vec{H} - \kappa_0 \kappa \mu_0 \mu \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = 0 \quad (203)$$

Рівняння (203) мають вигляд хвильового рівняння:

$$\nabla^2 \xi - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = 0 \quad (204)$$

Порівнюючи (203) з (204), отримаємо вираз для зв'язку швидкості розповсюдження хвилі в однорідному середовищі з його властивостями:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\kappa \kappa_0 \mu \mu_0}} = \frac{c}{\sqrt{\kappa \mu}} \quad (205)$$

де $c = \frac{1}{\sqrt{\kappa_0 \mu_0}}$ - швидкість світла у вакуумі.

Частинний розв'язок рівняння (203), коли середовище вважається прозорим, що є характерно для діелектриків, має вигляд плоскої монохроматичної хвилі:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}, \quad \vec{H} = \vec{H}_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (206)$$

де ω - частота випромінювання, \hat{n} - показник заломлення, \vec{E}_0 - напруженість електричного поля біля поверхні кристалу, $\vec{k} = \frac{\omega}{c} \hat{n} \vec{s}$ - хвильовий вектор,

$\vec{s} = \frac{\vec{k}}{k}$ - одиничний вектор, $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ - хвильове число, λ - довжина хвилі.

Показник заломлення характеризує відношення швидкостей світла у різних середовищах: $\hat{n}_{12} = \frac{v_1}{v_2}$. Показник заломлення середовища можна

визначити, порівнюючи швидкість розповсюдження електромагнітної хвилі в середовищі з вакуумом, враховуючи (305):

$$\hat{n} = \frac{c}{v} = \sqrt{\kappa\mu} \quad (207)$$

Для більшості прозорих речовин, у яких $\mu \approx 1$ (207) спрощується:

$$\hat{n} \approx \sqrt{\kappa} \quad (208)$$

тому

$$\hat{n}_{12} = \frac{\sqrt{\kappa_2}}{\sqrt{\kappa_1}} \quad (209)$$

Показник заломлення характеризує оптичну густину середовища. Середовище з більшим показником заломлення вважається оптично більш щільним.

Диференціюючи перший з виразів для хвилі (206) за часом отримаємо $\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = i\omega \vec{E}$, тобто це є аналогічним множенням на $i\omega$. Диференціювання за

координатами зводиться до множення на $-i\vec{k}$. Це означає, що:

$$\begin{aligned} \text{rot } \vec{H} &= \begin{pmatrix} \vec{e}_x & \vec{e}_y & \vec{e}_z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ H_x & H_y & H_z \end{pmatrix} = -i \begin{pmatrix} \vec{e}_x & \vec{e}_y & \vec{e}_z \\ k_x & k_y & k_z \\ H_x & H_y & H_z \end{pmatrix} = -i \left[\vec{k} \vec{H} \right] \\ \text{rot } \vec{E} &= -i \left[\vec{k} \vec{E} \right] \end{aligned} \quad (210)$$

і перші два рівняння з (201) з урахуванням інших рівнянь Максвелла будуть мати вигляд:

$$\left[\vec{k} \vec{H} \right] = -\omega \vec{D}, \quad \left[\vec{k} \vec{E} \right] = \omega \vec{B} \quad (211a)$$

Аналогічно друга пара рівнянь (201) при диференціюванні за координатами дає:

$$\left(\vec{k} \vec{D} \right) = 0 \quad \text{і} \quad \left(\vec{k} \vec{B} \right) = 0 \quad (211б)$$

У випадку немагнітних прозорих діелектриків $\mu \approx 1$. З урахуванням цього, поєднавши обидва рівняння (211), маємо:

$$\vec{D} = \left[\vec{k} \left[\vec{E} \vec{k} \right] \right] = k^2 \vec{E} - \vec{k} \left(\vec{k} \vec{E} \right) \quad (212)$$

В анізотропному середовищі діелектрична та магнітна проникність є тензорами другого рангу, які залежать від частоти хвилі і тоді рівняння Максвелла для середовища приймають вигляд:

$$D_i = \kappa_0 \kappa_{ik}(\omega) E_k, \quad B_i = \mu_0 \mu_{ik}(\omega) H_k \quad (213)$$

Якщо магнітна проникність є константою, то з (213) маємо $\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H}$ і з системи рівнянь (211 а-б) випливає, що вектори \vec{k} , \vec{D} і \vec{H} є взаємно перпендикулярні, вектор \vec{H} є перпендикулярним вектору \vec{E} . Тобто вектори \vec{k} , \vec{D} і \vec{E} лежать у одній площині, але \vec{E} не колінеарний \vec{D} , оскільки

$D_i = \kappa_0 \kappa_{ik} E_k$. Взаємне розташування векторів \vec{E} , \vec{D} , \vec{H} , \vec{k} в цьому випадку наведено на рис. 46 а.

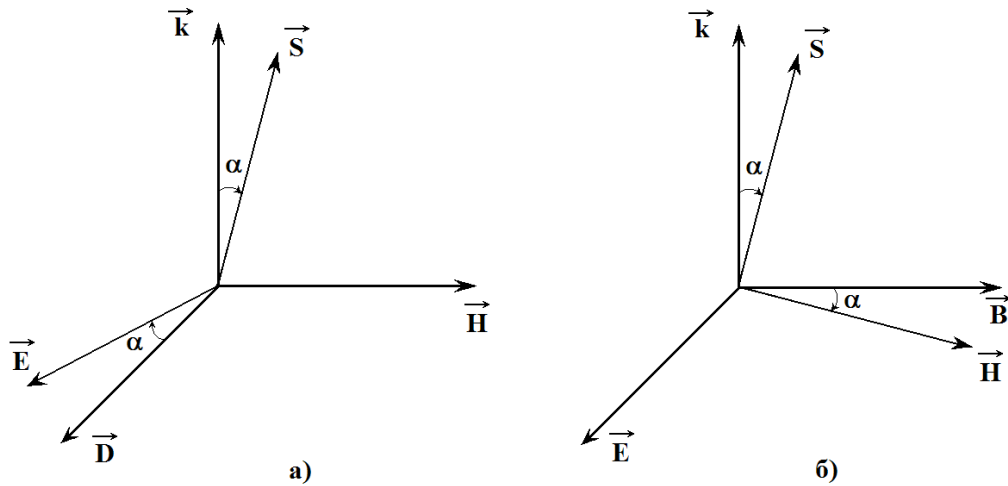


Рис. 46. Розташування векторів електромагнітної хвилі у анізотропному середовищі: а) магнітна проникність - стала; б) діелектрична проникність - стала.

Якщо ж магнітна проникність є тензором, а діелектрична проникність є константою - $D = \kappa_0 \kappa E$, тоді взаємне розташування векторів \vec{E} , \vec{B} , \vec{H} , \vec{k} відповідає рис. 46 б. Вектори \vec{E} і \vec{B} лежать у площині фронту хвилі, на відміну від вектора \vec{H} .

В обох випадках густина потоку енергії, що характеризується вектором Пойтінга $\vec{S} = [\vec{E} \times \vec{H}]$, не співпадає з напрямком хвильового вектора. Це означає, що не співпадають напрямки групової і фазової швидкості, що є характерною особливістю анізотропного середовища.

У випадку, коли середовище є оптично прозорим, об'ємна густина енергії електромагнітного поля має дві складові: електричну і магнітну:

$$w = w_e + w_m \quad (214)$$

Електрична складова буде мати вигляд: $w_e = \frac{1}{2} (\vec{E} \cdot \vec{D}) = \frac{\kappa_0}{2} \sum_{i,k} E_i \kappa_{ik} E_k$, (215)

а магнітна, у випадку магнітнооднорідного і ізотропного середовища:

$$w_m = \frac{1}{2} (\vec{B} \cdot \vec{H}) = \frac{\mu_0}{2} \sum_{i,k} H_i \mu_{ik} H_k = \frac{1}{2} \mu_0 \mu H^2, \quad (216)$$

Враховуючи тотожність $div [\vec{A} \times \vec{B}] = \vec{B} \cdot rot \vec{A} - \vec{A} \cdot rot \vec{B}$, помноживши перше з

рівнянь Максвелла (201) на \vec{E} , а друге – на \vec{H} і склавши їх, закон збереження

енергії буде мати вигляд: $-div \vec{S} = \frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial w_e}{\partial t} + \frac{\partial w_m}{\partial t} = \vec{E} \cdot \dot{\vec{D}} + \vec{B} \cdot \dot{\vec{H}}$ (217)

де $\vec{S} = \left[\vec{E} \times \vec{H} \right]$ - вектор Пойнтінга. Враховуючи (215) і (216) отримаємо:

$$- \operatorname{div} \vec{S} = \kappa_0 \sum_{i, k} E_i \kappa_{ik} \dot{E}_k + \mu_0 \mu \dot{H} \vec{H} = \kappa_0 \sum_{i, k} E_i \kappa_{ik} \dot{E}_k + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\mu_0 \mu H^2) \quad (218)$$

Таким чином, перший доданок (218) має вигляд:

$$\kappa_0 \sum_{i, k} E_i \kappa_{ik} \dot{E}_k = \frac{\partial w_e}{\partial t} = \frac{\kappa_0}{2} \sum_{i, k} \kappa_{ik} \left(E_i \dot{E}_k + \dot{E}_i E_k \right) \quad (219)$$

Вираз (219) виконується лише за умов, що:

$$\sum_{i, k} \kappa_{ik} \left(E_i \dot{E}_k - \dot{E}_i E_k \right) = 0 \quad (220)$$

Тобто:

$$\sum_{i, k} (\kappa_{ik} - \kappa_{ki}) E_i \dot{E}_k = 0 \quad (221)$$

Звідки випливає, що $\kappa_{ik} = \kappa_{ki}$, тобто тензор діелектричної проникності є симетричним у випадку оптично прозорих кристалів. Враховуючи цю симетричність, властивості тензору діелектричної проникності зведено в таблицю 12.

З тензорного вигляду діелектричної і магнітної проникності випливає залежність показника заломлення від симетрії і напрямку у кристалі, згідно (207 - 208). Але квадратний корінь з тензору другого рангу не є тензором у математичному розумінні. Тому використовують квадрат показника заломлення:

$$\hat{n}_{ik}^2 = \kappa_{ik} \quad (222)$$

Тензор діелектричної проникності можна записати у головній системі координат, де залишаються лише діагональні компоненти:

$$\kappa_{ik} = \begin{pmatrix} \kappa_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{33} \end{pmatrix} \quad (223)$$

Замінімо \vec{k} на \vec{n} в (212): $\vec{D} = \left[\vec{n} \left[\vec{E} \vec{n} \right] \right] = \hat{n}^2 \cdot \vec{E} - \vec{n} \left(\vec{n} \vec{E} \right)$; і з урахуванням

(213) маємо три лінійних однорідних рівняння для компонент вектора \vec{E} : $n^2 E_i - n_i n_k E_k = \kappa_{ik} E_k$,

$$\text{або} \quad (n^2 \delta_{ik} - n_i n_k - \kappa_{ik}) E_k = 0 \quad (224)$$

$$\text{де } \delta_{ik} = \begin{cases} 0, & i \neq k \\ 1, & i = k \end{cases}$$

Умовою сумісності цих рівнянь є рівність нулю детермінанти:

$$\det |n^2 \delta_{ik} - n_i n_k - \kappa_{ik}| = 0$$

Розв'язок (224) дає **рівняння Френеля**:

$$\hat{n}^2 \left(\kappa_x \hat{n}_x^2 + \kappa_y \hat{n}_y^2 + \kappa_z \hat{n}_z^2 \right) - \left[\hat{n}_x^2 \kappa_x (\kappa_y + \kappa_z) + \hat{n}_y^2 (\kappa_x + \kappa_z) + \hat{n}_z^2 (\kappa_x + \kappa_y) \right] + \kappa_x \kappa_y \kappa_z = 0 \quad (225)$$

де κ_x , κ_y , κ_z - головні компоненти тензору (κ_{11} , κ_{22} , κ_{33} в (223) відповідно).

Таблиця 12. Властивості тензора діелектричної проникності.

Сингонія	Компоненти тензору діелектричної проникності	Головні осі тензору
Триклинна	$\begin{pmatrix} \kappa_{11} & \kappa_{12} & \kappa_{13} \\ \kappa_{12} & \kappa_{22} & \kappa_{23} \\ \kappa_{13} & \kappa_{23} & \kappa_{33} \end{pmatrix}$	Не фіксовані
Моноклинна	$\begin{pmatrix} \kappa_{11} & 0 & \kappa_{13} \\ 0 & \kappa_{22} & 0 \\ \kappa_{13} & 0 & \kappa_{33} \end{pmatrix}$	Вісь Y спрямовано вздовж вісі 2-го порядку або перпендикулярно площині симетрії
Ромбічна	$\begin{pmatrix} \kappa_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{33} \end{pmatrix}$	Осі X, Y, Z - вздовж осей 2-го порядку; у групі $mm2$ осі X і Y є перпендикулярними площині симетрії
Тетрагональна	$\begin{pmatrix} \kappa_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{\parallel} \end{pmatrix}$	В групах $4, \bar{4}, \frac{4}{m}$ фіксована вісь Z – (4-го порядку); в групах $422, 4mm, \bar{4}2m, \frac{4}{m}mm$ - фіксовані всі осі
Тригональна	$\begin{pmatrix} \kappa_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{\parallel} \end{pmatrix}$	В групах $3, \bar{3}$ - фіксована вісь Z (3-го порядку); в групах $32, 3m, \bar{3}m$ фіксовані усі осі
Гексагональна	$\begin{pmatrix} \kappa_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{\parallel} \end{pmatrix}$	В групах $6, \bar{6}, \frac{6}{m}$ є фіксованою лише вісь Z (6-го порядку)
Кубічна	$\begin{pmatrix} \kappa & 0 & 0 \\ 0 & \kappa & 0 \\ 0 & 0 & \kappa \end{pmatrix}$	Фіксованими є усі осі: X, Y, Z – осі 2-го порядку в групах $23, \bar{m}3$; Осі 4-го порядку в групах $\bar{4}3m, 432, \bar{m}\bar{3}m$
Ізотропне середовище	$\begin{pmatrix} \kappa & 0 & 0 \\ 0 & \kappa & 0 \\ 0 & 0 & \kappa \end{pmatrix}$	Вибір осей є довільним

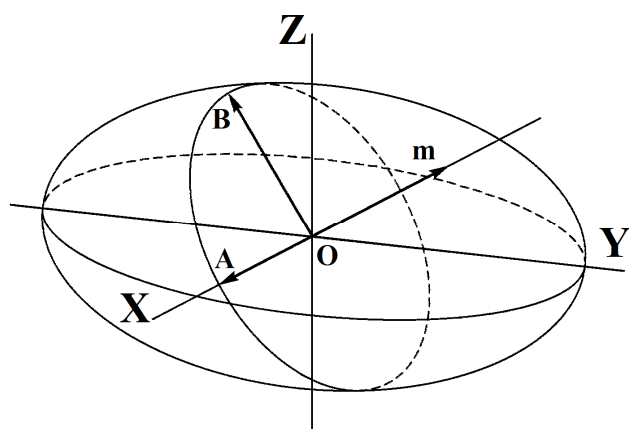
Рівняння Френеля є базовим рівнянням кристалооптики. Воно визначає у неявному вигляді закон дисперсії - залежність між частотою та хвильовим вектором. Рівняння (225) зі сталими коефіцієнтами κ_i у координатах \hat{n}_x , \hat{n}_y , \hat{n}_z визначають поверхню хвильових векторів – *хвильову поверхню*.

6.1. Одноосні та двохосні кристали

Для визначення оптичних властивостей кристалу використовують *характеристичну поверхню*, яка в загальному вигляді має форму трьохосного еліпсоїду, що описується в головній системі координат рівнянням:

$$\frac{x_i x_k}{\kappa_{ik}} = \frac{x^2}{n_{11}^2} + \frac{y^2}{n_{22}^2} + \frac{z^2}{n_{33}^2} = 1 \quad (226)$$

Цей еліпсоїд називають *індикатрисою*, головні осі якого є пропорційними



головним показникам заломлення кристалу. Оптична індикатриса має важливу властивість - центральний перетин цього еліпсоїду, який є перпендикулярним напрямку розповсюдження хвилі m , є еліпсом з головними півосями OA і OB , що дорівнюють показникам заломлення \hat{n}_1 та \hat{n}_2 у напрямку m (рис. 47).

Рис. 47. Побудова індикатрисы.

За параметрами оптичної індикатрисы кристали поділяють на: 1) кубічні, 2) одноосні та 3) двохосні.

В *кубічних кристалах* три головні компоненти тензору κ_{ik} співпадають, тензор κ_{ik} вироджується у скаляр $\kappa = \hat{n}^2$, а оптична індикатриса є сферою. Тобто оптичні властивості таких кристалів є подібними до ізотропного середовища.

Одноосними є кристали ромбодричної, тетрагональної і гексагональної сингоній і їх оптична індикатриса є еліпсоїдом повертання (рис. 47). Одна з головних осей тензору κ_{ik} співпадає з віссю симетрії третього, четвертого чи шостого порядку відповідно. Цю вісь називають *оптичною віссю* кристалу і спрямовують паралельно осі Z , а відповідну головну компоненту тензору діелектричного проникнення позначають через $\kappa_{||}$. Напрямки двох інших однакових компонент (перпендикулярних оптичній осі) позначають через κ_{\perp} .

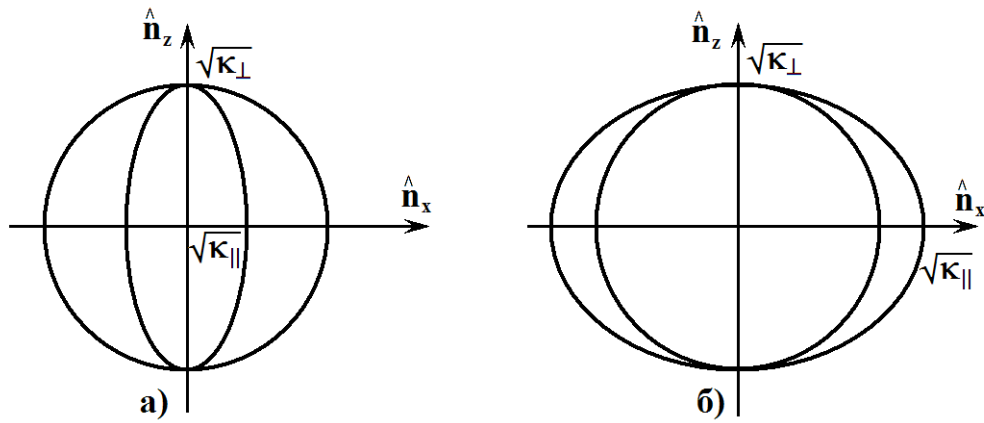


Рис. 48. Хвильові поверхні одноосних кристалів: а) оптично негативних, б) оптично позитивних.

Тоді рівняння (225) спрощується:

$$\left(\hat{n}^2 - \kappa_{\perp} \right) \left[\kappa_{\parallel} \hat{n}_z^2 + \kappa_{\perp} \left(\hat{n}_x^2 + \hat{n}_y^2 \right) - \kappa_{\perp} \kappa_{\parallel} \right] = 0 \quad (227)$$

і розпадається на два рівняння:

$$\begin{aligned} \hat{n}^2 &= \kappa_{\perp} \\ \frac{\hat{n}_z^2}{\kappa_{\perp}} + \frac{\hat{n}_x^2 + \hat{n}_y^2}{\kappa_{\parallel}} &= 1 \end{aligned} \quad (228)$$

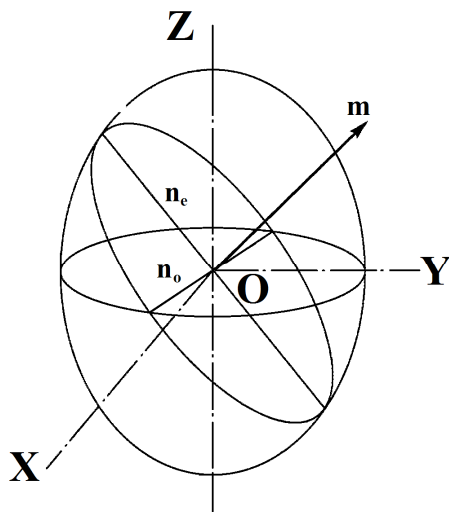


Рис. 49. Схема оптичної індикатриси одноосних кристалів.

