

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

**SOLID STATE
CHEMISTRY
AND
ITS APPLICATIONS**

ANTHONY R. WEST
Department of Chemistry
University of Aberdeen

John Wiley & Sons
Chichester • New York
Brisbane • Toronto • Singapore

А. Вест ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Теория
и приложения

В 2-х частях

Часть 2

Перевод с английского
канд. хим. наук Кауля А. Р.
и канд. хим. наук Куценка И. Б.

под редакцией
академика Ю. Д. Третьякова



Москва «Мир» 1988

ББК 24.5
В38
УДК 541.1

Вест А.

В38 Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х ч.
Ч. 2: Пер. с англ. — М.: Мир, 1988. — 336 с., ил.
ISBN 5-03-000071-2

Автор книги — известный ученый из Великобритании А. Вест — определяет химию твердого тела как науку о синтезе, структуре, свойствах и применениях твердых материалов. По содержанию и форме изложения книга может служить введением в предмет для всех, предполагающих специализироваться в данной области или желающих получить о ней общее представление, что особенно важно в настоящее время, когда происходит оформление химии твердого тела в самостоятельный раздел химической науки и возникает потребность подготовки кадров по этой специальности.

В часть 2 вошли гл. 13—21 и приложение английского издания, где излагаются практические приложения химии твердого тела.

Для студентов и преподавателей химических и химико-технологических вузов, а также для исследователей и инженеров различных отраслей, имеющих дело с химическими превращениями в твердом состоянии.

В $\frac{1805000000-345}{041(01)-88}$ 101—88, ч. 1

ББК 24.5

Редакция литературы по химии

ISBN 5-03-000071-2 (русск.)
ISBN 5-03-000070-4
ISBN 0 471 90377 9 (англ.)

© 1984 by John Wiley & Sons Ltd.
All right reserved.
Authorised translation from the
English language edition published
by John Wiley & Sons Ltd.
© перевод на русский язык, «Мир»,
1988

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Электрическая проводимость (электропроводность) твердых тел осуществляется путем миграции на большие расстояния электронов или ионов. Обычно доминирует электропроводность, обеспечиваемая лишь одним из этих типов носителей заряда, однако в некоторых неорганических материалах и электронная и ионная проводимость проявляются одновременно.

Твердофазные материалы принято характеризовать *удельной электропроводностью* σ , которая представляет собой электропроводность кристалла или таблетки с единичной площадью поперечного сечения и единичной длиной. Удельную электропроводность обычно выражают в следующих единицах: $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$, $1 \text{ См (сименс)} = 1 \text{ Ом}^{-1}$.

Удельная электропроводность любого материала независимо от природы носителя заряда определяется уравнением

$$\sigma = \sum_i n_i e_i \mu_i \quad (13.1)$$

где n_i — число носителей заряда сорта i , e_i и μ_i — их заряд и подвижность. Для электронов и однозарядных ионов $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл (заряд электрона). В табл. 13.1 приведены типичные величины удельной электропроводности проводников различных классов. Обычно электрическая проводимость зависит от температуры и для всех материалов, за исключением металлов, возрастает с повышением температуры. Проводимость металлов максимальна при низких температурах, а некоторые металлы при температурах, близких к абсолютному нулю, обладают сверхпроводимостью.

В обычных условиях в большинстве твердых тел с ионной и ковалентной связью, например оксидах и галогенидах, миграция ионов незначительна. Атомы обычно располагаются в определенных узлах решетки и передвижение их возможно только

с участием дефектов кристалла. Лишь при высоких температурах, когда концентрация дефектов достаточно велика и атомы обладают значительной тепловой энергией, проводимость становится заметной. Так, например, проводимость NaCl при $\sim 800^\circ\text{C}$, т. е. чуть ниже точки плавления, составляет $\sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, тогда как при комнатной температуре химически чистый NaCl — изолятор.

Существует, однако, группа твердых тел, так называемые «твердые электролиты», «ионные проводники» и «суперионные

Таблица 13.1. Типичные величины электропроводности

Тип проводимости	Материалы	σ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$
Ионная	Ионные кристаллы	$<10^{-18}—10^{-4}$
	Твердые электролиты	$10^{-3}—10^1$
	Сильные (жидкие) электролиты	$10^{-3}—10^1$
Электронная	Металлы	$10^1—10^5$
	Полупроводники	$10^{-5}—10^3$
	Изоляторы	$<10^{-12}$

проводники», в которых ионы одной из подрешеток могут двигаться достаточно быстро. Ионная проводимость таких материалов часто обусловлена особенностями их кристаллической структуры, а именно наличием туннелей или слоев. Величины проводимости этих материалов сравнимы с аналогичными характеристиками сильных жидких электролитов. Так, проводимость β -глинозема при 25°C , обеспечиваемая перемещением ионов Na^+ , равна $10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. В настоящее время большое внимание уделяется изучению свойств твердых электролитов, разработке новых типов этих материалов и расширению областей их применения в твердофазных электрохимических устройствах.