які описуються хвильовими поверхнями еліпсоїда і сфери (рис. 48). Хвильову поверхню можна уявити, якщо розташувати усередині кристалу точкове джерело світла і зафіксувати положення фронту хвилі, яка безперервно поширюється, в будь-який момент часу.

Якщо подвійна поверхня хвилі складається з еліпсоїда, що є вписаним у сферу $\kappa_{\parallel} < \kappa_{\perp}$, тоді такі одноосні кристали називають **оптично негативними** (рис. 48 а); коли поверхня сфери вписана в еліпсоїд $\kappa_{\perp} < \kappa_{\parallel}$ - це **оптично позитивні** кристали (рис. 48 б). Обидві поверхні торкаються одна одної у двох точках – протилежних полюсах, що знаходяться на осі κ_z (осі Z). Тобто напрямку оптичної осі відповідає одне значення хвильового вектора. **Хвиля, що має сферичний фронт, розповсюджується у кристалі як у ізотропному середовищі і називається звичайною хвилею** з показником заломлення $\hat{n}_o = \sqrt{\kappa_{\perp}}$ і всі відповідні величини позначаються індексом o . У хвилях другого типу (**незвичайна хвиля**) значення хвильового

вектору залежить від кута нахилу до оптичної вісі θ і всі відповідні величини позначаються індексом e . Згідно другого рівняння з (220):

$$\frac{1}{\hat{n}^2} = \frac{\sin^2 \theta}{\kappa_{\parallel}} + \frac{\cos^2 \theta}{\kappa_{\perp}} \quad (229)$$

Коли $\theta = 0$, показники заломлення обох хвиль співпадають і ці хвилі розповсюджуються з однією швидкістю. Цей єдиний напрямок і є оптичною віссю, тому такі кристали **називають одноосними**.

Якщо (228) переписати у звичному вигляді (226), тоді отримаємо:

$$\frac{x^2}{\hat{n}_0^2} + \frac{y^2}{\hat{n}_e^2} + \frac{z^2}{\hat{n}_e^2} = 1 \quad (230)$$

Рівняння (230) вказує, що оптична індикатриса має вигляд еліпсоїду з віссю повертання, що співпадає з головною віссю симетрії кристалу, а головний перетин еліпсоїду, що є перпендикулярним до вісі повертання, це коло (рис. 49).

Двохосні кристали, де три головних компоненти тензору діелектричної проникності є різними ($\kappa_1 < \kappa_2 < \kappa_3$), це кристали триклинної, моноклінної та ромбічної сингоній. У випадку кристалів **триклинної сингонії** розташування головних кристалографічних осей не пов'язано з кристалографічними напрямками, наприклад, положення головних кристалографічних осей змінюється зі зміною частоти хвилі, від якої залежать усі компоненти κ_{ij} . Кристали **моноклінної сингонії** мають одну фіксовану головну діелектричну вісь, яка співпадає з віссю симетрії другого порядку, або є перпендикулярною до площини симетрії. Що стосується положення інших двох осей, воно також залежить від частоти. Кристали **ромбічної сингонії** мають фіксоване положення усіх трьох головних осей, що співпадають з трьома взаємно перпендикулярними осями симетрії другого порядку.

Форму хвильової поверхні можна визначити з рівняння Френеля (225) шляхом дослідження форми перетинів її з координатними площинами. Для цього покладемо, що $\hat{n}_z = 0$. Тоді ліва частина (225) розпадається на два множника:

$$\left(\hat{n}^2 - \kappa_z \right) \left(\kappa_x \hat{n}_x^2 + \kappa_y \hat{n}_y^2 - \kappa_x \kappa_y \right) = 0 \quad (231)$$

Рівняння (231) вказує, що контур перетину у площині XU складається із кола:

$$\hat{n}^2 = \kappa_z$$

і еліпсу:

$$\frac{\hat{n}_x^2}{\kappa_y} + \frac{\hat{n}_y^2}{\kappa_x} = 1 \quad (232)$$

Враховуючи, що $\kappa_x < \kappa_y < \kappa_z$, еліпс знаходиться усередині кола (рис. 50 а).

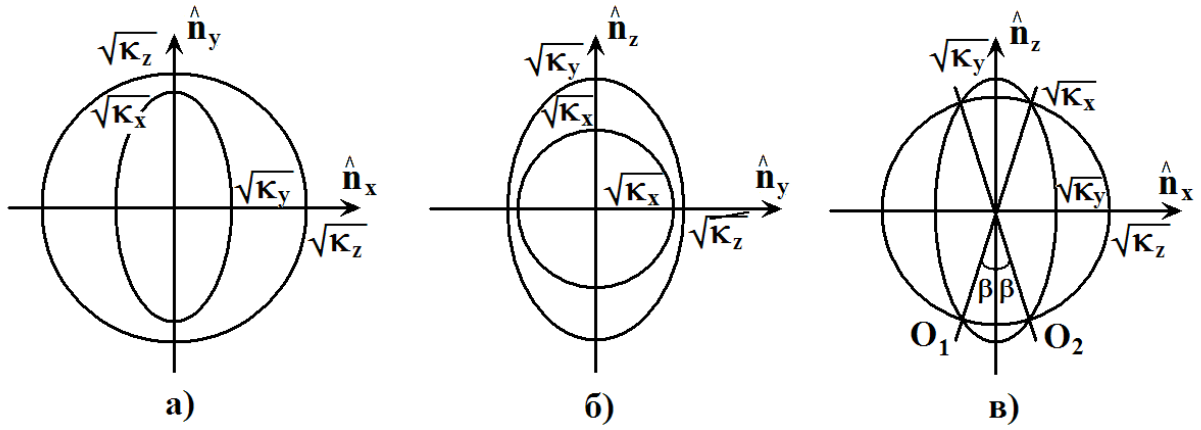


Рис. 50. Перетини поверхні Френеля двохосних кристалів: а) XY, б) YZ, в) XZ.

Перетин площиною YZ також складається з еліпса і кола, але еліпс знаходиться зовні кола (рис. 50 б). У третьому випадку (перетин площини XZ) – еліпс перетинає коло (рис. 50 в). Таким чином поверхня хвильових векторів для двоосного кристалу є самоперетинною (рис. 50). Ця поверхня має чотири особливі точки самоперетину, які знаходяться по одній у кожному квадранті площини XZ і задаються рівністю нулю трьох похідних функції типу $f(\hat{n}_x, \hat{n}_y, \hat{n}_z) = 0$. Диференціюючи ліву частину (225),

отримаємо:

$$\begin{aligned} \hat{n}_x \left[\kappa_x (\kappa_y + \kappa_z) - \kappa_x \hat{n}^2 - \left(\kappa_x \hat{n}_x^2 + \kappa_y \hat{n}_y^2 + \kappa_z \hat{n}_z^2 \right) \right] &= 0 \\ \hat{n}_y \left[\kappa_y (\kappa_x + \kappa_z) - \kappa_y \hat{n}^2 - \left(\kappa_x \hat{n}_x^2 + \kappa_y \hat{n}_y^2 + \kappa_z \hat{n}_z^2 \right) \right] &= 0 \\ \hat{n}_z \left[\kappa_z (\kappa_x + \kappa_y) - \kappa_z \hat{n}^2 - \left(\kappa_x \hat{n}_x^2 + \kappa_y \hat{n}_y^2 + \kappa_z \hat{n}_z^2 \right) \right] &= 0 \end{aligned} \quad (233)$$

Враховуючи, що для площини XZ $\hat{n}_y = 0$, маємо характерні рівняння, для двох осей у цій площині:

$$\hat{n}_x^2 = \frac{\kappa_z (\kappa_y - \kappa_x)}{\kappa_z - \kappa_y}, \quad \hat{n}_z^2 = \frac{\kappa_x (\kappa_z - \kappa_y)}{\kappa_z - \kappa_x}, \quad (234)$$

з кутом нахилу β до осі Z (рис. 50 в), що визначається згідно (233) із співвідношення:

$$\frac{\hat{n}_x}{\hat{n}_z} = \pm \operatorname{tg} \beta = \sqrt{\frac{\kappa_z (\kappa_y - \kappa_x)}{\kappa_x (\kappa_z - \kappa_y)}} \quad (235)$$

Ці дві осі (O_1 і O_2), що проходять через точки самоперетину (рис. 50 в; 51), є оптичними осями кристалу, тому кристали називають двоосними і вони мають індикатрису, що є еліпсоїдом повертання (рис. 52).

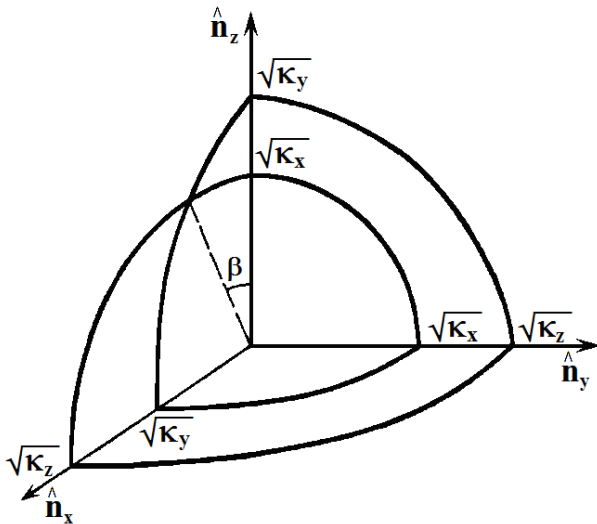


Рис. 51. Самоперетин поверхні хвильових векторів двохосного кристалу.

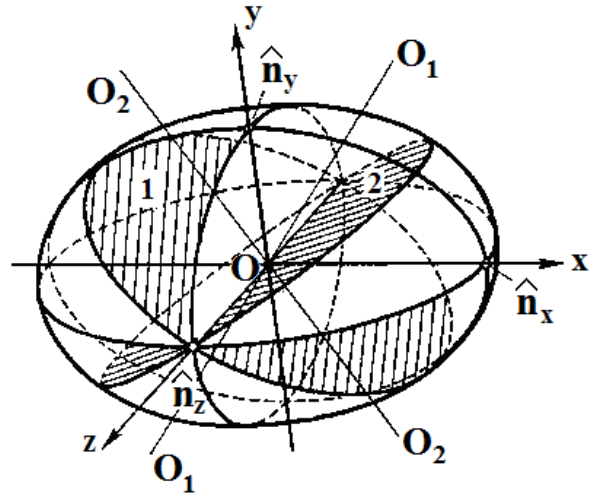


Рис. 52. Індикатриса двохосного кристалу.

Треба зауважити, що у двохосних кристалах, на відміну від одноосних, звичайних хвиль не існує, а всі хвилі є лише незвичайними.

6.2. Поляризація світла і подвійне променезаломлення у кристалах

Для одноосних і двохосних кристалів є характерним явище подвійного променезаломлення, яке вперше спостерігав датський вчений Е.Бартолін ще

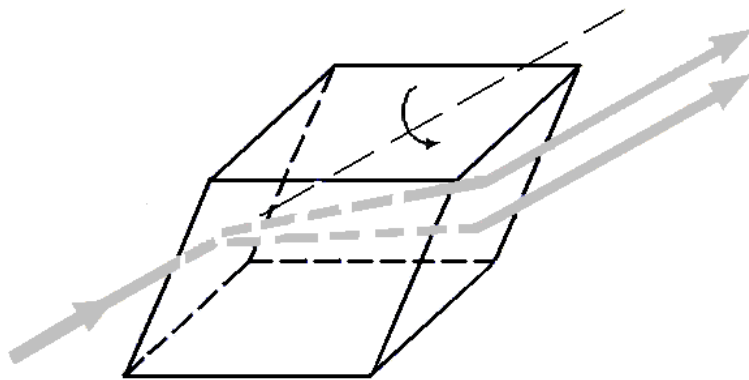


Рис. 53. Подвійне променезаломлення у кристалі.

у 1669 р. для ісландського шпату (різновид кальциту CaCO_3), що належить до кристалів гексагональної групи. Явище полягає у тому, що проходячи через кристал і заломлюючись, світловий промінь утворює не один заломлений промінь, як у випадку зотропного

середовища, а розділюється на два промені, що рухаються у різних напрямках з різною швидкістю (рис.53).

Явище подвійного променезаломлення у кристалах обумовлене особливостями розповсюдження світла в анізотропному середовищі і впливає з рівнянь Максвелла, розв'язок яких (206) вказує, що світло це електромагнітна хвиля, яка, згідно з (211), є плоскою, і вектор напруженості

електричного поля \vec{E} , вектор напруженості магнітного поля \vec{H} і хвильовий вектор \vec{k} , що характеризує напрям руху хвилі, утворюють правоґвинтову систему (рис. 46).

Якщо розглядати розповсюдження монохроматичної хвилі, то рівняння Френеля (225) є квадратним рівнянням відносно квадрату показника заломлення. Тому кожному вибраному напрямку $\hat{n} = \begin{pmatrix} \hat{n}_x \\ \hat{n}_y \\ \hat{n}_z \end{pmatrix}$, відповідають два різних абсолютних значення хвильового числа $k = \frac{\omega}{c} \hat{n}$, тобто маємо дві нормальні хвилі, які розповсюджуються з різними фазовими швидкостями $v_{ph} = \frac{c}{\hat{n}}$. Якщо вибрати напрямок розповсюдження хвилі вздовж головної осі z , у рівнянні Френеля треба встановити $\hat{n}_x = \hat{n}_y = 0$, $\hat{n}_z = \hat{n}$. Тоді (225) спрощується до вигляду:

$$\hat{n}^4 - \hat{n}^2(\kappa_x + \kappa_y) + \kappa_x \kappa_y = 0 \quad (236)$$

Звідки для нормальних хвиль маємо два значення показника заломлення $\hat{n}_1^2 = \kappa_x$, $\hat{n}_2^2 = \kappa_y$.

Нормальні хвилі у кристалі відрізняються не лише фазовими швидкостями, але й поляризацією. Щоб це показати, введемо систему координат, вісь якої Z спрямована вздовж вектора $\vec{n} = \hat{n} \vec{s}$; у цій системі $D_z = 0$. З рівнянь (211) з урахуванням (203) маємо:

$$\vec{D} = \kappa_0 \left(\vec{n}^2 \vec{E} - \vec{n} \left(\vec{n} \vec{E} \right) \right),$$

або
$$D_x = \kappa_0 \cdot \hat{n}^2 E_x, \quad D_y = \kappa_0 \cdot \hat{n}^2 E_y \quad (237)$$

і перепишемо (213) у вигляді $E_i = \frac{1}{\kappa_0} \kappa_{ij}^{-1} D_j$, тоді (237) прийме вигляд:

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{\hat{n}^2} - \kappa_{xx}^{-1} \right) D_x - \kappa_{xy}^{-1} D_y &= 0, \\ \left(\frac{1}{\hat{n}^2} - \kappa_{yy}^{-1} \right) D_y - \kappa_{yx}^{-1} D_x &= 0 \end{aligned} \quad (238)$$

Компоненти тензору κ_{ij}^{-1} є дійсними, тому множники поляризації запишемо у

вигляді:

$$P_1 = \frac{D_x}{D_y} = \frac{\kappa_{xy}^{-1}}{\hat{n}_1^{-2} - \kappa_{xx}^{-1}} = \frac{\hat{n}_1^{-2} - \kappa_{yy}^{-1}}{\kappa_{yx}^{-1}}$$

$$P_2 = \frac{D_x}{D_y} = \frac{\kappa_{xy}^{-1}}{n_2^2 - \kappa_{xx}^{-1}} = \frac{n_2^2 - \kappa_{yy}^{-1}}{\kappa_{yx}^{-1}} \quad (239)$$

Це означає, що нормальні хвилі у анізотропному середовищі є лінійно поляризованими і будь-яка хвиля іншої поляризації у анізотропному середовищі розщеплюється на дві лінійно-поляризовані хвилі, фазові швидкості яких в загальному випадку є різними, що й призводить до подвійного променезаломлення.

Потрібно відзначити, що у ізотропному середовищі можливе розповсюдження хвиль довільної поляризації, тому що фазові швидкості хвиль з будь-яким напрямком вектора \vec{D} є однаковими; складання двох лінійно поляризованих хвиль в цих умовах може призвести до виникнення хвилі з лінійною, круговою чи еліптичною поляризацією. В кристалах у загальному випадку, на відміну від ізотропного середовища, хвиль з круговою чи еліптичною поляризацією не існує.

6.3. Конічна рефракція

Для двохосних кристалів, на відміну від одноосних, є характерним явище конічної рефракції, що має місце, коли напрямок падаючого світлового променя співпадає з оптичною віссю, і полягає у тому, що промінь розпадається на нескінченну кількість променів, які спрямовані по утворюючим конуса, вершина якого знаходиться у точці падіння променя на грань. Це явище теоретично було передбачене У.Р. Гамільтоном у 1832 році і

експериментально підтвержене Х. Ллойдом у 1833 р. В результаті конічної рефракції спостерігається утворення кільця (кілець) на екрані.

Якщо розглянути перетин хвильової і променевої поверхонь двохосного кристалу віссю XOZ з рис. 51, тоді вектор \vec{k}_0 співпадає з оптичною віссю двохосного кристалу, що розташована під кутом β до осі **Z** (рис. 54).

Пряму ON – називають **бінормаллю**, пряму OS – **бірадіаллю**.

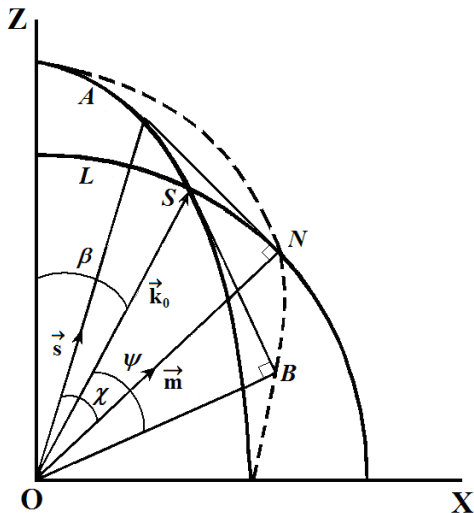


Рис. 54. Перетин хвильової та променевої поверхонь двохосного кристалу віссю XOZ.

Вектор \vec{k}_0 можна розписати через проєкції на різні осі:

$$\vec{k}_0 = \vec{i} \cdot k_{ox} + \vec{j} \cdot k_{oy} + \vec{k} \cdot k_{oz} \quad (240)$$

де $k_{ox} = \hat{n}_y \frac{\omega}{c} \sin \beta$; $k_{oy} = 0$; $k_{oz} = \hat{n}_y \frac{\omega}{c} \cos \beta$; кут β визначається з виразу

подібному до (235):

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{\hat{n}_z}{\hat{n}_x} \sqrt{\left(\frac{\hat{n}_y^2 - \hat{n}_x^2}{\hat{n}_z^2 - \hat{n}_y^2} \right)}$$

Для дослідження нормальної поверхні поблизу точки S , зробимо розкладання в ряд Тейлора в околиці цієї точки:

$$k_x = k_{ox} + \xi, \quad k_y = k_{oy} + \eta, \quad k_z = k_{oz} + \zeta \quad (241)$$

З рівнянь (211 а,б) випливає рішення:

$$\left[\vec{k} \left[\vec{k} \vec{E} \right] \right] + \frac{\omega^2}{c^2} \mu \vec{k} \cdot \vec{E} = 0 \quad (242)$$

яке є подібним до (204). Нетривіальний розв'язок цього рівняння запишемо у вигляді детермінанту:

$$\det \begin{vmatrix} \frac{\omega^2}{c^2} \mu k_x - k_y^2 - k_z^2 & k_x k_y & k_x k_z \\ k_y k_x & \frac{\omega^2}{c^2} \mu k_y - k_x^2 - k_z^2 & k_y k_z \\ k_z k_x & k_z k_y & \frac{\omega^2}{c^2} \mu k_z - k_x^2 - k_y^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (243)$$

Підставимо (241) у (243) і відкинувши члени вищого порядку по ξ , η і ζ отримаємо:

$$4(k_{ox} \xi + k_{oz} \zeta) \left(\hat{n}_x^2 k_{ox} \xi + \hat{n}_z^2 k_{oz} \zeta \right) + \eta^2 \left(\hat{n}_y^2 - \hat{n}_x^2 \right) \left(\hat{n}_y^2 - \hat{n}_z^2 \right) = 0 \quad (244)$$

Рівняння (244) другого порядку, що описує конус, вершина якого знаходиться у точці O , тобто $\xi = \eta = \zeta = 0$.

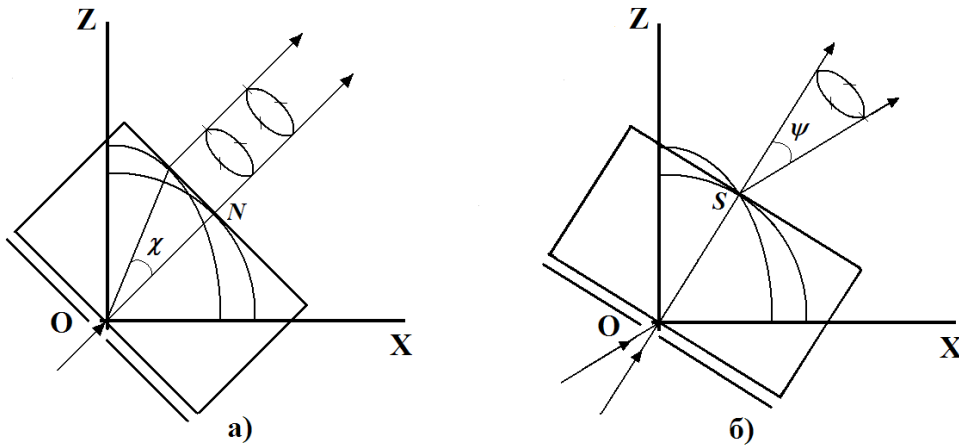


Рис. 55. Схема спостереження а) внутрішньої, б) зовнішньої кінчної рефракції.

Обертання системи координат дозволяє привести рівняння до діагонального вигляду (рис. 55 а):

$$\zeta'^2 + \frac{1}{1 - \operatorname{tg}^2 \chi} \eta^2 = \xi'^2 \operatorname{ctg}^2 \chi \quad (245)$$

де χ визначається з виразу $\operatorname{tg}^2 2\chi = \frac{(n_z^2 - n_y^2)(n_y^2 - n_x^2)}{n_x^2 n_z^2}$. Або враховуючи (233)

$$\text{та (234):} \quad \operatorname{tg}\chi = \sqrt{\frac{(\kappa_x - \kappa_y)(\kappa_y - \kappa_z)}{\kappa_y \kappa_z}} \quad (246)$$

Рівняння (245) описує поверхню еліптичного конусу з кутом розхилу χ , вісь якого співпадає з вісю ξ' а вершина знаходиться у точці О (рис. 55 а). Це *конус внутрішньої кінчної рефракції*, що перетинає променеву поверхню по колу, вздовж якого її доторкається фронт хвилі.

Якщо промінь у двохосному кристалі спрямований вздовж однієї з оптичних осей першого роду, то йому відповідає нескінченна множина хвильових нормалів, що утворюють конус. Перетин конуса зовнішньої кінчної рефракції площиною, що є перпендикулярна проміню, є коло. Кут розхилу конуса ψ (рис. 55 б) визначається виразом:

$$\operatorname{tg}\psi = \operatorname{tg}\chi \frac{\sqrt{\kappa_x \kappa_z}}{\kappa_y} \quad (247)$$

Цей конус називають *конусом зовнішньої кінчної рефракції*.

Явище кінчної рефракції можна пояснити різницею фазової та групової швидкостей електромагнітних хвиль у анізотропному середовищі в зв'язку з різницею напрямків бінормалі та бірадіалів. Кінчної рефракції зазнають тільки ті промені, що співпадають з бінормаллю або бірадіаллю. Якщо співпадіння немає (це найчастіший випадок внаслідок кінцевої кутової апертури променів) – спостерігаємо подвійне променезаломлення.

Існують також інші оптичні явища, серед яких можна виділити оптичну активність та ефект Фарадея, що пов'язані з анізотропними властивостями кристалів.

Тема 7. Магнітні властивості кристалів

Магнітні властивості кристалу виявляються в його можливості взаємодіяти з магнітним полем. Ця взаємодія із зовнішнім магнітним полем здійснюється власним магнітним полем, яке виникає під час руху в кристалі заряджених частинок. Кожна з цих частинок має свій власний магнітний момент і результуючий магнітний момент складається з їх суми. Коли діє зовнішнє магнітне поле, воно впливає на орієнтацію магнітних моментів кожної частинки і кристал намагнічується. Напруженість магнітного поля \vec{H} , намагніченість \vec{J} і магнітна індукція \vec{B} пов'язані співвідношеннями:

$$\vec{B} = \mu\mu_0 \vec{H}, \quad \vec{J} = \psi \vec{H}, \quad \mu = 1 + \psi \quad (248)$$

де μ - магнітна проникність середовища, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\Gamma}{\text{м}}$, ψ - магнітна сприйнятливність середовища.

У загальному випадку вектори \vec{B} і \vec{H} є неколініарними, тому вираз з (248) приймає вигляд:

$$\vec{B}_i = \mu_0 \mu_{ij} H_j \quad (249)$$

де μ_{ij} - тензор магнітної проникності.

Таблиця 14. Основні класи магнітних речовин.

Магнітна властивість	Знак μ	Величина μ	Залежність μ від магнітного поля	Причини магнетизму
Діамагнетизм	« - »	$10^{-6} \div 10^{-5}$	Немає	Прецесія спарованих електронів $ \uparrow\downarrow $
Парамагнетизм	« + »	$10^{-5} \div 10^{-2}$	Немає	Власний магнітний момент не спарованих електронів $ \uparrow $
Феромагнетизм	« + »	$10^2 \div 10^4$	Існує	Кооперативне вишикування спінів неспарованих електронів $ \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow $
Антиферомагнетизм	« + »	$10^{-4} \div 10^{-2}$	Існує	Антипаралельне вишикування спінів неспарованих електронів двох підсистем $ \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow $
Феримагнетизм	« + »	$10 \div 10^3$	Існує	Антипаралельне вишикування спінів не спарованих електронів двох різних підсистем $ \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow $

Магнітна проникність і магнітна сприйнятливість є симетричними тензорами другого рангу згідно закону збереження енергії, тому $\mu_{ij} = \mu_{ji}$ і вони задаються шістьма компонентами:

$$\mu_{ij} = \begin{pmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} & \mu_{13} \\ \mu_{12} & \mu_{22} & \mu_{23} \\ \mu_{13} & \mu_{23} & \mu_{33} \end{pmatrix} \quad (250)$$

Якщо привести магнітну проникність до головної системи осей, тоді вона характеризується трьома головними компонентами:

$$\mu_{ij} = \begin{pmatrix} \mu_1 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_2 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_3 \end{pmatrix} \quad (251)$$

Магнітна сприйнятливність може бути як позитивною так і негативною. Якщо $\mu < 0$ - маємо діамагнетики ($|\mu| = 10^{-6} \div 10^{-5}$), в яких магнітне поле послаблюється, а коли $\mu > 0$ - маємо парамагнетики, в яких магнітне поле підсилюється ($\mu = 10^{-5} \div 10^{-2}$), чи магнетики, які мають спонтанну намагніченість при відсутності магнітного поля – феромагнетики ($\mu = 10^2 \div 10^4$), антиферомагнетики ($\mu = 10^{-4} \div 10^{-2}$), ферімагнетики ($\mu = 10 \div 10^3$) (Таблиця 14). Діамагнетики, парамагнетики і антиферомагнетики можна віднести до слабomagнітних речовин.

Така традиційна класифікація не є коректною з точки зору кристалографії, тому що один й той самий кристал може бути діамагнітним в одному напрямку і парамагнітним вздовж іншого. Так само кристали можуть бути феромагнітними і слабomagнітними в різних напрямках. Тому більше відповідає кристалографічному підходу класифікація за ступенем впорядкування магнітних моментів атомів. Таким чином кристали поділяються на дві групи: 1) упорядковані та 2) неупорядковані магнетики.

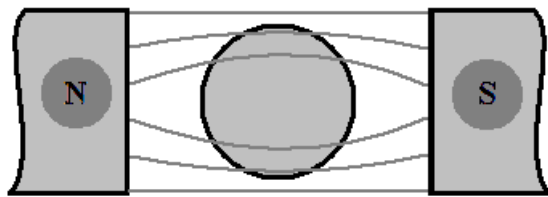
7.1. Неупорядковані магнетики

До неупорядкованих магнетиків можна віднести діамагнетики і парамагнетики. *Діамагнетиками називають речовини, в яких під дією зовнішнього магнітного поля виникає магнітний момент, спрямований на зустріч намагнічуючому полю* (рис. 56 а). Це пов'язано з тим, що електрони у замкнених оболонках атомів під дією зовнішнього магнітного поля починають прецесувати навколо осі, яка співпадає з напрямком поля, з постійною кутовою швидкістю $\omega = \frac{e}{2mc} H$. Ця, так званна, Ларморівська прецесія електронів – це колові електричні струми, які викликають магнітне поле, що згідно правила Ленца буде спрямоване таким чином, щоб зменшити вплив зовнішнього магнітного поля. Цей індукований магнітний момент є

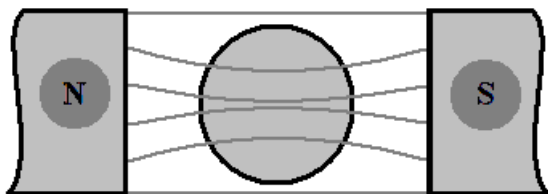
діамагнетичним моментом:
$$\Delta J = -\frac{e^2 Q}{4\pi m c^2} H \quad (252)$$

де Q - площа проєкцій орбіти електрона на площину, яка є перпендикулярна магнітному полю, m - маса електрону, e - заряд електрону.

Для молекул і атомів з коловою або осьовою симетрією діамагнітна сприйнятливність пов'язана з радіусом орбіталі електрона співвідношенням:



а)



б)

Рис. 56. Неупорядковані магнетики: а) діамагнетики, б) парамагнетики.

$$\mu_d = \frac{N_A e^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^n R_i^2 \quad (253)$$

де R_i - середній квадратичний радіус i -ого електрону, n - кількість електронів у атомі, N_A - число Авагадро.

Ця формула Ланжевена-Паулі справедлива для інертних газів і іонів у розчинах. З (253) випливає, що найбільший внесок у парамагнетизм мають електрони зовнішніх оболонок. Це означає, що діамагнітна сприйнятливості є функцією атомного, чи молекулярного радіусу і діамагнітна сприйнятливості кристалів у першому наближенні складається з сприйнятливостей атомів, які до нього входять, з

урахуванням конститутивних поправок:

$$\mu_d = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i + \sum \lambda_i \quad (255)$$

де μ_i - діамагнітна сприйнятливості i -ого атому, n_i - кількість атомів цього виду, λ_i - конститутивні поправки, N - загальна кількість атомів у молекулі.

Діамагнітна сприйнятливості у кристалі є величиною анізотропною і визначення головних сприйнятливостей згідно (250) дає інформацію про кристалічну структуру кристалу. Крім того, R_i - можна інтерпретувати не як середній атомарний, а середній молекулярний радіус. Діамагнетизм притаманний усім речовинам, але значення діамагнітної сприйнятливості є малими навіть за умов наявності великого магнітного поля, тому він може бути значно меншим за інші наявні магнітні ефекти у кристалі і діамагнітним ефектом часто нехтують.

На відміну від діамагнетиків, у **парамагнетиках** магнітна сприйнятливості є позитивною і вони намагнічуються під дією зовнішнього магнітного поля у напрямку поля (рис. 56 б). Парамагнетизм є характерним для речовин, в яких атоми і молекули мають власний магнітний момент, що пов'язаний як з орбітальним рухом електронів в атомних оболонках (**орбітальний парамагнетизм**), так і з наявністю у атомі неспарованих електронів з власним магнітним моментом (**спіновий парамагнетизм**) і навіть магнітним моментом ядер атомів (**ядерний парамагнетизм**). За рахунок хаотичної орієнтації магнітних моментів у кристалі за відсутності зовнішнього магнітного поля, намагніченість теж відсутня. Наявність зовнішнього магнітного поля викликає упорядкування магнітних моментів і виникає намагніченість вздовж поля. Але тепловий рух часток намагається

зменшити цю намагніченість, тому залежність парамагнітної сприйнятливості від температури в слабких магнітних полях має вигляд:

$$\mu = \frac{NM^2}{3 \cdot kT} = \frac{C_k}{T} \quad (256)$$

де M - магнітний момент атому, N - кількість парамагнітних атомів у молі речовини, k - постійна Больцмана, $C_k = \frac{NM^2}{3k}$ - це *стала Кюрі*. Вираз (256)

називають *законом Кюрі* і він добре описує середовища, в яких взаємодія між магнітними моментами невелика (рис. 57). Такими середовищами є гази і соляні розчини.

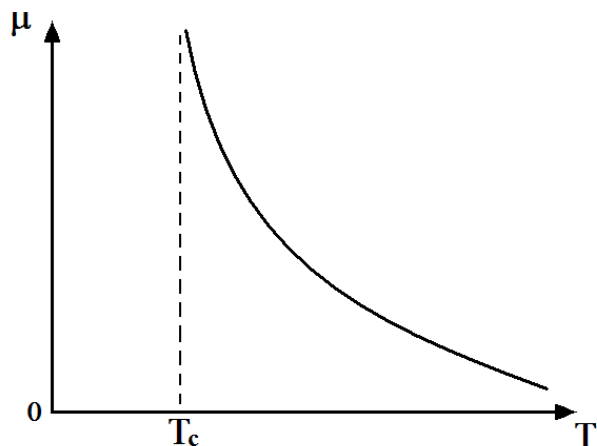


Рис. 57. Закон Кюрі -Вейса.

Для кристалів, в яких взаємодія між магнітними моментами є суттєвою (так зване *кристалічне поле*), виконується *закон Кюрі-Вейса*, який подібно до

$$(246) \text{ має вигляд: } \mu = \frac{C_k}{(T - \Delta)} \quad (257)$$

де Δ - константа Вейса, яка характеризує вплив поля всередині кристалу.

Формули (256 – 257) виконуються за умов дії слабких магнітних полів, коли є лінійною залежність з (248) $\vec{J} = \psi \vec{H}$. Коли поле зростає чи падає температура, з'являється тенденція до орієнтації усіх магнітних моментів паралельно зовнішньому полю і виникає насичення, яке має більш складну залежність.

Спіновий парамагнетизм (*парамагнетизм Паулі*) обумовлений наявністю електронів провідності і не залежить від температури. Якщо ці електрони провідності неспаровані, тоді власний магнітний момент \vec{S} (спін) електрону не є урівноваженим на відміну від спарованих електронів, спіни яких протилежно спрямовані і компенсують один одного. Під дією зовнішнього магнітного поля спіни намагаються орієнтуватися вздовж поля.

Крім спіну електрони мають ще й орбітальний момент \vec{L} , який взаємодіє зі спіном (спін-орбітальна взаємодія). Для атомів з 3-d оболонками включно магнітні властивості можна описати використовуючи ці два квантові числа L (орбітальне) і S (спінове). Це пов'язано з тим, що 3-d оболонки знаходяться досить далеко від ядра і вплив оточуючого кристалічного поля є суттєвим. У більш важких атомах спін-орбітальна взаємодія є суттєвою, тому що незаповнена електронна 4-f оболонка знаходиться всередині атому і потрібно враховувати повний магнітний момент, що описується квантовим числом \mathfrak{J} , яке може приймати значення від $|L + S|$ до $|L - S|$. Енергетичні внески всіх

орбіталів в залежності від впливу магнітного поля можна розкласти в ряд згідно теорії збурення: $E_n = E_n^{(0)} + HE_n^{(1)} + H^2 E_n^{(2)}$ (258)

де $E^{(0)}$ - енергетичний внесок, який не залежить від зовнішнього поля, $E^{(1)}$ - енергетичний внесок, що прямо пропорційний полю, тощо.

Енергія нульового порядку визначається спін-орбітальною взаємодією:

$$E^{(0)} = \lambda LS \quad (259)$$

де λ - константа спін-орбітальної взаємодії. Енергія першого порядку описує взаємодію магнітного моменту неспарованого електрону з магнітним полем:

$$E^{(1)} = g\beta HS \quad (260)$$

де g - фактор Ланде (для більшості з'єднань $g = 2$),

$\beta = \frac{e\hbar}{2mc} = 9.27403 \cdot 10^{-19} \text{ эрг} / \text{Гс}$ - магнетрон Бора. $E^{(2)}$ враховує тонкі особливості електронної будови.

Математичні перетворення з урахуванням больцманівського розподілу ансамблю магнітних моментів дають **формулу Ван-Флека**:

$$\mu = N_A \frac{\left[\sum_n \frac{(E_n^{(1)})^2}{kT} - 2E_n^{(2)} \right] \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)} \quad (261)$$

Якщо у рівнянні $E_n^{(0)} = 0$, а $E_n^{(2)}$ - можна знехтувати, тоді маємо **закон Кюрі в більш точній формі**, яка відображає спіновий механізм парамагнетизму:

$$\mu = \frac{N_A g^2 \beta^2}{4kT} \quad (262)$$

Якщо $E_n^{(1)} = 0$ і $E_n^{(0)} \gg kT$, тоді рівняння Ван-Флека значно спрощується:

$$\mu = N_A (-2E_n^{(2)}) = N\alpha > 0 \quad (263)$$

де $N\alpha$ - температурно незалежний (**ван-флековський**) **парамагнетизм**, який розглядається як домішування до основного стану молекул збуджених енергетичних рівнів.

У випадку ядерного парамагнетизму, також виконується закон Кюрі (256), але M - це величина **ядерного магнітного моменту**, N - концентрація атомних ядер. Ядерний парамагнетизм є суттєвим в області наднизьких температур у речовинах, в яких немає електронів провідності, а електронні оболонки не мають магнітних моментів, наприклад, ${}^3\text{He}$, коли $T = 0.1 \text{ К}$.

7.2. Упорядковані магнетики

Упорядкованими магнетиками називають кристали, в яких в умовах охолодження нижче критичної температури виникає упорядкована орієнтація магнітних моментів атомів. Кристали з магнітною упорядкованою структурою поділяють на кристали, в яких результируючий магнітний момент всіх елементарних магнітних моментів (намагніченість) дорівнює нулю

($J_s = 0$) – це антиферромагнетики (рис. 58 а); та кристали, в яких $J_s \neq 0$ (яку називають спонтанною намагніченістю) – це ферромагнетики (рис. 58 б). Якщо антиферромагнетики не є скомпенсованими і сумарна намагніченість відрізняється від нуля, то їх називають феримагнетиками (рис. 58 в).

Намагніченість є аксіальним вектором, симетрія якого відповідає граничній групі $\frac{\infty}{m}$, у якій нескінченна вісь симетрії вважається перпендикулярною площині m . Це означає, що не існує площин дзеркального відбиття, які паралельні J_s і осей симетрії, що лежать у площині m . Згідно з принципом Неймана спонтанна намагніченість, яка задовольняє цим умовам, має місце в кристалах, точкова симетрія яких відповідає 13 групам (класам): $1, \bar{1}, m, 2, \frac{2}{m}, 4, \bar{4}, \frac{4}{m}, 3, \bar{3}, 6, \bar{6}, \frac{6}{m}$. Вектор намагніченості в цих групах розташований вздовж осей симетрії, яка називається *віссю легкого намагнічування*. В групах 1 і $\bar{1}$ вісь легкого намагнічування не є фіксованою. Для цих кристалографічних точкових груп не можна описати різні магнітні конфігурації.