Эта глава посвящена только ионной проводимости; электронная проводимость рассмотрена в гл. 14. Обсудим вначале более подробно поведение бинарных соединений, таких, как NaCl и AgCl. Хотя обычно ионная проводимость этих соединений рассматривается в работах, относящихся к физике твердого тела, понимание связанных с ними явлений необходимо также при изучении таких разделов химии твердого тела, как твердые электролиты, дефекты в кристаллах и реакционная способность твердых тел (см. также гл. 2 и 9). Последующие

разделы главы посвящены твердым электролитам и их применению, а также экспериментальным методам изучения проводимости.

13.1. Типичные ионные кристаллы

13.1.1. Галогениды щелочных металлов

В кристаллических галогенидах щелочных металлов, например NaCl, катионы более подвижны, чем анионы. На рис. 13.1, где изображена одна из плоскостей структуры NaCl, показано, как ион Na^+ сдвигается на место примыкающей катионной вакансии, оставляя таким образом свой собственный узел вакантным. Далее этот ион Na^+ не может мигрировать, поскольку вблизи нет других вакантных мест, на которые он мог бы переместиться, а межузельная миграция Na^+ в NaCl чрезвычайно затруднена (см. разд. 13.1.2). В то же время катионная вакансия может продолжать свое движение, так как она всегда окружена двенадцатью ионами Na^+ , один из которых может скачкообразно поменяться с вакансией местами. Таким образом, электропро-

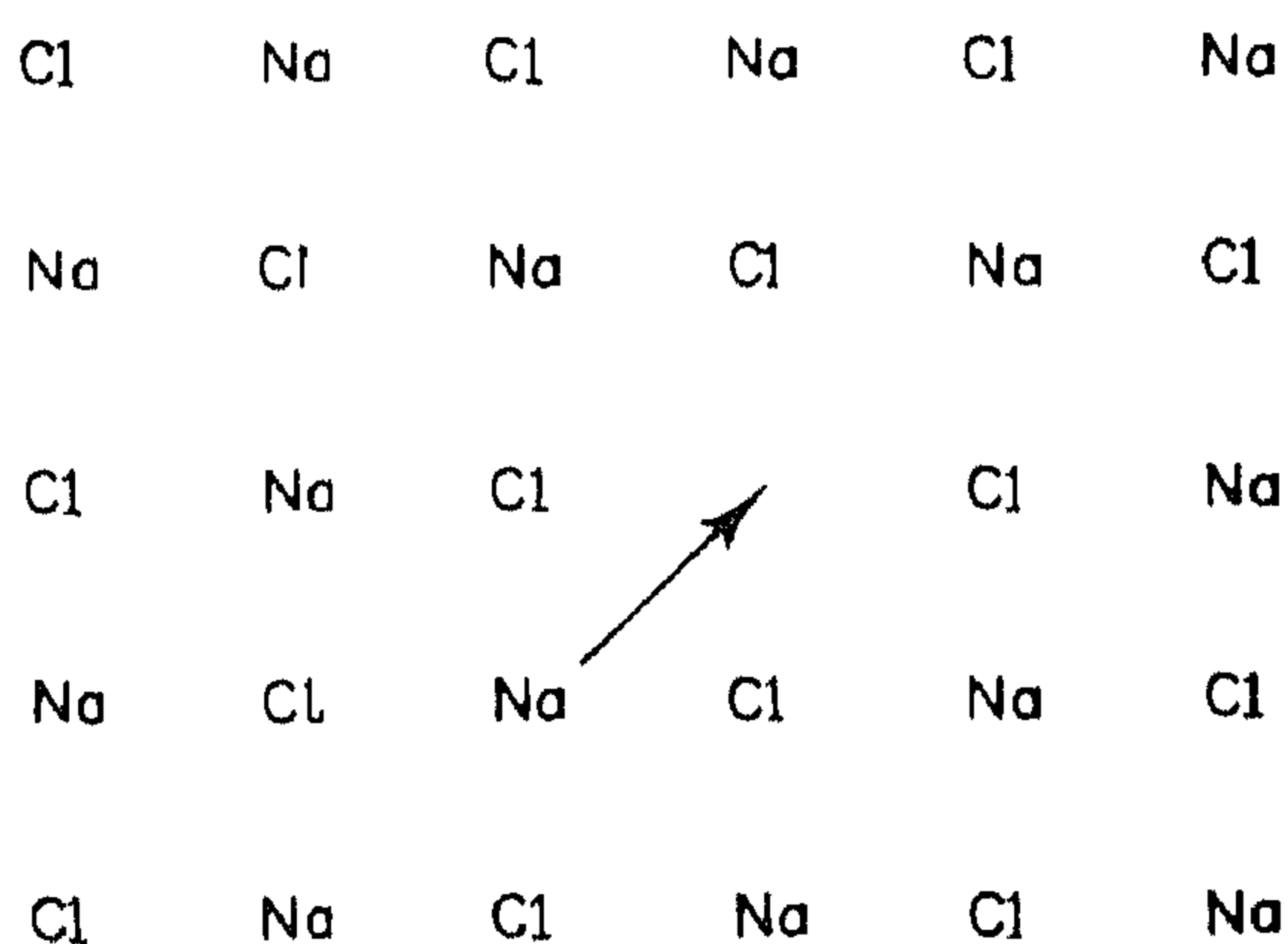


Рис. 13.1. Миграция катионных вакансий (или ионов Na^+) в NaCl.