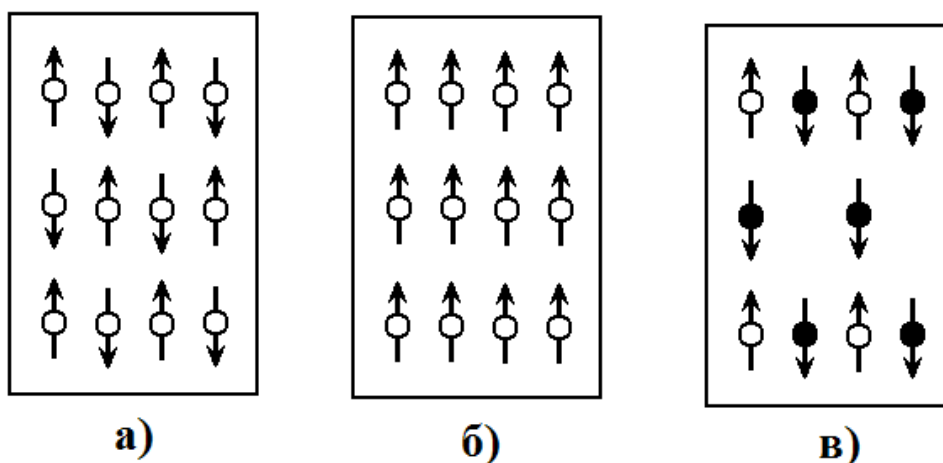


Рис. 58. Упорядковані магнетики: а) антиферромагнетики, б) ферромагнетики, в) феримагнетики.

Приклад. Нехай чотири магнітні атоми утворюють плоску конфігурацію, симетрія якої визначається групою 4 і ця вісь розташована перпендикулярно до площини малюнку (рис. 59 а). Якщо магнітні моменти є аксіальними векторами, які розташовані паралельно і орієнтовані вздовж осі симетрії, тоді така феромагнітна конфігурація також буде мати симетрію групи 4 (рис. 59 б). Але зміна орієнтації феромагнітної конфігурації магнітних моментів на перпендикулярну до осі симетрії призведе до зниження симетрії до групи 1 (рис. 59 в). Аналогічно, для зміни антиферомагнітної конфігурації маємо підвищення симетричної групи з m (рис. 59 г) до $mm2$ (рис. 59 д).

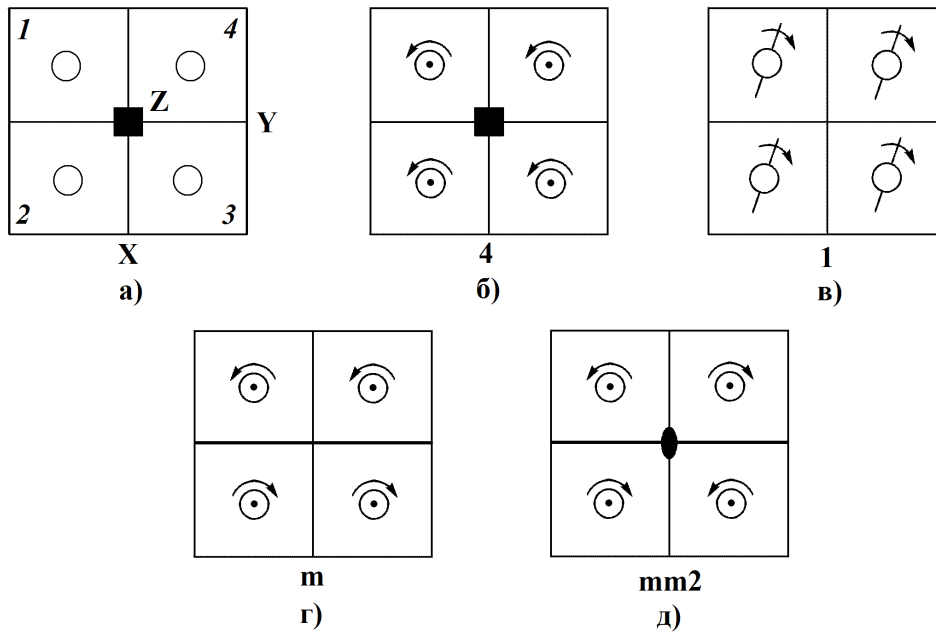


Рис. 59. Плaska конфiгурація чотирьох магнітів що утворює групи:
а) 4, б) 4, в) 1, г) m, д) mm2.

Цей приклад показує існування декількох типів магнітного упорядкування з різною симетрією для вибраної атомної структури кристалу. Опис симетрії магнітних конфiгурацій і визначення їх зв'язку із симетрією кристалу визначається *магнітною симетрією*.

7.3. Магнітна симетрія кристалів

Попередньо розглядалися лише тривимірні групи симетрії, які задовольняли умові збереження кутів та довжин. Але зміна цієї умови може призвести до зміни симетрії. Для опису фізичних об'єктів у трьохвимірному просторі ознак геометричної рівності може бути недостатньо і потрібно вводити додаткові негеометричні змінні, які можуть бути неперервними чи дискретними і приймати кінцеве або нескінченне число значень. Формально це можна розглядати як перехід у простір з кількістю вимірів, яких більше ніж три.

В кристалографії і фізиці є важливими групи, в яких три змінні залишаються геометричними координатами, а четверта – може бути або часом, або фізичною величиною, яка з ним пов'язана (наприклад, хвильова функція). Дискретною четвертою змінною може бути спін, знак заряду, тощо. Такі види симетрії називають *антисиметрією* і *кольоровою симетрією*. Якщо ввести четверту антисиметричну змінну t таким чином, щоб $t = \pm 1$, тоді операція зміни лише цієї змінної $g[t] = t$ називається *операцією ототожнення* і позначається через $1'$ і задовольняє умові $(1')^2 = 1$.

Для антисиметрії існує чотири типи рівності між геометрично рівними об'єктами: *ототожнена рівність* (рис. 60 а), *дзеркальна рівність* (рис. 60 б), *антиототожнена рівність* (рис. 60 в) і *дзеркальна антирівність* (рис.

60 г). Звичайна операція дзеркального відбиття m змінює правий тетраедр на лівий (змінює хіральність). Операція антиототожнення l' відповідає зміні кольору тетраедру, а відбиття зі зміною кольору одразу змінює дві характеристики одночасно $m'l' = m'$. Ці перетворення показують, що з будь-якої операції симетрії g_i у тривимірному просторі можна побудувати антиоперацію таким чином, що $g'_i = g_i l'$. Операція антисиметрії у трьохвимірному просторі діє на координати точки $X(x, y, z, t)$ таким чином, що:

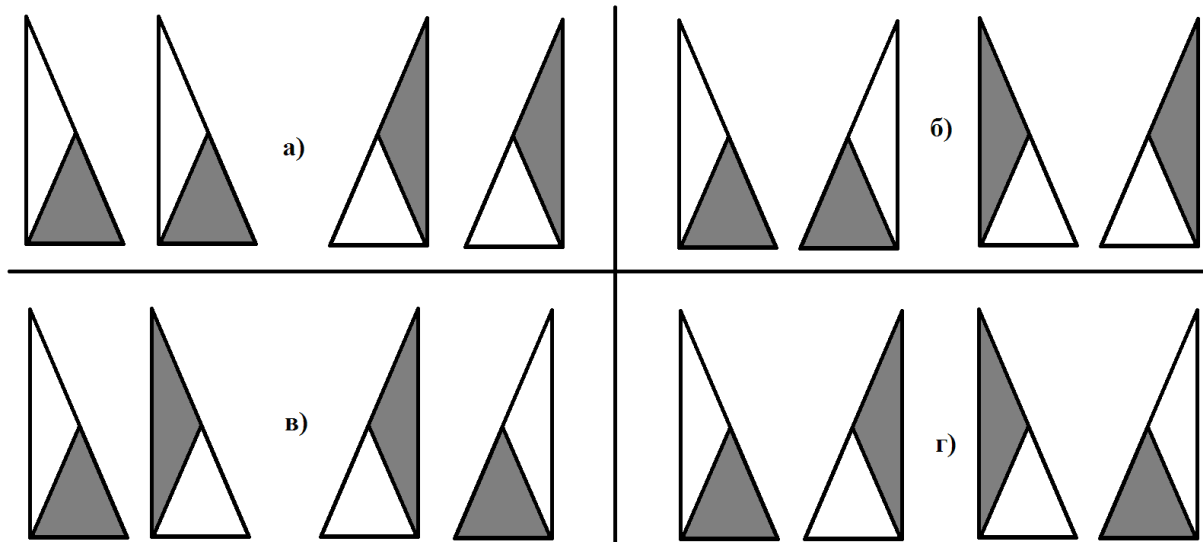
$$g'_i[x, y, z, t] = [g_i(x, y, z), l'(t)]; \quad t = \pm 1; \quad l'(t) = -t \quad (264)$$


Рис. 60. Типи рівності в антисиметрії: а) ототожнена, б) дзеркальна, в) антиототожнена, г) дзеркальна антирівність.

Матриця точкових перетворень антисиметрії - власних і невластних повертань і антиповертань має вигляд:

$$a_{ij} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & 0 \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & 0 \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_{44} \end{pmatrix}, \quad |a_{ij}| = \pm 1 \quad (265)$$

$$a_{44} = \begin{cases} +1, & \text{для операцій } g \\ -1, & \text{для операцій } g' \end{cases}$$

При цьому функція у чотирьохвимірному просторі є інваріантною до симетричних перетворень, але у трьохвимірному просторі вона ж змінює знаки своїх частин – тобто є асиметричною.

Якщо дискретна змінна t має більше ніж два значення, тоді виникає не антисиметрична, а кольорова (багатокольорова) симетрія.

Операція зміни напрямку магнітного моменту є еквівалентною зміні кольору під дією антисиметричної операції. Антирівність є еквівалентною магнітним моментам, які протилежно спрямовані один до одного. Що

стосується операції антиототожнення, то якщо четвертою координатою є час, тоді ця операція еквівалентна оберненню часу.

Елементами симетрії які визначають рівність антисиметричних фігур є: **антиплощина симетрії** – площина дзеркального відбиття, яка одночасно змінює колір фігури і позначається m' ; **антивісь симетрії** – повертання на деякий кут з одночасною зміною кольору фігури і позначається через $n' = 1', 2', 3', 4', 6'$. Комбінація елементів симетрії утворює математичні групи. Наприклад, група $m3m$ з урахуванням операції антиототожнення з використанням магнітної симетрії позначається через $m3m1' = m3'm$, а група 32 – як $321' = 3'2$. У загальному вигляді правила множення з антисиметричними групами задовольняють умовам:

$$\begin{aligned} \text{якщо} \quad & \mathbf{g}_i \mathbf{g}_j = \mathbf{g}_k, \quad \mathbf{g}_j \mathbf{g}_i = \mathbf{g}_l, \\ \text{тоді} \quad & \mathbf{g}'_i \mathbf{g}'_j = \mathbf{g}'_k, \quad \mathbf{g}'_j \mathbf{g}'_i = \mathbf{g}'_l, \\ & \mathbf{g}_i \mathbf{g}'_j = \mathbf{g}'_k, \quad \mathbf{g}'_j \mathbf{g}_i = \mathbf{g}'_l, \\ & \mathbf{g}'_i \mathbf{g}'_j = \mathbf{g}_k, \quad \mathbf{g}'_j \mathbf{g}'_i = \mathbf{g}_l \end{aligned} \quad (266)$$

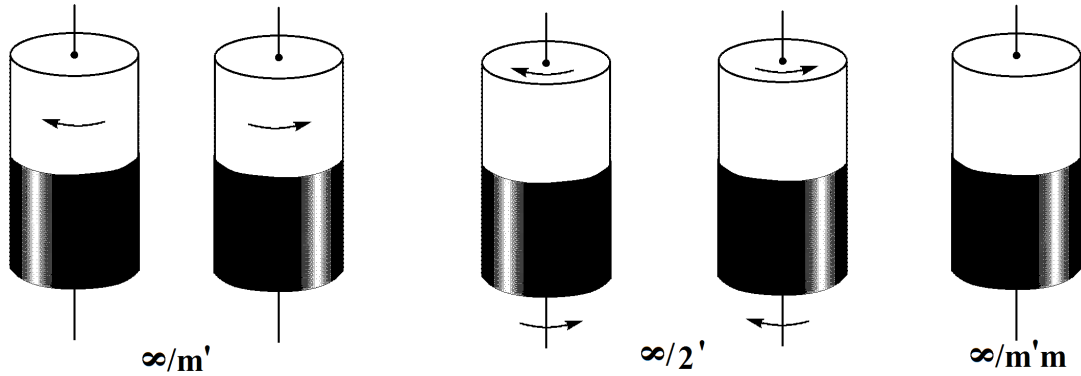


Рис. 61. Граничні групи антисиметрії.

Групи антисиметрії, які містять тільки осі $1', 2', 3', 4', 6'$ поділяються на три типи. До **першого типу** мають відношення групи, які описують фігури **змішаної полярності**, які складаються з частин різного кольору. Всього таких груп 58. Їм відповідають три граничні групи, які можуть бути зображені двокольоровими циліндрами (рис. 61). Гранична група $\frac{\infty}{m'}$ це циліндр, який повертається праворуч чи ліворуч. Така група є енантіоморфною. Закручений циліндр є групою $\frac{\infty}{2'}$, яка теж енантіоморфна.

Нерухомий двохколірний циліндр описується граничною групою $\frac{\infty}{m'm}$.

До **другого типу** належать полярні групи, які складаються лише з білих, або лише з чорних фігур. Це класичні кристалографічні групи, кількість яких становить 32.

Таблиця 15. Точкові групи магнітної симетрії кристалів (магнітні групи).

Симетрія	Білі групи	Сірі групи	Чорно-білі групи
Немагнітна	Не існує	$1', \bar{1}1', 21', m1', \frac{2}{m}1',$ $2221', mm21',$ $mmm1', 41', \bar{4}1',$ $4221', \frac{4}{m}1', 4mm1'$ $\bar{4}2m1', \frac{4}{m}mm1', 31'$ $, \bar{3}1', 321', 3m1',$ $\bar{3}m1' 61', \bar{6}1',$ $\bar{6}m21', 6221', \frac{6}{m}1',$ $6mm1', \frac{6}{m}mm1',$ $231', 4321', m\bar{3}1',$ $\bar{4}3m1', m\bar{3}m1'$	Не існує
Феро-магнітна	$1, 2, 3, 4, 6, \bar{1}$ $, m, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6},$ $\frac{2}{m}, \frac{4}{m}, \frac{6}{m}$	Не існує	$2', 22'2', 32', 42'2', 62'2', m',$ $mm2', mm'2', 3m', 4m'm',$ $6m'm', 3m', \frac{2'}{m'} 42'm', 6m'2',$ $mm'm', \frac{4}{m}m'm', \frac{6}{m}m'm'.$
Антиферо-магнітна	$222, mm2,$ $mmm, 422$ $4mm, \bar{4}2m$ $\frac{4}{m}mm, 32,$ $3m, \bar{3}m,$ $\bar{6}m2, 622,$ $6mm,$ $\frac{6}{m}mm 23,$ $432, m\bar{3},$ $\bar{4}3m, m\bar{3}m$	Не існує	$\bar{1}', \frac{2'}{m}, \frac{2}{m'}, m'm'm', m'mm, 4', \bar{4}'$ $4'22', \frac{4'}{m}, \frac{4}{m'}, \frac{4'}{m'}, 4'mm', \bar{4}'2m'$ $\bar{4}'2'm, \frac{4}{m'}m'm', \frac{4'}{m}mm',$ $\frac{4}{m'}mm \frac{4}{m'}mm', 3', \bar{3}'m', \bar{3}'m,$ $6', \bar{6}', 6'm'2, 6'm2', 6'22', \frac{6'}{m}, \frac{6}{m'}$ $\frac{6'}{m'}, 6'mm', \frac{6'}{m'}mm', \frac{6}{m'}m'm',$ $\frac{6}{m'}mm, \frac{6'}{m}mm', 4'32', m'\bar{3},$ $\bar{4}'3m', m\bar{3}m', m'\bar{3}m', m'\bar{3}m$

До *третього типу* належать групи, які складаються з нейтральних (сірих) фігур, які виникають з полярних груп шляхом додавання операції антиототожнення. Їх кількість складає також 32. Тобто, загальна кількість точкових магнітних груп складає $58+32+32=122$ групи (таблиця 15). З цих 122 груп 32 сірі групи мають відношення до магнітної симетрії кристалів, в яких немає магнітної структури.

Магнітну симетрію феромагнітних кристалів описують 31 точкові групи магнітної симетрії, які є підгрупою граничної групи $\frac{\infty}{m'm}$, що описує магнітну симетрію аксіального вектора. Інші 59 білих і чорно-білих груп описують магнітну симетрію антиферомагнетиків.

Кристалографічні групи магнітної симетрії використовуються для опису магнітної симетрії кристалу з урахуванням магнітної впорядкованості їх структури, а граничні групи можна використати для характеристики симетрії величин, які фігурують в рівняннях Максвелла.

В зв'язку з тим, що магнітна взаємодія є слабкою і не впливає на зв'язки у кристалі, тому магнітна структура кристалів існує в кристалічній структурі, але не обов'язково з нею співпадає. Періоди магнітної структури («магнітна» елементарна комірка) можуть співпадати з періодами звичайної комірки, або можуть бути кратними до неї, але з невисокою ступенем кратності (2, 3, 4 рази).

Феромагнетиками називаються речовини, які мають спонтанний магнітний момент навіть у відсутності магнітного поля. Феромагнітні властивості мають кристали 9-ти хімічних елементів: 3d-металів (Fe, Ni, Co) і 4f-металів (Gd, Dy, Tb, Ho, Er, Tm); і великої кількості сплавів і хімічних сполук. Для цих хімічних елементів є характерним недобудовані d- і f-електронні підрівні, що призводить до існування некомпенсованого магнітного моменту. Для існування у кристалі спонтанної намагніченості потрібно, щоб між магнітними моментами атомів чи іонів, у яких існує спіновий момент, що відрізняється від нуля, була б настільки сильна взаємодія, щоб вона спонукала їх до магнітного упорядкування.

Існують два типи такої взаємодії: диполь-дипольна і обмінна. Диполь-дипольна взаємодія обумовлена магнітними полями, які утворюють магнітні моменти атомів, що оточують вибраний атом. Якщо між двома магнітними моментами M_1 і M_2 , які знаходяться на відстані r виникає диполь-дипольна взаємодія, то її енергія визначається по закону:

$$E = \frac{1}{r^3} \left(M_1 M_2 - \frac{3 \left(M_1 \vec{r} \right) \left(M_2 \vec{r} \right)}{r^2} \right) \quad (267)$$

Магнітні моменти атомів пропорційні магнетрону Бора, тобто:

$$M_1 \approx M_2 \approx g\beta \approx \frac{e\hbar}{m_0 c} \quad (268)$$

Підставимо (265) до (264) для оцінки порядку енергії взаємодії і враховуючи типові відстані у кристалі між атомами $r \approx 2 \text{ \AA}$, маємо: $E_{d-d} \approx \frac{(g\beta)^2}{r^3} \approx 10^{-4} \text{ эВ}$.

Ця величина є еквівалентною температурі близько 1 К. У реальних речовинах з упорядкованою магнітною структурою феромагнітний, антиферомагнітний і феримагнітний стан виникає в умовах більш високих температур у декілька сот кельвінів. Це вказує на наявність суттєвого впливу обмінної взаємодії між спінами. У найпростішому випадку двох електронів обмінна енергія визначається за формулою:

$$E_{\text{обм}} = -2I_{ij}S_iS_j \quad (269)$$

де I_{ij} - обмінний інтеграл, S_i і S_j - спінові моменти атомів i та j .

Обмінний інтеграл враховує перекривання хвильових функцій атомів. Обмінна енергія сприяє впорядкованому розподіленню магнітних моментів спінів. Якщо $I_{ij} > 0$, тоді мінімум енергії відповідає $S_iS_j = 1$ паралельній орієнтації спінів, що є характерним для феромагнетиків; якщо $I_{ij} < 0$, тоді мінімум енергії відповідає $S_iS_j = -1$ антипаралельній орієнтації спінів, що є характерним для антиферомагнетиків. Вигляд обмінного інтегралу є складним і визначається із принципів квантової механіки як потенціал взаємодії електронів, коли вони міняються місцями, тому інтеграл і має назву обмінного інтегралу.