водность NaCl обусловлена в основном наличием в нем катионных вакансий. Анионные вакансии также присутствуют в NaCl, однако их подвижность много меньше.

Величина ионной проводимости NaCl зависит от числа имеющихся катионных вакансий, которое в свою очередь чрезвычайно сильно зависит от химической чистоты и термической предыстории кристалла. Увеличения числа вакансий можно добиться двумя способами. При нагревании кристалла экспоненциально возрастает число термодинамически равновесных вакансий [см. рис. 9.1 и уравнение (9.9)], присущих чистому беспримесному кристаллу. В то же время при введении гетерова-

лентных примесей могут возникать вакансии, компенсирующие избыточный заряд примесных катионов. Так, например, добавление малых количеств $MnCl_2$ приводит при достижении равновесия к образованию твердого раствора состава $Na_{1-2x}Mn_xV_{Na}Cl$, где на каждый ион Mn^{2+} приходится одна связанная с ним катионная вакансия V_{Na} . Такие вакансии называются примесными, так как в чистом $NaCl$ они не наблюдаются. При низких

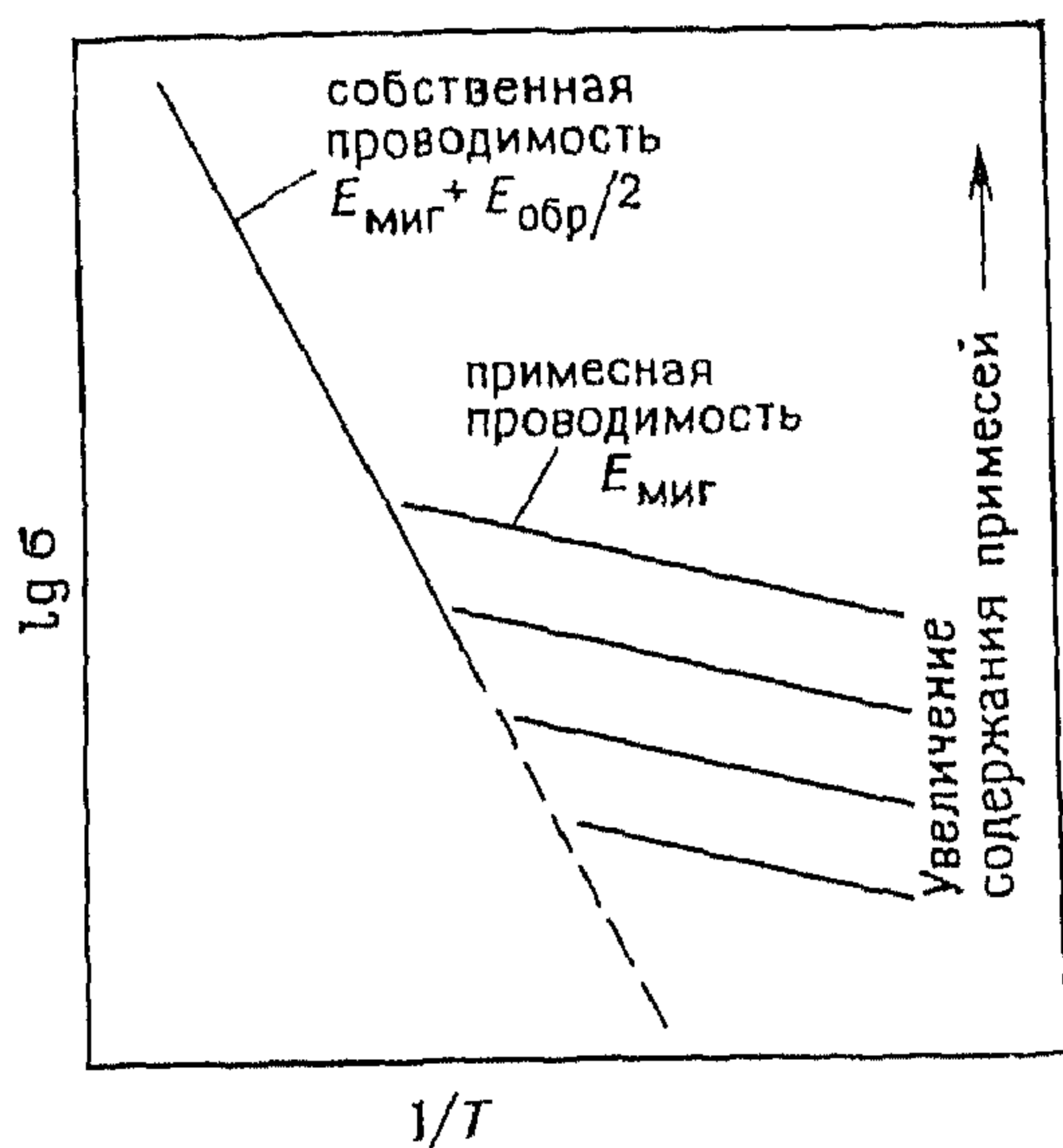


Рис. 13.2. Зависимость ионной проводимости $NaCl$ от температуры (схема). Параллельные линии в примесной области соответствуют различной концентрации легирующих примесей.

температурах ($\sim 25^\circ C$) концентрация вакансий термического происхождения настолько мала, что, несмотря на высокую чистоту кристалла, остается много меньше концентрации примесных вакансий. При более высокой температуре, значение которой определяется концентрацией примеси, происходит переход от примесной к собственной проводимости.

Температурная зависимость ионной проводимости обычно выражается уравнением Аррениуса

$$\sigma = A \exp(-E/RT) \quad (13.2)$$

где E — энергия активации, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура. Предекспоненциальный множитель

A включает несколько констант, в том числе частоту колебаний потенциально подвижных ионов. Графическая зависимость $\ln \sigma$ от T^{-1} должна выражаться прямой с углом наклона $-E/R$. В некоторых случаях при обработке температурных зависимостей электропроводности в предэкспоненциальный фактор вводят множитель $1/T$. При этом графическую зависимость принято представлять в координатах $\ln \sigma T - T^{-1}$. Наклон получающейся при этом прямой ($-E/R$) может несколько отличаться от наклона в аррениусовских координатах. Аррениусовская зависимость для $NaCl$ схематически изображена на рис. 13.2. В низкотемпературной примесной области число вакансий определяется концентрацией примеси и для каждого концентрационного уровня является величиной постоянной. На рис. 13.2 этому соответствует ряд параллельных прямых, каждая из которых отвечает проводимости кристаллов с различным содержанием легирующей добавки.

В примесной области зависимость σ от температуры определяется лишь температурной зависимостью подвижности катионов μ (см. уравнение 13.1), которая также подчиняется уравнению Аррениуса:

$$\mu = \mu_0 \exp(-E_{\text{миг}}/RT) \quad (13.3)$$

где $E_{\text{миг}}$ — энергия активации миграции катионных вакансий. Для того чтобы понять природу энергии активации миграции, рассмотрим возможные пути скачкообразного движения иона Na^+ из узла решетки в близлежащую катионную вакансию.