Відрізняють *пряму* і *непряму обмінну взаємодію*. Пряма обмінна взаємодія є характерною для феромагнетиків, в яких пререкривання хвильових функцій здійснюється за рахунок сусідніх атомів, які мають магнітний момент. Непряма обмінна взаємодія має місце у випадках, коли відстань між магнітними моментами атомів значні і пряма взаємодія неможлива. Тоді взаємодія виникає або через електрони провідності у випадку наявності рідкісноземельних елементів, або через електрони магнітно-нейтральних атомів, які знаходяться між взаємодіючими атомами, що є характерним для магнітних окислів.

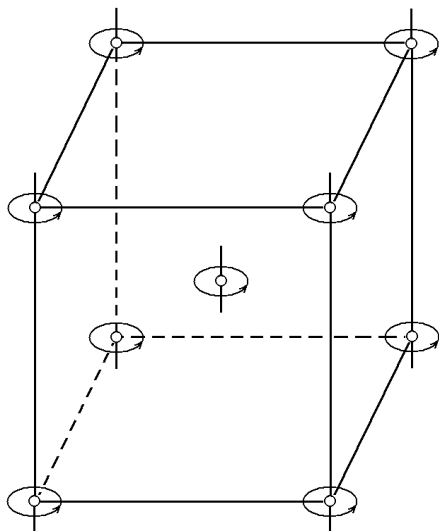


Рис. 62. Магнітне впорядкування феромагнетика.

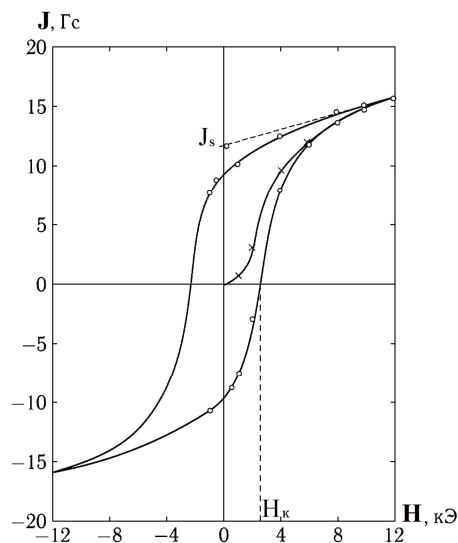


Рис. 63. Намагніченність кристала Gm.

Обмінна енергія є ізотропною, тобто повертання всієї системи спінів на будь-який кут відносно кристалічної ґратки не призведе до зміни обмінної енергії. Але в дійсності, напрямок магнітних моментів спінів і вектори спонтанної намагніченості у кристалі пов'язані з його симетрією.

У феромагнітних кристалах вектор спонтанної намагніченості \vec{J}_s також завжди прив'язаний (хоч і слабкіше, ніж у сегнетоелектрика вектор спонтанної поляризації) до визначеної осі симетрії кристалу – осі легкого намагнічування (рис. 62). Для відхилення вектору \vec{J}_s від цієї осі потрібно витратити енергію (під дією зовнішнього поля). Цю енергію називають **магнітною кристалографічною анізотропією**. Під впливом магнітного поля намагніченість феромагнетика спочатку швидко зростає і досягає насичення, а подальше зменшення магнітного поля приводить до зменшення намагніченості, але крива намагніченості не співпадає з початковою ділянкою і утворює гістерезис (рис. 63). Спонтанна намагніченість J_s визначається екстраполяцією ділянкою насичення кривої гістерезису, а напруженість поля, яка відповідає початку процесу перемагнічування називають коерцитивним полем H_K .

Виходячи з теорії фазових переходів Ландау спонтанну намагніченість можна визначити як параметр порядку, тому що в критичній точці (точці Кюрі) виникає фазовий перехід другого роду: перетворення феромагнетика у парамагнетик. Поблизу точки Кюрі термодинамічний потенціал G можна розкласти в ряд по ступеням параметру порядку J_s :

$$G = G_0 + \frac{1}{2}AJ_s^2 + \frac{1}{4}BJ_s^4 + \dots \quad (270)$$

де $A = A^*(T - T_c)$; а $B > 0$.

Із умови рівноваги термодинамічного потенціалу отримаємо:

$$\frac{\partial G}{\partial J_s} = 0 = AJ_s + BJ_s^3 + \dots \quad (271)$$

Звідки маємо: $J_s(A + BJ_s^2) = 0 \quad (272)$

Нетривіальний розв'язок маємо за умов $J_s \neq 0$. Це означає рівність нулю виразу в дужках. Кінцевий розв'язок приймає вигляд:

$$J_s = \sqrt{\frac{A^*(T_c - T)}{B}} \quad (273)$$

Рівняння (273) добре описує температурну залежність спонтанної намагніченості феромагнітних кристалів. Зміна спонтанної намагніченості з температурою зручно розглядати по відношенню до намагніченості при абсолютному нулі $J_s(0)$ (рис. 64).

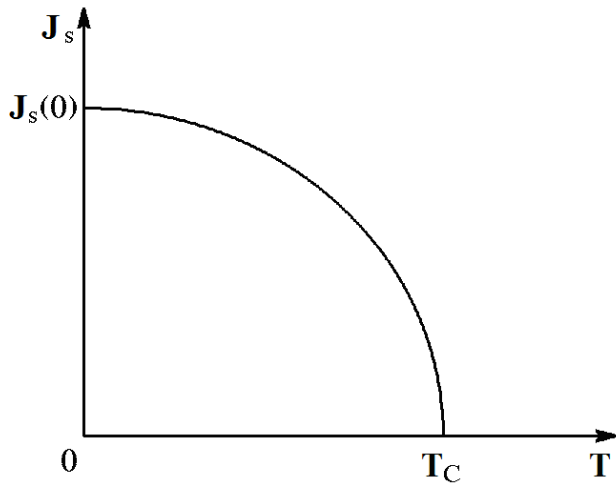


Рис. 64. Температурна залежність спонтанної намагніченості.

В точці Кюрі T_c в результаті фазового переходу спонтанна намагніченість зникає і кристал стає парамагнетиком, а точкова симетрія кристалу підвищується. Тобто при $T > T_c$ магнітна сприйнятливість описується законом Кюрі-Вейса (257) для парамагнетиків (рис.57)

$$\mu = \frac{C_k}{(T - T_c)} \quad (274)$$

де $C_k = \frac{g^2 S(S+1)\beta^2}{3k}$ - стала Кюрі.

Відмінність в (257) від (274) пов'язана з тим, що згідно експериментальних даних, точка Кюрі є завжди вищою за температуру, за якої зникає спонтанна намагніченість при нагріванні. Ця різниця може досягати декількох десятків градусів. Тому у феромагнетиках відрізняють парамагнітну точку Кюрі Δ і феромагнітну точку Кюрі T_c . Різниця між ними пояснюється впливом флуктуацій ближнього магнітного порядку. За виключенням вказаної особливості, закон Кюрі-Вейсса виконується для феромагнетиків у широкій області температур, які є віддаленими від точки Кюрі.

Виникнення спонтанної поляризації призводить до зниження симетрії кристалу, а стан спонтанного намагнічення є енергетично не вигідним. Тому в кристалі виникають області, в середині яких напрямок намагніченості є близьким, але між собою ці області мають різний напрямок намагніченості, який компенсують один одного. Ці області називають доменами, їх наявність експериментально встановлена. Якщо домени різної орієнтації займають рівні частини об'єму кристалу, тоді кристал не виявляє макроскопічної намагніченості (рис. 65 а). Але коли домени різні за об'ємом, кристал буде мати залишкову намагніченість (рис. 65 б, в).

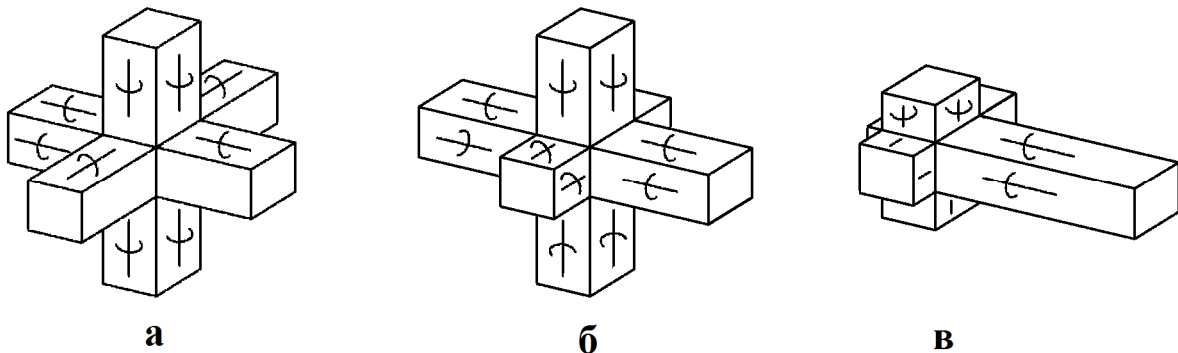


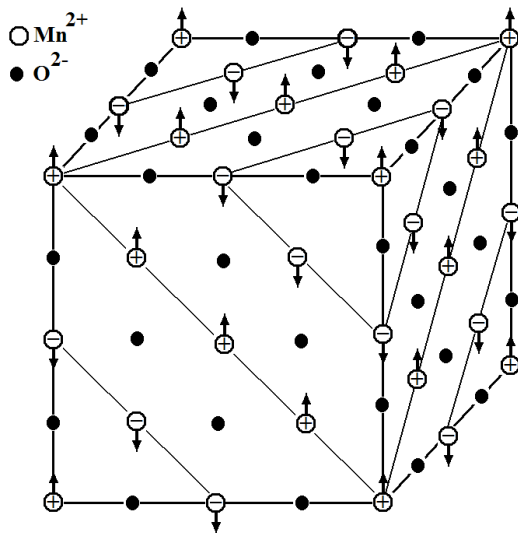
Рис. 65. Схема пакування доменів кубічного кристалу, коли макроскопічна намагніченість: а) відсутня, б) симетрична, в) асиметрична.

Антиферромагнетиками називають кристалічні речовини, в яких магнітні моменти атомів чи іонів утворюють дві або декілька просторових підсистем (магнітних підґраток) з антипаралельною (колінеарна магнітна атомна структура) або більш складною орієнтацією магнітних моментів з кутами, що відрізняються від π (неколінеарна структура).

Під **магнітною підґраткою** розуміють сукупність кристалографічно еквівалентних атомів кристалу, атомні магнітні моменти яких є рівними і паралельними.

Антиферромагнетика є впорядкованими магнетиками і, за рахунок взаємно-протилежної орієнтації сусідніх магнітних моментів, спонтанна намагніченість тіла у відсутності магнітного поля в цілому відсутня - $J_s = 0$. Такий антиферромагнетизм називають скомпенсованим.

Існування антипаралельної орієнтації сусідніх атомів, які утворюють дві підґратки з протилежно орієнтованими магнітними моментами



викликані від'ємним значенням обмінного інтегралу і є характерним для кристалічних структур типу MnO (рис. 66).

Магнітна сприйнятливість антиферромагнетиків дуже мала ($\mu = 10^{-4} \div 10^{-2}$) і тому їх відносять до слабких магнетиків.

Таку орієнтацію магнітних моментів можна розглядати як наявність двох вбудованих одна в одну ґраток з протилежно спрямованими спінами.

Рис. 66. Магнітне впорядкування антиферромагнетика типу MnO

Якщо позитивні спіни утворюють підґратку з вузлами A , а негативні – підґратку з вузлами B , тоді спіни в вузлах A обмінно пов'язані не тільки зі спінами в вузлах B , але зі спінами інших вузлів A . Таку взаємодію можна навести у вигляді молекулярного поля Вейсса. Тоді поле, що діє в вузлах підґатки A , буде мати вигляд:

$$H_{mA} = \gamma_{AA} J_A + \gamma_{AB} J_B \quad (275)$$

де $\gamma_{AB} < 0$.

Для вузлів B вираз буде аналогічним: $H_{mB} = \gamma_{BA} J_A + \gamma_{BB} J_B$ (276)

де J_A і J_B - парціальні намагніченості підґраток A і B ; γ_{AA} , γ_{AB} , γ_{BA} і γ_{BB} - коефіцієнти пропорційності.

В зв'язку з тим, що у випадку антиферромагнетиків підґратки A і B є еквівалентними і лише протилежно орієнтованими, тоді $\gamma_{AA} = \gamma_{BB} = \gamma_1$, а

$\gamma_{AB} = \gamma_{BA} = \gamma_2$. Крім того, $\mathbf{J}_B = -\mathbf{J}_A$. Враховуючи це, вирази (274) і (275) спрощуються:

$$\mathbf{H}_{mA} = (\gamma_1 - \gamma_2)\mathbf{J}_A \quad (277)$$

$$\mathbf{H}_{mB} = (\gamma_1 - \gamma_2)\mathbf{J}_B \quad (278)$$

Загальна намагніченість підґратки складається з інтегральної суми усіх спінів підґратки, враховуючи їх орієнтацію, а також теплові коливання підґраток. Тому намагніченість згідно теорії Нееля і Андерсона, буде мати вигляд:

$$\mathbf{J}_A = \frac{Ng\beta S}{2} L\left(\frac{g\beta S(\gamma_1 - \gamma_2)\mathbf{J}_A}{kT}\right) \quad (279)$$

$$\mathbf{J}_B = \frac{Ng\beta S}{2} L\left(\frac{g\beta S(\gamma_1 - \gamma_2)\mathbf{J}_B}{kT}\right) \quad (280)$$

де N - кількість атомів на одиницю об'єму, $\vec{M} = g\beta \vec{S}$ - магнітний момент іону, $L(\dots)$ - функція Ланжевена, яка має вигляд - $L(\alpha) = \frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha^3}{45} \dots$

Розв'язок цих рівнянь вказує, що намагніченості підґраток A і B зменшується зі зростанням температури і досягає нульового значення при деякій **критичній температурі Нееля**: $T_N = Ng^2\beta^2 S^2 \frac{(\gamma_1 - \gamma_2)}{6k}$ (281)

Якщо прикласти зовнішнє магнітне поле паралельно намагніченості ґратки, тоді \mathbf{J}_A і \mathbf{J}_B стають не еквівалентними (внаслідок протилежного спрямування): $\mathbf{J}_A \neq -\mathbf{J}_B$. Нехай поле співпадає з напрямком позитивних спінів, тоді в функції Ланжевена треба врахувати зовнішнє поле \vec{H} :

$$\mathbf{J}_A = \frac{Ng\beta S}{2} L\left(\frac{g\beta S(H + \gamma_1\mathbf{J}_A + \gamma_2\mathbf{J}_B)}{kT}\right) \quad (282)$$

$$\mathbf{J}_B = \frac{Ng\beta S}{2} L\left(\frac{g\beta S(H + \gamma_2\mathbf{J}_A + \gamma_1\mathbf{J}_B)}{kT}\right) \quad (283)$$

Диференціюємо обидва рівняння по H , отримаємо:

$$\frac{\partial \mathbf{J}_A}{\partial H} = \frac{Ng^2\beta^2 S^2}{2kT} L'(\alpha) \left(1 + \gamma_1 \frac{\partial \mathbf{J}_A}{\partial H} + \gamma_2 \frac{\partial \mathbf{J}_B}{\partial H}\right) \quad (284)$$

$$\frac{\partial \mathbf{J}_B}{\partial H} = \frac{Ng^2\beta^2 S^2}{2kT} L'(\alpha) \left(1 + \gamma_2 \frac{\partial \mathbf{J}_A}{\partial H} + \gamma_1 \frac{\partial \mathbf{J}_B}{\partial H}\right) \quad (285)$$

де $\alpha = \frac{g\beta SH}{kT}$.

Звідки, склавши (284) і (285) та знайдемо розв'язок відносно $\left(\frac{\partial \mathbf{J}_A}{\partial H} + \frac{\partial \mathbf{J}_B}{\partial H}\right)$:

$$\mu_{II} = \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial H} = \frac{\partial \mathbf{J}_A}{\partial H} + \frac{\partial \mathbf{J}_B}{\partial H} = \frac{Ng^2\beta^2 S^2}{kT} L'(\alpha) \frac{1}{1 - \frac{Ng^2\beta^2 S^2}{2kT} L'(\alpha)(\gamma_1 + \gamma_2)} \quad (286)$$

Позначемо через $\Theta_a = \frac{Ng^2\beta^2 S^2(\gamma_1 + \gamma_2)}{6k}$, (287)

$$C = \frac{Ng^2\beta^2 S^2}{3k} \quad (288)$$

Тоді (286) приймає вигляд: $\mu_{II} = \frac{3CL'(\alpha)}{T - 3L'(\alpha)\Theta_a}$ (289)

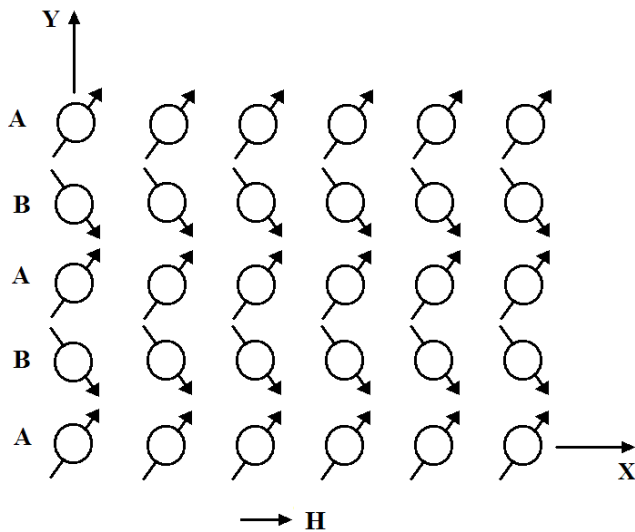
Коли температура значно вища за точку Нееля $T \gg T_N$, спіни орієнтовані безпорадно, і $\alpha \ll 1$. У цьому випадку похідна функції Ланжевена $L'(\alpha) = \frac{1}{3}$. Це значно спрощує вираз (289), який за формою стає аналогічним закону Кюрі-Вейсса для феромагнетиків:

$$\mu_{II} = \frac{C}{T - \Theta_a} \quad (290)$$

Коли температура досягає температури Нееля, тоді (290) має вигляд:

$$\mu_{II \text{ max}} = \frac{C}{T_N - \Theta_a} = -\frac{1}{\gamma_2} \quad (291)$$

Це значення є максимальним, оскільки подальше підвищення температури призводить до зменшення магнітної сприйнятливості. Нижче температури Нееля намагнічуваність підґраток зростає зі зменшенням температури, а



магнітна сприйнятливості монотонно зменшується до нуля коли $T \rightarrow 0$.

У випадку, коли поле прикладено перпендикулярно до напрямків намагнічуваності J_A і J_B , тоді магнітна сприйнятливості відмінна від нуля навіть при $T = 0$, що пов'язано з повертанням підґраток A і B у напрямку поля H (рис. 67). Якщо напрям осі X співпадає з напрямком

Рис. 67. Орієнтація магнітних підґраток антиферомагнетика у полі, перпендикулярному орієнтації спінів.

поля, тоді компоненти молекулярного поля можна записати у вигляді:

$$(H_{mA})_x = \gamma_1 J_{Ax} + \gamma_2 J_{Bx} \quad (292)$$

$$(H_{mA})_y = \gamma_1 J_{Ay} + \gamma_2 J_{By} \quad (293)$$

З симетричності підґраток A і B випливає, що $J_{Bx} = J_{Ax}$, $J_{By} = -J_{Ay}$, тому вирази (292) і (293) спростяться: $(H_{mA})_x = (\gamma_1 + \gamma_2)J_{Ax}$ (294)

$$(H_{mA})_y = (\gamma_1 + \gamma_2)J_{Ay} \quad (295)$$

В результаті дії поля H вздовж осі X спіни і намагніченість орієнтується паралельно результуючого поля, що складається із зовнішнього і молекулярного полів:

$$\frac{H_x}{H_y} = \frac{H + (H_{mA})_x}{(H_{mA})_y} = \frac{H + (\gamma_1 + \gamma_2)J_{Ax}}{(\gamma_1 - \gamma_2)J_{Ay}} = \frac{J_{Ax}}{J_{Ay}} \quad (296)$$

Виключемо зі співвідношення J_{Ay} отримаємо: $H + (\gamma_1 + \gamma_2)J_{Ax} = (\gamma_1 - \gamma_2)J_{Ax}$,

або:

$$J_{Ax} = -\frac{H}{2\gamma_2}$$

тоді:

$$\mu_{\perp} = \frac{J_{Ax} + J_{Bx}}{H} = -\frac{1}{\gamma_2} \quad (297)$$

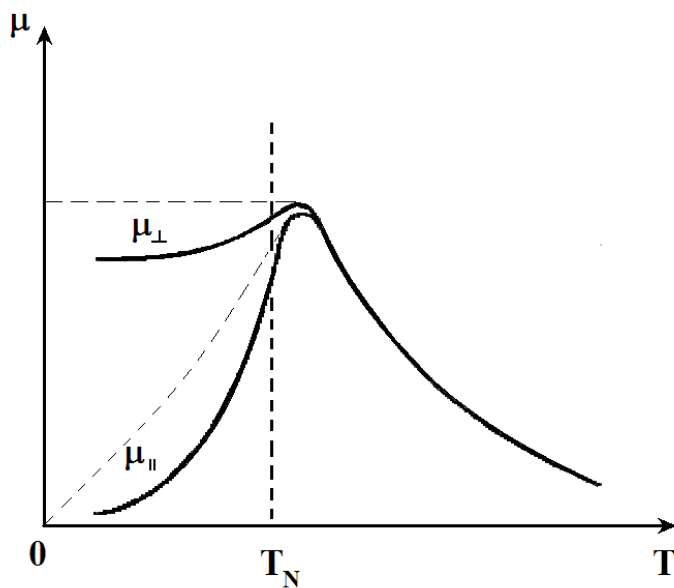


Рис. 68. Магнітна сприйнятливості в околі точки Нееля для антиферомагнетиків.

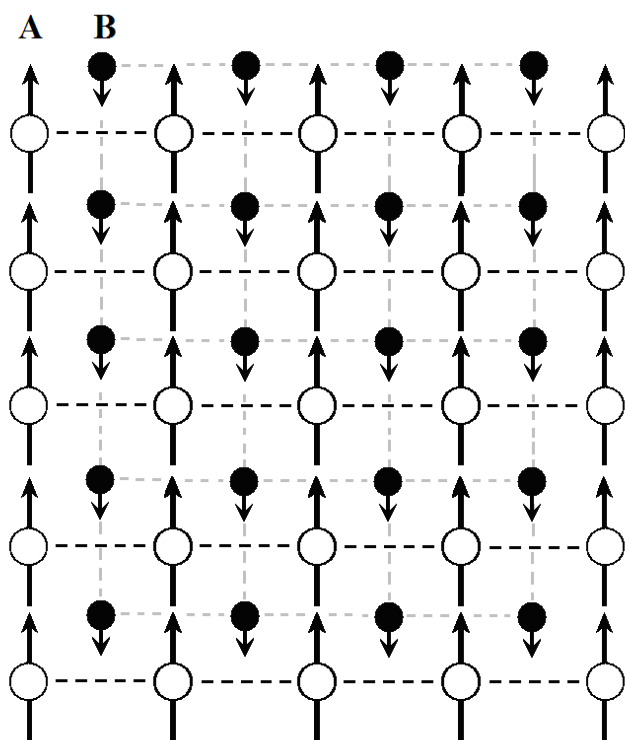
Вираз (297) співпадає з (291) для максимального значення μ_{\parallel} при температурі Нееля і μ_{\perp} не залежить від температури (рис. 68).

Залежність намагнічуваності від орієнтації магнітного поля нижче температури Нееля обумовлена анізотропією кристалів. З анізотропією також пов'язана невелика відмінність між μ_{\parallel} і μ_{\perp} вище критичної температури.

Таким чином, у ідеальних антиферомагнетиків при $T = 0$ нульовій температурі магнітні

моменти підґраток повністю компенсуються між собою і результуючий магнітний момент антиферомагнетика у магнітному полі, що спрямоване вздовж моментів магнітних підґраток, дорівнює нулю.

Підвищення температури призводить до поступового руйнування антипаралельного розташування спінів, що викликає підвищення намагніченості антиферомагнетика, максимум якої досягається у точці Нееля. Вище температури Нееля тепловий рух розупорядковує антиферомагнітний порядок настільки, що упорядкування у розташуванні спінів зникає і кристал стає парамагнітним і магнітна сприйнятливості задовольняє закону Кюрі-Вейса (рис. 67, коли $T > T_N$ подібно до рис. 57) з від'ємним значенням параметричної температури Кюрі ($T_c = \Theta_a$).



Магнітну симетрію антиферомагнетиків описують 59 білих і чорно-білих груп (таблиця 10).

Кількість відомих антиферомагнетиків перевищує декілька тисяч хімічних сполук, серед яких один з іонів підгрупи – перехідний метал або рідкоземельний елемент. Виключення складає твердий кисень. До антиферомагнетиків також відносять складні оксиди перехідних елементів, а також фториди, сульфати, карбонати тощо.

Рис. 69. Феримагнітна структура з двома підгратками.

Магнітні моменти підграток можуть бути протилежними за напрямом, але різними за абсолютною величиною, тобто не бути скомпенсованими. В результаті цього різниця магнітних моментів відрізняється від нуля і виникає спонтанна намагнічуваність кристалу. Такий некомпенсований антиферомагнетизм називають *феримагнетизмом*.

Неповна компенсація пов'язана з тим, що на елементарну магнітну комірку може припадати різна кількість іонів, що належать різним підграткам. В цьому випадку величина магнітних моментів іонів може бути і однаковою. В іншому випадку величини магнітних моментів іонів різних підграток можуть відрізнятися за величиною. В загальному випадку ці причини можуть існувати одночасно (рис. 69). До феримагнетиків відносять ферити, які й дали назву феримагнетизму.

Існування у феромагнетика декількох різних підграток може спричинити більш складну температурну залежність спонтанної намагнічуваності J_s ніж у звичайному феромагнетика. Це впливає із різниці між температурними залежностями намагнічуваності кожної з підграток.

Якщо вважати для спрощення, що утворення феримагнітного впорядкування виникає завдяки $2N$ атомам одного сорту з магнітним моментом $\vec{M} = g\beta \vec{S}$, але ці атоми розподілені між вузлами у співвідношенні $\lambda : \eta$, тоді $\lambda + \eta = 1$.

Враховуючи антипаралельність магнітних моментів атомів в кожному с вузлів A і B (рис. 69) маємо:

$$J_A = N\lambda g\beta S$$

$$J_B = -N\eta g\beta S \quad (298)$$

Намагніченість феримагнетика повністю не скомпенсована, тому результуюча спонтанна намагніченість $J_S = J_A + J_B = Ng\beta S(\lambda - \eta)$ (299)

Тут J_A і J_B намагніченість підґраток A і B у ідеальному випадку, коли всі атоми (іони) знаходяться у відповідних вузлах.

Дію сусідніх атомів на атом (іон) A типу можна розглядати як дію молекулярного поля \vec{H}_A , яке складається з суми двох полів, що обумовлені відповідною дією іонів A і B підґраток:
$$\vec{H}_A = \gamma \left(a\lambda \vec{J}_A - \eta \vec{J}_B \right) \quad (300)$$

Аналогічно
$$\vec{H}_B = \gamma \left(b\eta \vec{J}_B - \lambda \vec{J}_A \right) \quad (301)$$

де γ , $a\lambda$ і $b\eta$ - це коефіцієнти молекулярного поля і γ - завжди позитивний, a і b - коефіцієнти молекулярного поля всередині підґраток в одиницях γ .

Якщо прикласти зовнішнє магнітне поле \vec{H} , тоді намагніченість підґраток буде мати вигляд:
$$J_A = Ng\beta SL \left[\frac{g\beta S(a\lambda J_A - \eta J_B + H)}{kT} \right],$$

$$J_B = Ng\beta SL \left[\frac{g\beta S(b\eta J_B - \lambda J_A)}{kT} \right] \quad (302)$$

Вище температури Кюрі стан феримагнетика стає парамагнітним в наслідок руйнування феримагнітного впорядкування за рахунок теплових коливань атомів (іонів). Похідна функції Ланжевена, як було показано вище, у цьому випадку буде мати вигляд $L'(\alpha) = \frac{1}{3}$. Враховуючи це маємо:

$$\frac{\partial J_A}{\partial H} = \frac{1}{3} \frac{Ng\beta S(S+1)}{kT} \left[1 + \gamma \left(a\lambda \frac{\partial J_A}{\partial H} - \eta \frac{\partial J_B}{\partial H} \right) \right]$$

$$\frac{\partial J_B}{\partial H} = \frac{1}{3} \frac{Ng\beta S(S+1)}{kT} \left[1 + \gamma \left(b\eta \frac{\partial J_B}{\partial H} - \lambda \frac{\partial J_A}{\partial H} \right) \right] \quad (303)$$

Розв'язок рівнянь (303) з подальшим визначенням $\frac{\partial J}{\partial H}$ дає:

$$\frac{\partial J}{\partial H} = \lambda \frac{\partial J_A}{\partial H} + \eta \frac{\partial J_B}{\partial H} = C \frac{T - C\gamma\lambda\eta(a+b+2)}{T^2 - C\gamma(a\lambda + b\eta)T + C^2\gamma^2\lambda\eta(ab-1)} \quad (304)$$

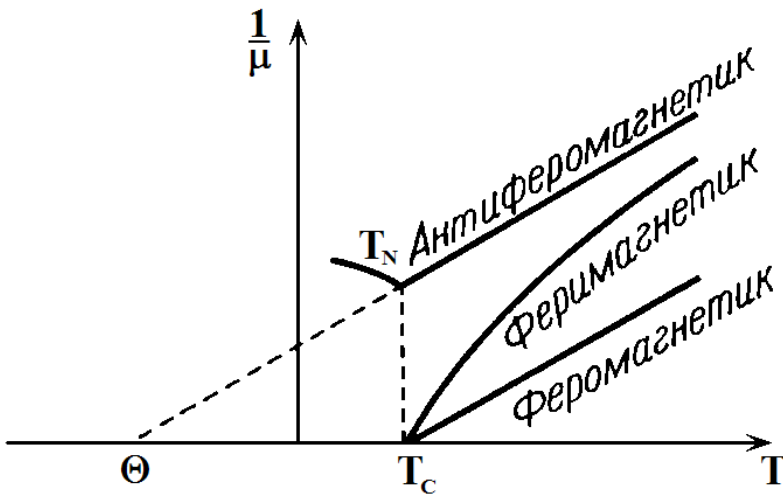
де $C = \frac{Ng^2\beta^2 S(S+1)}{3k}$.

Позначивши через: $\frac{1}{\mu_0} = \gamma(2\lambda\eta - \lambda^2 a - \eta^2 b)$, $\xi = C\gamma^2\lambda\eta[\lambda(a+1) - \eta(b+1)]^2$ і

$\Theta = C\gamma\lambda\eta(a+b+2)$, вираз (304) можна привести до вигляду:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\mu_0} - \frac{\xi}{T - \Theta} \quad (305)$$

Третій член у рівнянні (305), коли $T \rightarrow \infty$, дуже малий і ним можна знехтувати. В цьому випадку маємо майже асимптотичну криву, яка перетинає залежність у гіпотетичній точці, температура в якій $\Theta = -\frac{C}{\mu_0}$



(рис.106). Тангенс кута нахилу є пропорційний $\sim \frac{1}{C}$ і перетинає ординатну вісь у точці $\frac{1}{\mu_0}$. Коли температура μ_0 знижується, тоді вплив третього члену рівняння (305) поступово зростає і крива відхиляється від асимптотики, а при досягненні $T = T_c$

Рис. 70. Температурна залежність зворотної магнітної сприйнятливості упорядкованих магнетиків.

величина $\frac{1}{\mu}$ перетворюється на нуль (рис. 70). Для порівняння також наведено залежності зворотної магнітної сприйнятливості для феромагнетика і антиферомагнетика.

Підставивши $T = T_c$ в (302), враховуючи, що $\frac{1}{\mu} = 0$, знайдемо температуру Кюрі:

$$T_c^2 - C\gamma(a\lambda + b\eta)T_c + C^2\gamma^2\lambda\eta(ab - 1) = 0 \quad (306)$$

Звідки:

$$T_c = \frac{C\gamma}{2} \left[\lambda a - \eta b + \sqrt{(\lambda a - \eta b)^2 + 4\lambda\eta} \right] \quad (307)$$

1. Якщо $T_c < 0$ - маємо парамагнітний стан у всьому температурному інтервалі.
2. Коли $T_c > 0$, тоді у цій феромагнітній точці $\mu \rightarrow \infty$ і нижче неї з'являється спонтанна намагніченість, величина якої $J_s = \lambda J_A + \eta J_B$.
3. Якщо ж $T_c = 0$, тоді вираз (304) дорівнює нулю, що можливо при умові, коли $ab = 1$:
 - 1) якщо $a > 0$ і $b > 0$ - маємо феримагнетик,
 - 2) якщо $a < 0$ і $b < 0$ - реалізується перехід до парамагнетизму, але коли негативні значення малі - реалізується спонтанна намагніченість.
4. Якщо ж $ab > 1$ - тоді виникає антиферомагнітне упорядкування.
5. Якщо $\xi = 0$, тоді $\lambda(a+1) = \eta(b+1)$ і сприйнятливості визначається законом Кюрі-Вейсса.

Найбільшою особливістю феримагнетизму є те, що температурна залежність спонтанної намагніченості має різний вигляд в залежності від співвідношень a , b , λ і η (рис. 70). Неєль провів цю класифікацію, базуючись на таких критеріях:

- 1) визначення співвідношення J_A і J_B при $T = 0$ К;
- 2) порівнюючи знаки і величини парціальних намагнічень при $T = 0$ К і при $T = T_c$;
- 3) визначення температурної залежності спонтанної намагніченості поблизу абсолютного нуля.

Значення спонтанної намагніченості при $T = 0$ К можна знайти за умови мінімуму енергії молекулярного поля одиниці об'єму:

$$E = -\frac{1}{2}\gamma(a\lambda^2 J_A^2 - 2\lambda\eta J_A J_B + b\eta^2 J_B^2) \quad (308)$$

Вираз (308) має чотири варіанти розв'язку:

1) Умова $J_A = J_B = 0$; $E = 0$ - відповідає парамагнітному стану.

2) $J_A = J_B = J$; $E = -\frac{\gamma N^2 g^2 \beta^2 S(S+1)}{2}(a\lambda^2 + 2\lambda\eta + b\eta^2)$.

3) $J_A = J$ - максимальне; J_B - мінімальне, тобто $\frac{\partial E}{\partial J_B} = 0$;

$$E = -\frac{\gamma\lambda^2 N^2 g^2 \beta^2 S(S+1)}{2}\left(a - \frac{1}{b}\right).$$

4) J_B - максимальне, J_A - мінімальне, тобто $\frac{\partial E}{\partial J_A} = 0$;

$$E = -\frac{\gamma\eta^2 N^2 g^2 \beta^2 S(S+1)}{2}\left(b - \frac{1}{a}\right).$$

Перший тип температурної залежності спонтанної намагніченості феримагнетика (рис. 71 – I) є характерним для більшості феритів, крива типу III (рис. 71 - III) є характерною для Mn – Zn, Ni – Zn і Co-феритів, криві IV типу спостерігались у феритах типу Ni – Mn – Ti, Ni – Al, Mn – Fe – Cr. Цікавим є випадки залежностей V і VI типів, в яких присутня точка «компенсації» Θ_{com} , яка не є температурою магнітного перетворення у звичайному розумінні (рис. 71 – V, VI). Поява цієї точки пояснюється тим, що протилежно спрямовані намагнічуваності підґраток A і B мають різні температурні залежності і при досягненні $T = \Theta_{com}$ - повністю компенсують одна одну. Подальше зростання температури порушує умови компенсації і у фериті знову спостерігається намагніченість, яка повністю зникає лише при досягненні точки Кюрі T_c . Такі криві є характерними для рідкоземельних феромагнетиків типу Y – Ga – Fe – O, Li – Fe – Cr – O, тощо.

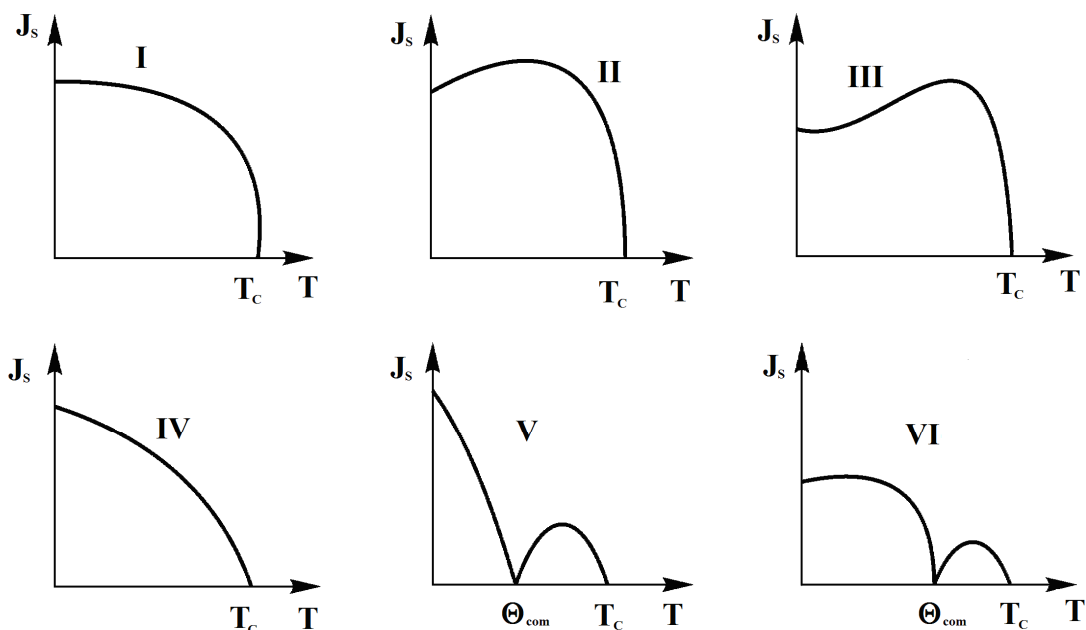


Рис. 71. Схематичне зображення основних можливих типів температурної залежності спонтанної намагніченності за Неелем.

Треба відзначити, що метод Нееля не враховує всі можливі взаємодії в підгратках, тому є не точним у порівнянні з квантово-механічним підходом, який дозволяє пояснити існування інших типів магнітного впорядкування у кристалах, як гелікоїдального антиферромагнітного впорядкування слабого феромагнітного впорядкування, спінового скла, тощо.

Наприклад, гелікоїдальна структура антиферромагнітного впорядкування, реалізується коли у кожній сусідній комірці магнітний момент повертається на деякий кут по відношенню до попередньої комірки таким чином, що загальний магнітний момент дорівнює нулю і є характерною для важких рідкоземельних магнетиків (Tb, Dy, Ho, Er та їх сплавів між собою, з Gd, Y, тощо). А наявність слабого феромагнетизма спостерігається у карбонатах металів ($MnCO_3$, $CoCO_3$).

Тема 8. Ріст кристалів

Процес утворення кристалу можна розглядати як термодинамічний процес з формуванням межі поділу двох або більше фаз, які знаходяться у твердому та інших агрегатних станах (плазма, газ, рідина), а також у перехідних станах (квзікристалічному, аморфному, полімерному тощо). В результаті кристалізації речовина переходить з термодинамічно менш стійкого до більш стійкого - кристалічного стану. Нестійким станом може бути переохолоджена пара або чиста рідина, пересичений розчин або розплав однієї речовини у іншій, кристалічне середовище іншої модифікації ніж вирощуваний кристал тощо. В результаті кристалізації речовина набуває суттєво відмінної атомно-молекулярної структури, нових фізичних властивостей без різкої зміни хімічних властивостей. Все це характеризує

такий перехід, як фазове перетворення першого роду, з виділенням (або поглинанням) прихованої теплоти. Цю приховану теплоту називають **ентальпією фазового переходу**. Відрізняють однокомпонентну та багатокомпонентну кристалізацію. Різниця полягає у відсутності чи наявності домішок.