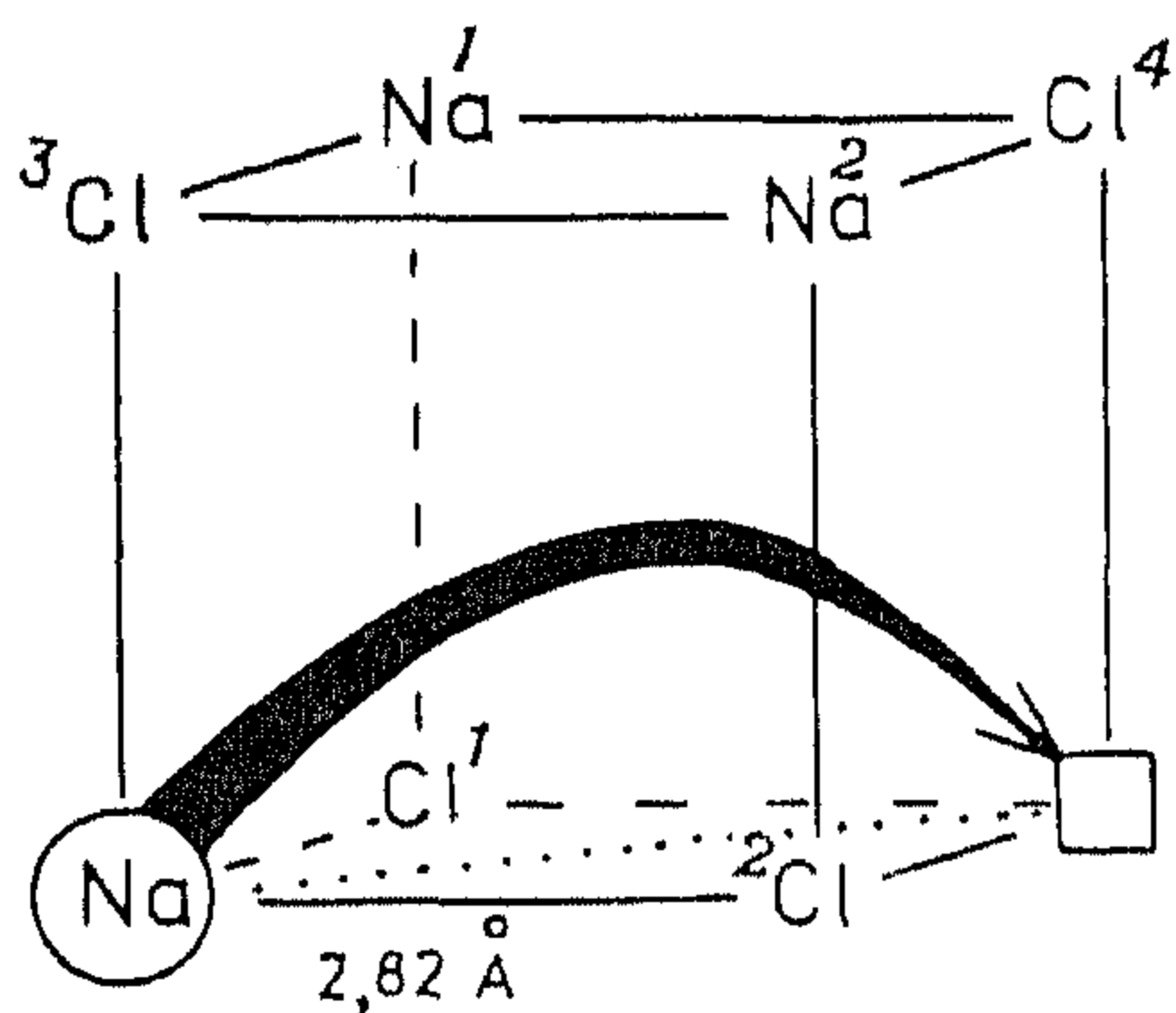


Рис. 13.3. Путь миграции иона Na^+ в NaCl .