Згідно другого закону термодинаміки *існує екстенсивна функція стану термодинамічної системи – ентропія (S): у випадку перебігу обернених процесів в ізольованій системі ця функція не змінюється, у випадку необоротних процесів – функція збільшується: $dS \geq 0$* . Зміна ентропії пов'язана з кількістю теплоти δQ , якою система обмінюється з оточуючим середовищем при температурі T (рівняння Клаузіуса):

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (309)$$

де знак «>» має місце у необоротних процесах, а «=» – у обернених. Джерелом необоротного процесу може виступати дифузія, зміна об'єму системи у випадку різниці тисків з оточуючим середовищем, теплопередача, самодовільні хімічні реакції та інші дисипативні процеси, що пов'язані з необоротним перетворення роботи у теплоту. Теплоту, що пов'язана з нерівноважними процесами в системі, називають **некомпенсованою теплотою** і позначають через $\delta_i Q$ і саме вона вносить нерівність у вираз (309). Щодо рівноважного теплообміну з оточуючим середовищем $\delta_e Q$, то він завжди дорівнює нулю. Тоді при ізотермічних процесах вираз (309)

можна записати у вигляді:

$$dS = \frac{\delta_e Q + \delta_i Q}{T} \quad (310)$$

або

$$dS = d_e S + d_i S \quad (311)$$

де $d_e S = \frac{\delta_e Q}{T}$ - зміна ентропії, викликана рівноважним теплообміном з

оточуючим середовищем, $d_i S = \frac{\delta_i Q}{T}$ - зростання ентропії внаслідок необоротних процесів в системі, якщо вони мають місце. Враховуючи перший закон термодинаміки для випадку відкритих систем:

$$dU = \delta Q + \delta W + \sum_i \mu_i dn_i \quad (312)$$

де μ_i - хімічний потенціал і-того компоненту, n_i - кількість і-тої речовини.

Підставимо (310) і отримаємо фундаментальні рівняння Гіббса:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (313)$$

або

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i dn_i \quad (314)$$

Таким же чином як в (311), можна записати зміну кількості речовини:

$$dn_i = d_e n_i + d_i n_i \quad (315)$$

де $d_e n_i$ - має відношення до масообміну між системою та оточуючим середовищем, $d_i n_i$ - зміна кількості речовини (фази) внаслідок протікання,

наприклад, хімічної реакції або фазового перетворення. Якщо система

$$\text{ізолювана, тоді: } dS = -\frac{\sum_i \mu_i d_i n_i}{T} \geq 0 \quad (316)$$

$$\text{та } \sum_i \mu_i d_i n_i \leq 0 \quad (317)$$

Таким чином зростання ентропії як умова самодовільного протікання перетворення в ізолюваній системі (316) є еквівалентним (317). Це означає, що для перебігу процесу кристалізації необхідно створити певні термодинамічні умови, без яких протікання цього процесу неможливе.

Якщо розглянути *однокомпонентну систему*, яка містить дві фази, одна з яких є кристалічною, то внаслідок більшої впорядкованості у кристалічній фазі, її ентропія S_k є меншою за ентропію менш упорядкованої фази S_c . Для зміни кількості речовини в певній фазі за рахунок обміну з іншою фазою, потрібно виконати роботу:

$$\delta A = \mu dn \quad (318)$$

де μ - хімічний потенціал, n - кількість речовини. Хімічний потенціал можна визначити для кристалічної фази з (313) як:

$$\mu_k = U_k - TS_k + P_k v_k,$$

а для іншої фази (середовища) як:

$$\mu_c = U_c - TS_c + P_c v_c \quad (319)$$

де U_k - енергія взаємодії частинок у кристалі, U_c - енергія взаємодії частинок у неупорядкованій фазі, P_k - тиск у кристалі, P_c - тиск у середовищі, T - температура, v_k - питомий об'єм кристалічної речовини, v_c - питомий об'єм неупорядкованої фази (середовища).

Між обома фазами при певних умовах може встановитися стан рівноваги. Така рівновага має нестійкий характер і обумовлена обміном частинками фаз і характеризується рівністю хімічних потенціалів кристалу та неупорядкованого середовища:

$$\mu_k(P_k, T) = \mu_c(P_c, T) \quad (320)$$

При зниженні температури умова (320) порушується і хімічний потенціал речовини в кристалічному стані стає меншим за хімічний потенціал речовини у менш упорядкованій фазі: $\mu_k(P_k, T) < \mu_c(P_c, T)$. Це означає, що речовині стає вигідніше знаходитися у кристалічному стані. Такий перехід супроводжується виділенням прихованої теплоти: $\Delta H = T(S_c - S_k) \approx 0.5 \div 5$ еВ, стрибком питомого об'єму $\Delta v = v_c - v_k$. Різниця хімічного потенціалу є мірою відхилення від рівноваги $\Delta \mu = \mu_c - \mu_k$ і зветься *термодинамічною рушійною силою кристалізації*. Якщо має місце зниження температури нижче рівноважної T_0 , тобто переохолодження системи на $\Delta T = T_0 - T$, де $\Delta T \ll T_0$, тоді:

$$\Delta \mu = \Delta H \frac{\Delta T}{T_0} \quad (321)$$

де $\Delta H = T_0(S_c - S_k)$. У випадку пару це *теплота пароутворення* при T_0 , а рідини – *теплота плавлення*, тощо.

Умова (320) у випадку зміни концентрації у двохфазній системі повинна враховувати концентрацію для кожного з компонентів кристалу та середовища:

$$\mu_k(P_k, T, C_k) = \mu_c(P_c, T, C_c) \quad (322)$$

Ця умова визначає зв'язок P , T , C за яких кристал знаходиться у стані рівноваги з середовищем, тобто діаграму стану речовини (рис. 72).

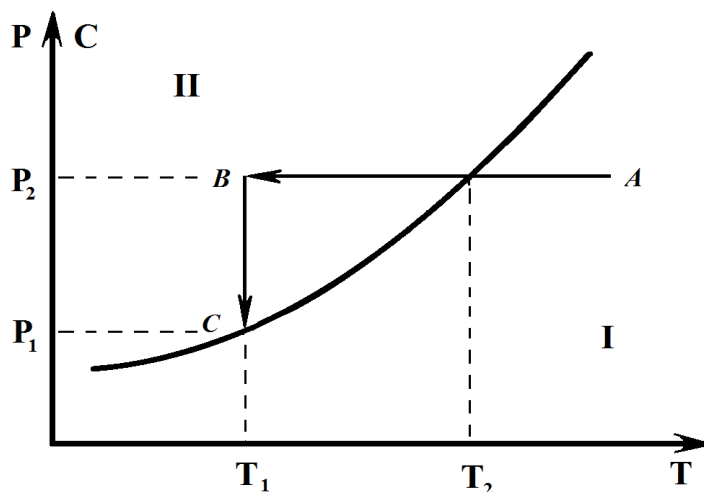


Рис. 72. Діаграма стану двохкомпонентної системи: I) – неупорядкована фаза, II) – кристалічна фаза.

На лінії діаграми виконується умова рівноваги (322). Якщо систему вивести зі стану рівноваги шляхом зниження температури (напрямок $A \rightarrow B$), тоді її стан характеризується пересиченням фази і є метастабільним. Таке пересичення визначається безпосередньо з діаграми: $\Delta P = P_2 - P_1$. При неперервному збільшенні пересичення при досягненні певної температури має місце самодовільне утворення зародків кристалічної фази. Якщо температура не змінюється, тоді реалізується збільшення кристалічної фази (відрізок $B \rightarrow C$) аж до зменшення пересичення до нуля в точці C (рис. 72).

Якщо тиск чи концентрація досягає значень більших за рівноважні значення P_0 та C_0 , тоді визначають абсолютне пересичення ($\Delta P = P - P_0$ або $\Delta C = C - C_0$) або відносне пересичення ($\delta = \frac{\Delta P}{P_0}$ або $\delta = \frac{\Delta C}{C_0}$). В цьому

випадку для у розріджених парах чи розбавлених розчинах приблизно виконується:

$$\Delta \mu \approx kT \ln(1 + \delta) \quad (323)$$

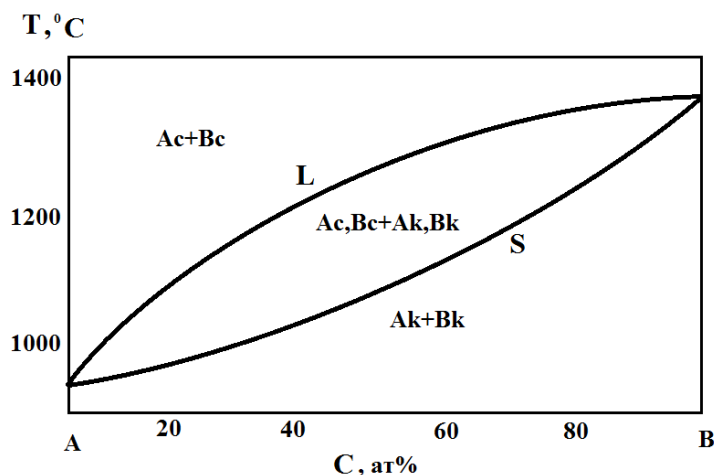
Наприклад, вирощування монокристалів з розчину реалізується за умов $\delta \leq 0.1$, з насиченого пару $\delta \leq 1$.

У випадку **бінарної (багатокомпонентної) системи** також можна застосувати умову (322) з тією різницею, що потрібно враховувати наявність двох компонентів A та B. В зв'язку з цим умова (322) зміниться з врахуванням двох складових фаз:

$$\begin{aligned} \mu_{Ak}(P_{Ak}, T, C_{Ak}) &= \mu_{Ac}(P_{Ac}, T, C_{Ac}) \\ \mu_{Bk}(P_{Bk}, T, C_{Bk}) &= \mu_{Bc}(P_{Bc}, T, C_{Bc}) \end{aligned} \quad (324)$$

Умова (324) визначає трьохвимірну діаграму стану, найпростішим прикладом якої є розріз площиною $P = \text{const}$ діаграми стану типу Ge-Si чи Cu-Ni (рис.

73). Лінія L – лінія ліквідусу, лінія S – лінія солідусу, між лініями (всередині «сигари») маємо суміш рідкої та твердої фази, а в кристалічному стані – твердий розчин заміщення. Лінія ліквідусу визначає рівноважний стан між рідкою та змішаною фазою, лінія солідусу – між змішаною і кристалічною фазами. Між лінією ліквідусу та солідусу система знаходиться в інтервал кристалізації, де співіснують кристалічна фаза та рідина. Існують і більш складні діаграми стану.



Відхилення від стану рівноваги в бінарних системах також визначається двома величинами:

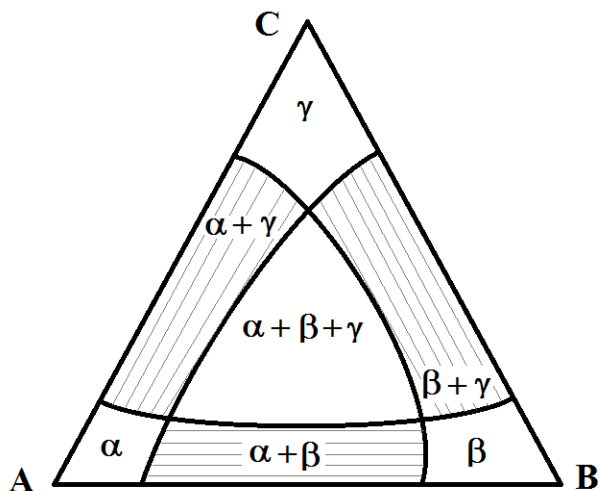
$$\Delta\mu_A = \mu_{Ac} - \mu_{Ak} \quad \text{та}$$

$$\Delta\mu_B = \mu_{Bc} - \mu_{Bk} \quad (325)$$

Якщо B не входить у склад кристалу, тоді $C_{Bk} = 0$ і залишається лише перша з умов (325).

Рис. 73. Діаграма стану бінарної системи.

Значення зміни хімічного потенціалу визначається подібно до (323) з урахуванням числа компонентів. У випадку **трьохкомпонентної системи** діаграми стану є ще складнішими, найпростіша з них у випадку обмеженої розчинності у твердих розчинах приведена на рис. 74.



Якщо кристалізація має місце в процесі чи за участі хімічних реакцій, тоді рівноважний стан суміші при умовах реалізації хімічної реакції між компонентами A_i можна навести у вигляді: $\sum_i \xi_i A_i = 0$, де ξ_i - стехіометричні коефіцієнти ($\xi_i < 0$ у випадку прямої реакції, $\xi_i > 0$ - у випадку зворотної реакції) і зміна хімічного потенціалу визначається з виразу:

Рис. 74. Ізотермічний перетин діаграми стану трьохкомпонентної речовини з обмеженою розчинністю в твердих розчинах α , β та γ .

$$\Delta\mu = \frac{KT \ln \prod_i P_i^{\xi_i}}{kT} \quad (326)$$

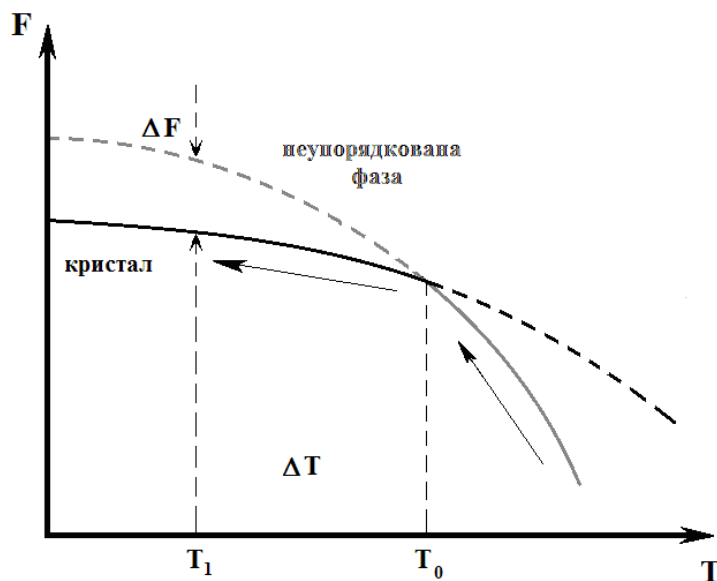
де K – константа рівноваги реакції, P_i – парціальні тиски (або концентрації) компонентів.

8.1. Поверхнева енергія

Умови (320), (322), (324) випливають з рівності вільних енергій кристалічної та неупорядкованої фаз, що можна записати через термодинамічний потенціал:

$$F_k = F_c \quad (327)$$

де F – вільна енергія Гельмгольца, яка визначається як: $F = U - TS$ (328)



Умова (327) досягається при певній температурі T_0 , нижче якої більш вигіднішою стає кристалізація внаслідок меншого значення вільної енергії (енергії Гельмгольца) (рис. 75). Абсолютне значення вільної енергії не можна встановити, бо вона визначена з точністю до константи – внутрішньої енергії при абсолютному нулі. Тому оперують при

Рис. 75. Зміна вільної енергії з температурою.

розрахунках зміною енергії Гельмгольца в системі: $\Delta F = F_c - F_k$ (329)

В зв'язку з тим що процес кристалізації супроводжується формуванням поверхні кристалу, тоді виникає надлишок енергії поверхневого шару на межі поділу фаз, зумовлений різницею міжатомної взаємодії в обох (чи більше) фазах, який називається **поверхневою енергією**. При сталій температурі:

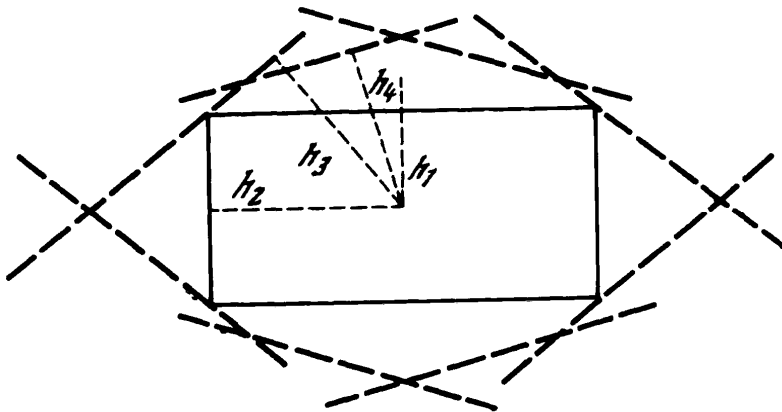
$$\Delta F_T = \Delta U - T\Delta S \quad (330)$$

Враховуючи, що $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$, отримаємо: $\Delta F = \Delta U + \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V$ (331)

рівняння Гібса-Гельмгольца. Якщо межею фаз вважати тонкий шар кристалу з i гранями, що мають площу A_i та питомі поверхневі енергії σ_i , тоді умову мінімуму поверхневої енергії при $V = \text{const}$ можна визначити через **рівняння Гібса**:

$$F_{V=\text{const}} = \sum_i A_i \sigma_i = \min \quad (332)$$

Вираз (332) визначає *принцип Гіббса-Кюрі*: в рівноважному стані кристал має форму, яка відповідає мінімуму його поверхневої енергії при сталому об'ємі.

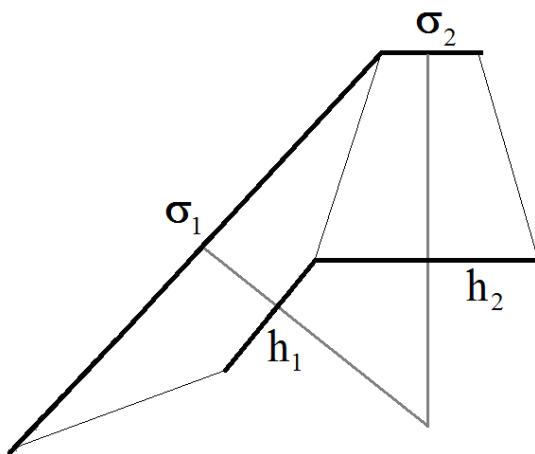


Розділивши умовно кристал на систему пірамід, вершини яких сходяться у центрі кристалу, Вульф визначив, що мінімум поверхневої енергії при певному об'ємі досягається за умови, коли:

Рис. 76. Побудова рівноважної форми за Вульфом.

$$\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \dots = \frac{\sigma_i}{h_i} \quad (333)$$

де h_i - відстань від початкової точки зростання кристалу до поверхні i -тої грані (рис. 76). Це означає, що якщо поверхнева енергія однієї грані є набагато більшою за іншу $\sigma_2 \gg \sigma_1$, тоді вона буде швидше зростати, а відстань до неї буде $h_2 \gg h_1$ і в кінцевому випадку ця грань заросте (рис. 77). Принцип Гіббса-Кюрі не можна застосувати в загальному випадку внаслідок



неможливості створити умови рівноваги, при яких досягається мінімум вільної енергії, бо такі умови б означали нескінченно повільне зростання кристалу. Тому на практиці реалізуються квазірівноважні і навіть нерівноважні умови, що приводять до існування інших форм зростання кристалів, наприклад, скелетної, дендритної тощо.

Рис. 77. Заростання граней.

8.2. Механізми зростання кристалів

Згідно сучасних уявлень, виникнення кристалів є процесом утворення в обмеженій частині об'єму кристалічної фази, відділеної від оточуючого середовища межею поділу. Такий процес можна розділити на два етапи: утворення центрів кристалізації (зародків), подальше зростання зародків з утворенням частинок кристалічної фази, що обмежені поверхнями, характерними для умов зростання та властивостей самого кристалу (рис. 78).

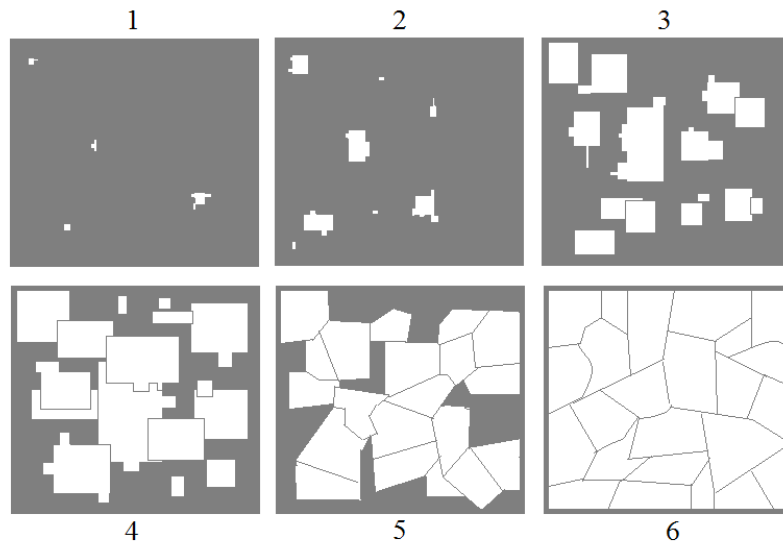


Рис. 78. Покроковий процес кристалізації (1 - 6).

Самодовільний процес кристалізації може реалізуватися лише у тому випадку, коли зменшується загальна енергія системи. Такі умови притаманні метастабільним системам, тому що процес кристалізації здійснюється нижче температури рівноваги двох фаз T_0 (рис 75), і є не тільки об'ємним процесом, пов'язаним зі зміною об'ємної складової вільної енергії ΔF_v , але й суттєво визначається властивостями межі поділу новоутворених кристалічних частинок з середовищем. Зміна вільної енергії, пов'язана з утворенням поверхні ΔF_σ є позитивною та протидіє процесу фазового переходу. Крім цього зміна вільної енергії пов'язана з деформацією зародків при фазовому перетворенні ΔF_d . Тому загальна зміна вільної енергії Гельмгольца:

$$\Delta F = -\Delta F_v + \Delta F_\sigma + \Delta F_d \quad (334)$$

Аналогічно можна записати і вираз для вільної енергії Гіббса:

$$\Delta G = -\Delta G_v + \Delta G_\sigma + \Delta G_d \quad (335)$$

Останній член має суттєвий внесок при утворенні кристалічної фази всередині твердої фази, тому у випадку утворення кристалічної речовини з розчину ним можна знехтувати. Зміна об'ємної складової вільної енергії при утворенні одного моля кристалічної фази з розчину складає:

$$\Delta G_v = -RT \ln Z \quad (336)$$

де $Z = \frac{P_k}{P_c} = \frac{C}{C_0}$.

Тоді у випадку утворення кулеподібного зародку кристалізації радіусом r з (335):

$$\Delta G(r) = -\frac{4\pi r^3}{3v} RT \ln Z + 4\pi r^2 \sigma \quad (337)$$

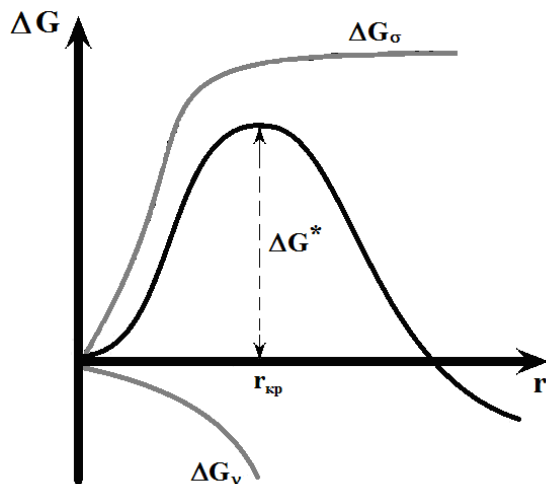
Умова мінімуму вільної енергії, щоб почалася кристалізація, яка реалізується

при:
$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0 \quad (338)$$

відповідає критичному радіусу зародка:
$$r_{кр} = \frac{2\sigma}{RT \ln Z} \quad (339)$$

що досягається при максимальній зміні вільної енергії (рис. 79) з енергією активації процесу

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3(RT \ln Z)^2} \quad (340)$$



Треба зауважити, що нижня межа критичного зародка при збереженні його кристалічних властивостей, складає три координаційні сфери навколо атому (для Fe – 0.5 нм). Крім того кристалоутворення може реалізуватися і без наявності великого пересичення, але внаслідок фізичних змін в локальному об'ємі, під зовнішнім впливом (градієнт концентрації, коефіцієнту в'язкості тощо).

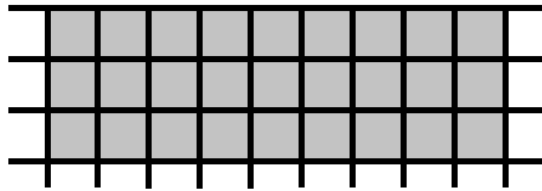
Рис. 79. Зміна вільної енергії при виникненні зародку критичного розміру.

Серед теорій росту кристалів можна виділити теорію поверхневої енергії (згідно принципу Гіббса-Кюрі), теорію абсорбційного шару (Фольмера) та дифузійні теорії.

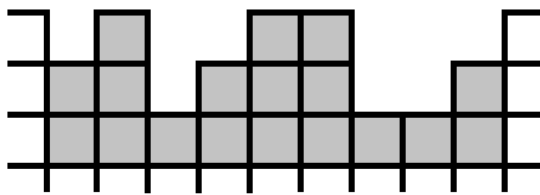
Зростання кристалу залежить від типу поверхні, що утворюється. Згідно молекулярно-кінетичної теорії росту кристалу (Коссель, Странський) відрізняють атомно-гладеньку та атомно-шорстку поверхню (рис. 80). На атомно-гладенькій поверхні (рис. 80 а) новий атом може утворити лише зв'язок з атомом поверхні, що обумовлює низьку енергію зв'язку. Це означає низьку ймовірність утворення нового шару з атомів, бо визначається приєднанням першого з них до гладенької поверхні, і низьку швидкість зростання кристалу. Поверхня формується поки не стає знову гладенькою, тому такий механізм зростання кристалу називають **пошаровим**. У випадку атомно-шорсткої поверхні (рис. 80 б) існує велика ймовірність новому атому попасти в місце, де можна утворити декілька зв'язків і загальна енергія зв'язку є суттєво вищою за перший випадок. Нова поверхня також стає атомно-шорсткою, що сприяє інтенсивному зростанню кристалу, забезпечуючи **неперервний** механізм зростання кристалу.

Зміну вільної енергії при приєднанні атомів до кристалу, що зростає, можна записати у вигляді: $\Delta G = NkT[\alpha r(1-r) + r \ln r + (1-r)\ln(1-r)]$ (341)

де N - число можливих вузлів на пласкій поверхні при рівноважній температурі T , r - частка зайнятих вузлів атомами,



а)



б)

$\alpha = \frac{2(E_{kk} + E_{cc}) - 4E_{kc}}{kT}$ - фактор

поверхневої ентропії, E_{kk} , E_{cc} , E_{kc} - енергія зв'язку між сусідніми атомами в середині кристалу, в середині середовища та між атомами кристалу та середовища відповідно. В загальному випадку коли $\alpha \gg 2$ - спостерігається пошарове зростання кристалу на гладенькій поверхні, коли $\alpha \ll 2$ - неперервне зростання на шорсткій поверхні.

Рис. 80. Типи поверхні зростаючого кристалу:

а) атомно-гладенька, б) атомно-шорстка.

У зв'язку з тим, що у природі кристали не ідеальні і містять дефекти, можливий дефектний механізм утворення шарів кристалу внаслідок їх не ідеальності поверхні. В цьому випадку за рахунок гвинтових та крайових дислокацій нарощування поверхні здійснюється по спіралі шляхом нарощування шару за шаром. Але при великих пересиченнях можливі інші механізми кристалізації. Відомі такі форми зростання кристалів крім досконалих монокристалів, як (рис. 81): 1) кістякові, 2) реберно-верхові, 3) дендритні полікристалічні, 4) сфероліти, 5) ниткоподібні тощо. Прикладом кістякової форми є звичайна сніжинка (рис. 81 – 1), реберно-верхової – Cu (рис. 81 – 2), дендритної – кристал хлористого амонію (рис. 81 – 3), сфероліту – мезоліт (рис. 81 – 4), ниткоподібного віскеру – $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ (рис. 81 – 5).

Кістякові форми виникають в умовах швидкого зростання та високого ступеня пересичення, в результаті якого речовина більш інтенсивно поступає до вершин та граней, а інші ділянки відстають у зростанні. При швидкому зростанні ребер та вершин на деяких гранях можливі утворення заглибів і утворюються лійкуваті кристали. В процесі швидкої кристалізації та кристалізації у тонких тріщинах можуть утворюватися деревоподібні гіллясті утворення агрегатів кристалів – дендрити. Якщо на початковій стадії зростання кристалу виникає розщеплення, можливе зростання розщеплених компонентів радіально від центру з утворенням сферолітів. Сфероліти можуть мати радіально-волокнисту, радіально-кулясту або концентрично-шкарлупчасту форму. В процесі утворення кристалу з парової фази можуть

зростати ниткоподібні структури – віскери. Також можливе формування нової кристалічної фази всередині вже існуючої фази за рахунок дифузійних або кінетичних процесів з утворенням зерен, включень нової кристалічної фази, або проміжних кристалічних фаз.

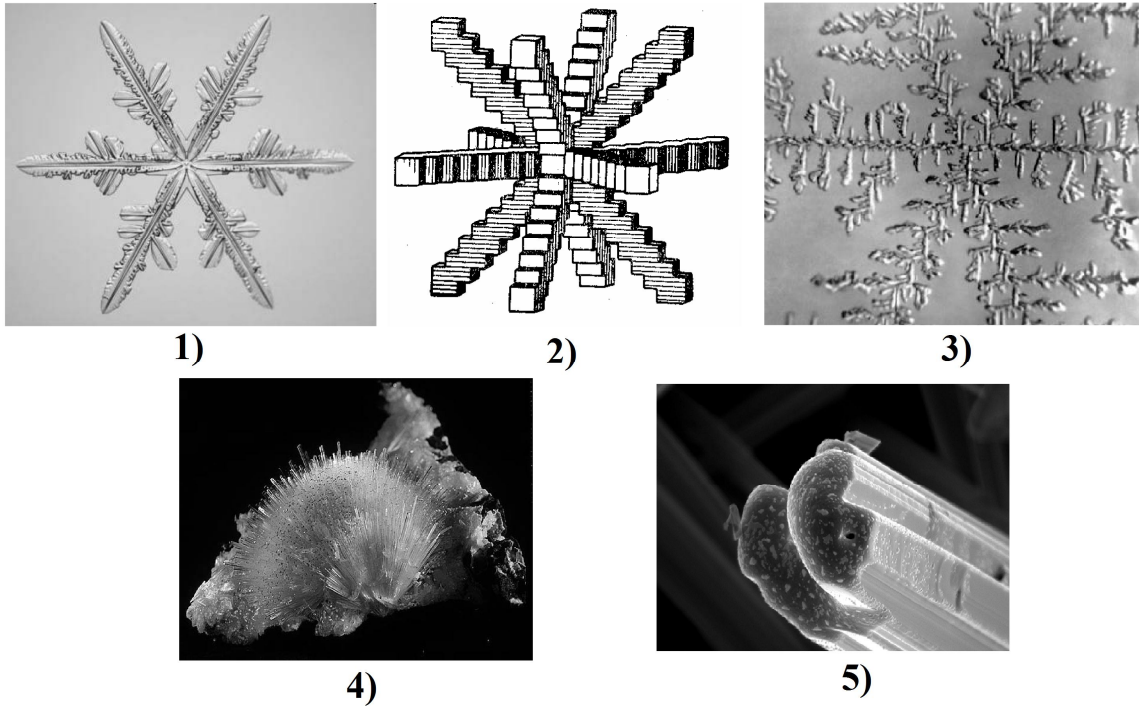


Рис. 81. Форми зростання монокристалів: 1) кістякова, 2) реберно-верхова, 3) дендритна, 4) сфероліт, 5) ниткоподібна (віскер).

Все це вказує на можливість утворення кристалічних структур різного типу в залежності від методів зростання кристалів, з яких фаз їх одержують а також фізичні умови в процесі зростання.

Використана література

1. Глебов А.Н. Магнетохимия: Магнитные свойства и строение веществ/ А.Н. Глебов, А.Р. Буданов. //СОЖ .-1997.- №7, С. 44 – 51.
2. Чупрунов Е.В. Основы кристаллографии: Учебник для вузов/ Е.В. Чупрунов, А.Ф. Хохлов, М.А. Фадеев. - М.: Изд-во физико-математической литературы.- 2004.-500 с.
3. Шубников А.В. Основы кристаллографии. Учебное пособие/ А.В.Шубников, Е.Е.Флинт, Г.Б.Бокий.- М.: Изд-во АН СССР.- 1940.- 488 с.
4. Сиротин Ю.И. Основы кристаллофизики. Учебное пособие/ Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская.-М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы.- 1979.- 640 с.
5. Шаскольская М.П. Кристаллография. Учебник для вузов/ М.П. Шаскольская.- М.: Высшая школа, 1976, 391 с.
6. Гриднев С.А.. Диэлектрики с метастабильной электрической поляризацией/ С.А. Гриднев// СОЖ.-1997.- №5.- С. 105 – 111.
7. Панич А.Е. Высокоанизотропные пьезоэлектрические материалы: физические основы и моделирование свойств. Методические указания/ А.Е. Панич, В.Ю. Тополов. - Ростов-на-Дону.,- 2002.- 19 с.
8. Гороховатский Ю.А. Электретный эффект и его применение/ Ю.А.Гороховатский//СОЖ.-1997.- №6. - С. 92 – 98.
9. Щербаченко Л.А. Исследование поляризации сегнетоэлектриков. Методические рекомендации/ Л.А. Щербаченко, В.А. Карнаков, С.Д. Марчук.- Иркутск: ИГУ.- 2005.- 13 с.
10. Ляпин А.Г.. Лабораторная работа №24 по курсу Прикладная физика. Фазовый переход в сегнетоэлектрике/ А.Г.Ляпин. - М.: МФТИ.- 2007.- 17 с.
11. Панич А.Е. Физика сегнетоэлектрической керамики. Учебное пособие по курсу «Физика и технология пьезокерамических материалов»/ А.Е. Панич, Т.Г. Левина.- Ростов-на-Дону: РГУ.-2002.- 45 с.
12. Струков Б.А. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических кристаллах с дефектами/ Б.А.Струков// СОЖ.-1996.- №12.- С. 95 – 101.
13. Гриднев С.А. Сегнетоэлектрические кристаллы с несоизмерными фазами/ С.А.Гриднев.// СОЖ.-1997.- №9.- С. 109 – 115.
14. Дрождин С.Н. Физические основы пьезоэлектричества/ С.Н.Дрождин.// СОЖ.- 1998.-№12.- С. 94 – 100.
15. Ашкрофт Н.Б. Физика твердого тела. В 2-х томах/ Н.Б. Ашкрофт, Н. Мермин; [пер. с англ. А.С.Михайлова: под ред. М.И.Каганова].-М.: Мир.- 1979.- 821 с.
16. Келли А. Кристаллография и дефекты в кристаллах/ А. Келли, Г. Гровс.- М.: Мир.- 1974.- 496 с.
17. Зиенко В.И. Основы физики твердого тела/ В.И. Зиенко, Б.П. Сорокин, П.П.Турчин.- Красноярск.- 2000.-333 с.
18. Егоров-Тисменко Ю.К. Теория симметрии кристаллов/ Ю.К. Егоров-Тисменко, Г.П. Литвинская .- М.: ГЕОС.- 2000. - 394 с.

19. Шувалов Л.А. Современная кристаллография (в четырех томах). Том 4. Физические свойства кристаллов/ Л.А. Шувалов Л.А., А.А. Урусовский, И.С. Желудев и др. - М.: Наука.- 1981. - 497 с.
20. Ландау Л.Д. Электродинамика сплошных сред. Теоретическая физика. Том VIII / Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц.-М.: Наука, гл. ред. физ.-мат. Литературы.- 1982ю- 620 с.
21. Ковалев А.В. Динамическая симметрия магнитных кристаллов/ А.В. Ковалев// Электронный журнал «Исследовано в России».- №70.-2003.- С. 787 – 794.
Режим доступа до журн.:
<http://zhurnal.ape.relarn.ru/article/2003/070>.
22. Ковалев А.В. Диссимметрия магнитных кристаллов по отношению к операции обращения времени. "Актуальные проблемы физики твердого тела". // Сборник докладов Международной научной конференции, Минск.- 2005.- Т.1, С.26-28.
23. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников/ А.И. Ансельм.- М.: Наука, гл. ред. физ.-мат. лит. -1978, - 616 с.
24. Ландау Л.Д. Теория упругости/ Л.Д. Ландау, Е.М.Лифшиц. - М.: Наука, Гл.ред. физ.-мат.лит. -1987. – 248 с.
25. Бокий Г.В. Введение в кристаллохимию/ Г.В. Бокий. М.: изд-во МГУ.- 1954.- 491 с.
26. Сонин А.С. Курс макроскопической кристаллофизики: Учеб. пособ.: Для вузов/ А.С. Сонин.-М.: ФИЗМАТЛИТ.- 2006.-256 с.
27. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества/ С. Тикадзуми.- М.: Мир.- 1983 с.
28. Кринчик Г.С. Физика магнитных явлений/ Г.С. Кринчик.- М.: Изд-во Моск. ун-та. - 1985.- 336 с.
29. Туров Е.А. Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов/ Е.А. Туров.- М.: из-во АН СССР.- 1963.- 223 с.
30. Белов К.П. Ферромагнетики и антиферромагнетики вблизи точки Кюри/ К.П. Белов// УФН.-1958.- т.LXV, вып. 2.- С. 207-256.
31. Боровик Е.С. Лекции по магнетизму/ Е.С. Боровик, В.В. Еременко, А.С. Мильнер.- М.: Физматлит. - 2005. - 512 с.
32. Вонсовский С.В. Магнетизм/ С.В. Вонсовский. – М.: Гл. ред. физ.-мат. лит. - 1971.- 1032 с.
33. Туров Е.А. Нарушенная симметрия и магнитоакустические эффекты в ферро- и антиферромагнетика/ Е.А.Туров, В.Г.Шавров.// УФН.-1983.- т.140, вып. 3.- С. 429-462.
34. Херд К.М. Многообразие видов магнитного упорядочения в твердых телах/ К.М. Херд // УФН.- 1984.- т. 142, вып. 2.- С. 331-355.
35. Изюмов Ю.А. Нейтронографические исследования магнитных структур кристаллов/ Ю.А. Изюмов// УФН.- 1980.- т. 131, вып. 3.- С. 387 – 422.
36. Най Дж. Физические свойства кристаллов/Дж. Най.-М.: изд-во иностранной литературы.- 1960.- 376 с.

37. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела/ Ч. Киттель.- М.: Гос. издат. н-т лит.- 1978.- 789 с.
38. Фрадков А.Л. Кибернетическая физика: принципы и примеры/ А.Л. Фрадков. -СПб.: Наука.- 2003.- 208 с.
39. Старк. Дж.П. Диффузия в твердых телах/ Дж.П.Старк.- М.: Энергия.- 1980.- 239 с.
40. Горбачев В.В. Физика полупроводников и металлов/ В.В. Горбачев, Л.Г. Спицына. -М.: Metallurgy.- 1976.- 368 с.
41. Базаров И.П. Термодинамика и статистическая физика/ И.П. Базаров, Э.В. Геворкян, П.Н. Николаев. М.: Изд-во МГУ.- 1986.- 312 с.
42. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Ч.1/ Дж. Кристиан.- М.: Мир.- 1978.- 792 с.
43. Воробьев А.Х. Диффузионные задачи в химической кинетике. Учебное пособие/ А.Х. Воробьев. -М.: Изд-во Моск. ун-та.- 2003.-98 с.
44. Соколовская Е.М. Metallokhimija/ Е.М. Соколовская, Л.С. Гузей. М.: Изд-во Моск. ун-та.- 1986.-264 с.
45. Болеста І.М. Фізика твердого тіла. Навчальний посібник/ І.М. Болеста.- Львів: Видавн. центр ЛНУ імені Івана Франка.- 2003.- 480 с.
46. Ярив А. Оптические волны в кристаллах: Пер. с англ/ А.Ярив, П. Юх.-М.: Мир.-1987.- 616 с.
49. Татарский В.Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод исследования минералов/ В.Б. Татарский.- М.: Недра.- 1965.- 297 с.
50. Аверина Л.И. Распространение волн в анизотропных средах. Учеб. пособ./ Л.И. Аверина.- Воронеж: Изд-во ВГУ.- 2005.- 34 с.