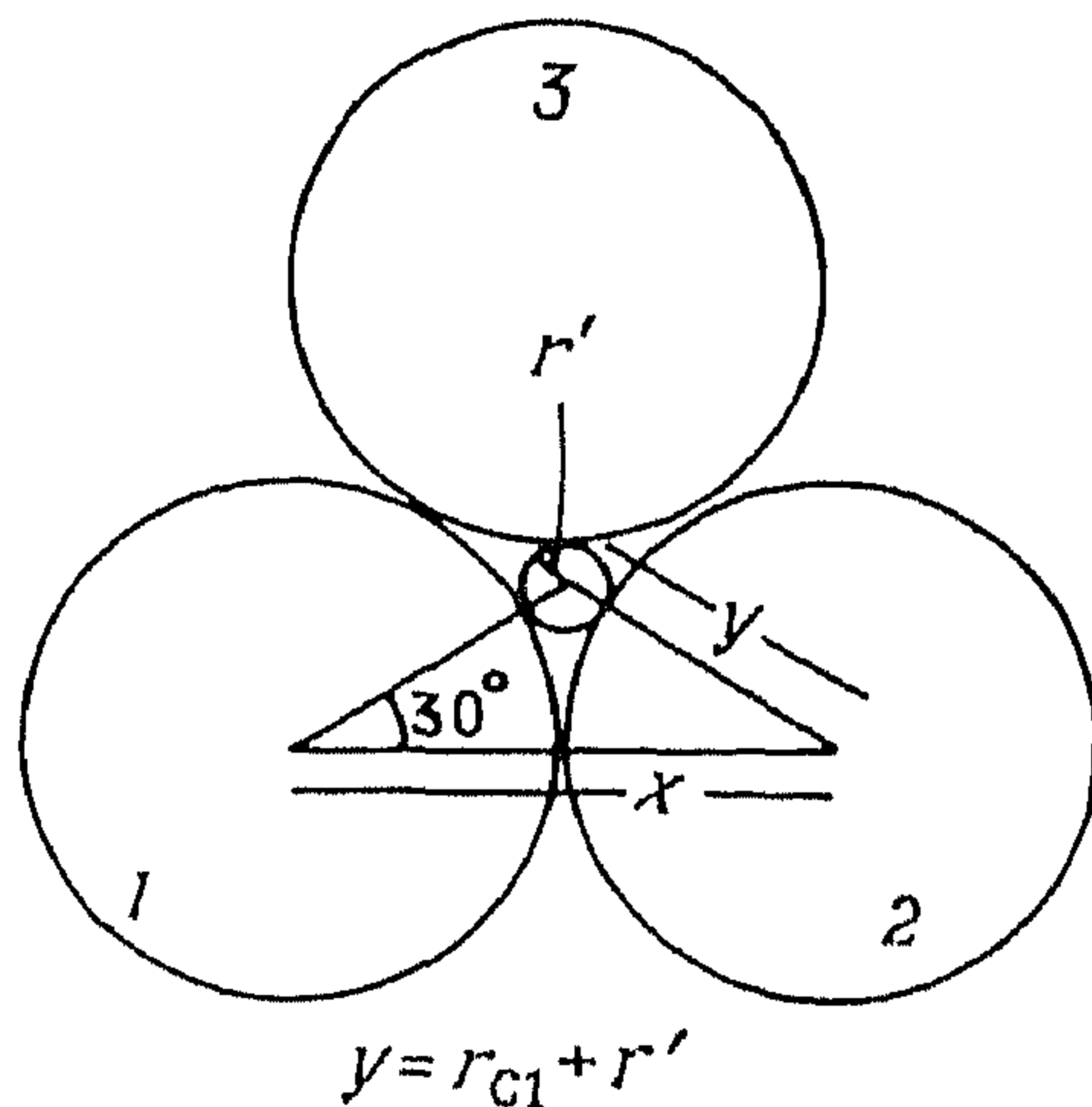


Рис. 13.4. Треугольное междуузлие, через которое должен проходить перемещающийся ион Na^+ в NaCl . r' — радиус вписанной окружности; окружности 1—3 изображают ионы Cl^- с радиусом $x/2$.

На рис. 13.3 изображен фрагмент структуры NaCl ($1/8$ элементарной ячейки) с одной незанятой вершиной. Один из трех ионов Na^+ , расположенных в других вершинах куба, может занять эту вакансию. Прямой перескок через грань куба («след» его показан пунктирной прямой) оказывается невозможным из-за ионов хлора 1 и 2, которые если и не касаются друг друга, то настолько близко расположены, что мешают иону Na^+ протиснуться между ними. В итоге ион Na^+ должен двигаться не по прямой, а через межузельную позицию в центре куба, равноудаленную от всех восьми вершин (эта траектория показана стрелкой). Четыре вершины заняты ионами Cl^- , образующими тетраэдр. Прежде чем передвигающийся ион Na^+ достигнет центрального междуузлия, он должен пройти через треугольное «окно», образованное ионами Cl^- (1, 2 и 3). Оценим размер этого «окна» для того, чтобы представить себе, насколько трудно проходит сквозь него ион Na^+ . Параметр a элемен-

тарной ячейки NaCl равен 5,64 Å. Длина связи Na—Cl составляет $a/2 = 2,82$ Å. Табулированные ионные радиусы (величина которых несколько меняется в зависимости от того, какая из шкал используется) натрия и хлора равны $\sim 0,95$ Å и $\sim 1,85$ Å. Длина связи Na—Cl, рассчитанная как сумма этих ионных радиусов, оказывается $\sim 2,80$ Å, что близко к экспериментально найденному значению.

В плотноупакованных структурах, таких, как NaCl, анионы или контактируют друг с другом, или находятся в непосредственной близости. Ионы хлора 1, 2 и 3 образуют фрагмент слоя с плотнейшей упаковкой, и расстояние Cl(1)—Cl(3), равное $[(a/2)^2 + (a/2)^2]^{1/2}$, составляет 3,99 Å. Это на $\sim 0,3$ Å больше, чем $2r_{\text{Cl}^-}$, и, следовательно, соседние ионы Cl⁻ в NaCl непосредственно не касаются друг друга.

«Радиус окна» r' внутри треугольника, образованного ионами хлора 1, 2 и 3, может быть рассчитан следующим образом (рис. 13.4):

$$\cos 30^\circ = \frac{x/2}{y} = \frac{1,995}{(r_{\text{Cl}^-} + r')}$$

$$(r_{\text{Cl}^-} + r') = \frac{1,995}{\cos 30^\circ} = 2,30 \text{ Å}$$

Если $r_{\text{Cl}^-} = 1,85$ Å то $r' = 0,45$ Å.

Подобным образом можно рассчитать радиус r'' межузельной позиции в центре куба. Длина объемной диагонали куба (рис. 13.3) равна $(2r_{\text{Cl}^-} + 2r'')$, т. е.

$$2(r_{\text{Cl}^-} + r'') = [(a/2)^2 + (a/2)^2 + (a/2)^2]^{1/2} = 4,88 \text{ Å}$$

откуда $r'' = 0,59$ Å.

Таким образом, очевидно, что миграция иона Na⁺ по решетке NaCl затруднена. Вначале ион Na⁺ должен протиснуться сквозь узкое треугольное отверстие с радиусом вписанной окружности 0,45 Å, после чего он попадает в маленькое тетраэдрическое междоузлие с радиусом вписанной сферы 0,59 Å. Время пребывания в этой позиции весьма невелико из-за находящихся на расстоянии 2,44 Å двух ионов Na⁺ (1 и 2) и четырех ионов Cl⁻. Покидая межузельную позицию, ион Na⁺ вновь протискивается через отверстие с $r' = 0,45$ Å, образованное Cl⁻-ионами 1, 2 и 4, и занимает вакантную октаэдрическую позицию. Вычисления, подобные сделанным выше, неизбежно страдают некоторой идеализацией, так как вблизи дефекта должны происходить искажение и релаксация структуры, приводящие к изменению значений расстояний по сравнению с расчетными. Тем не менее расчет показывает, что миграция иона Na⁺ затруднена и связана с преодолением значительного активацион-

ного барьера. В примесной области (рис. 13.2) проводимость зависит, таким образом, и от концентрации вакансий, и от их подвижности, что отражает уравнение (13.4), полученное комбинацией уравнений (13.1) и (13.3):

$$\sigma = n e \mu_0 \exp(-E_{\text{миг}}/RT) \quad (13.4)$$

При более высоких температурах в области собственной проводимости концентрация вакансий термического происхождения превышает концентрацию вакансий, обусловленную легирующими добавками. Теперь уже число вакансий n зависит от температуры и также подчиняется уравнению Аррениуса:

$$n = N \text{const} \exp(-E_{\text{обр}}/2RT) \quad (13.5)$$

Это уравнение тождественно уравнению (9.9), в котором $E_{\text{обр}}/2$ есть энергия активации образования одного моля катионных вакансий, т. е. половина энергии, требующейся для образования одного моля дефектов Шоттки. Подвижность вакансий по прежнему описывается уравнением (13.3), и, таким образом, в целом электропроводность в области собственной проводимости подчиняется уравнению

$$\begin{aligned} \sigma &= N \text{const} e \mu_0 \exp(-E_{\text{миг}}/RT) \exp(-E_{\text{обр}}/2RT) \\ \sigma &= A \exp - \frac{E_{\text{миг}} + E_{\text{обр}}/2}{RT} \end{aligned} \quad (13.6)$$

На рис. 13.2 схематически показана аррениусовская зависимость проводимости для кристаллов NaCl различной степени чистоты. Серия параллельных прямых в примесной области соответствует проводимости при различных концентрациях примеси, например Mn^{2+} , в то же время единственная линия в собственной области показывает независимость проводимости от содержания примесей. Последнее справедливо, если концентрация примеси очень мала ($< 1\%$ Mn^{2+}). При таком уровне примеси ионы Mn^{2+} не влияют в заметной степени на энергию активации миграции катионных вакансий. Наклон зависимости в собственной области больше, чем наклон в примесной области, и если удастся определить тот и другой, то это дает возможность рассчитать отдельно $E_{\text{миг}}$ и $E_{\text{обр}}$.

Надежные экспериментальные данные, полученные на монокристаллах NaCl (рис. 13.5), показывают, что схематическая зависимость проводимости от концентрации примеси, приведенная на рис. 13.2, в значительной степени идеализирована; в действительности картина несколько сложнее. Участки I и II на рис. 13.5 соответствуют областям собственной и примесной проводимости упрощенной схемы (рис. 13.2). Штриховые линии на рис. 13.5 появляются при экстраполяции отрезков I и II, вы-

полненной с целью обнаружения экспериментально наблюдающихся отклонений. Появление участка I' вблизи температуры плавления (802°C) приписывают двум различным причинам. Во-первых, анионные вакансии становятся все более подвижными и дают значительный вклад в σ . Во-вторых, с возрастанием концентрации вакансий при высоких температурах становятся заметными дальнoдействующие дебай-хюккелевские взаимодей-

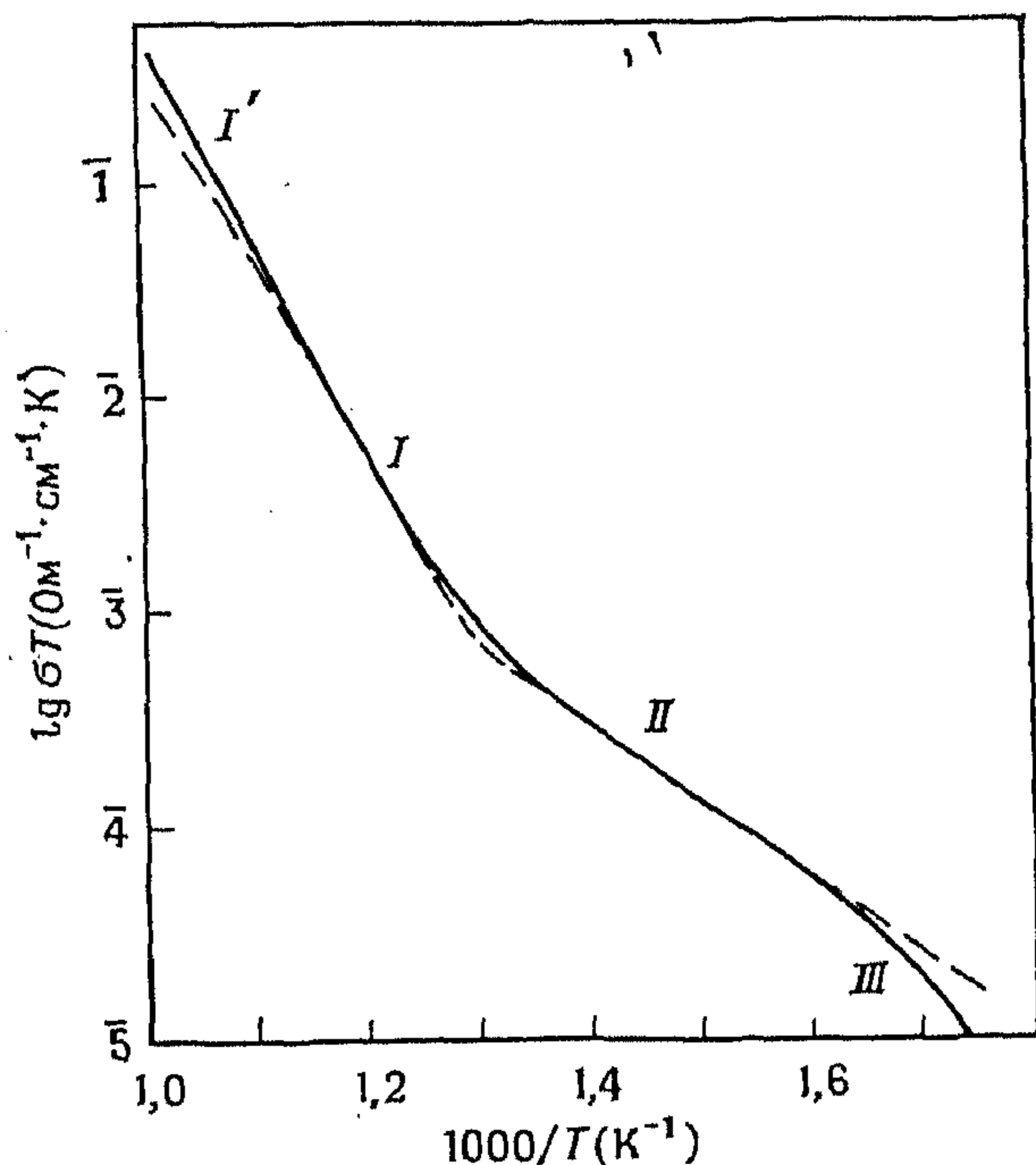


Рис. 13.5. Температурная зависимость ионной проводимости «чистого» NaCl [13].

действия между катионными и анионными вакансиями, подобные взаимодействия ионов в растворах. При этом возникает притяжение, которое частично компенсирует энергию образования вакансий. Таким образом, образование вакансий облегчается, их концентрация увеличивается, что приводит к увеличению проводимости. Хотя неясно, какое из этих объяснений следует принять для NaCl, вероятно, именно дебай-хюккелевский эффект — причина подобного высокотемпературного отклонения проводимости монокристаллов AgCl (см. обсуждение рис. 9.4).

На участке III (ниже 390°C для данного образца NaCl) электропроводность отклоняется вниз от идеальной зависимости в примесной области. Это связывают с образованием комплексов дефектов, таких, как пары «катионная вакансия — анионная вакансия» или «катионная вакансия — примесный (гетеровалянтный) катион». Комплексы дефектов возникают при взаимодействии простых дефектов, являющихся ближайшими соседями или соседями второго порядка. Взаимодействие ближайших соседей, имеющее место в данном случае, сильно отличается от упоминавшегося выше дебай-хюккелевского взаимодействия, которое, будучи дальнoдействующим, связано с необходимостью сохранения электронейтральности. Для того чтобы катионная вакансия, входящая в комплекс дефектов, получила возможность двигаться, ей должна быть сообщена дополнительная энергия, необходимая для диссоциации комплекса. В итоге энергия активации на участке III оказывается больше, чем $E_{\text{миг}}$ на участке II .

Несмотря на то что проводимость кристаллов NaCl множество раз исследовалась в различных лабораториях, в полученных величинах энергии активации миграции Na^+ $E_{\text{миг}}$ нет хорошего согласия: эти величины лежат в интервале 0,65—0,85 эВ (60—80 кДж/моль). В табл. 13.2 наряду с величинами $E_{\text{миг}}$ приведены значения энергий активации других процессов, связанных с ионной проводимостью в NaCl. Возможно, что наблюдающееся непостоянство величин $E_{\text{миг}}$ обусловлено неизбежным присутствием в кристалле других дефектов, в особенности дислокаций, и их влиянием на миграцию катионов. В области,

Таблица 13.2. Проводимость кристаллов NaCl

Процесс	Энергия активации, эВ
Миграция ионов Na^+ ($E_{\text{миг}}$)	0,65—0,85
Миграция ионов Cl^-	0,90—1,10
Образование пары Шоттки	2,18—2,38
Диссоциация вакансионной пары	$\sim 1,3$
Диссоциация пары катионная вакансия — ион Mn^{2+}	0,27—0,50

примыкающей к дислокации, кристаллическая решетка находится в напряженном и искаженном состоянии, благодаря чему миграция катионов вдоль «дислокационных трубок» может проходить легче, чем в совершенных областях кристалла. Если это так, то проводимость и энергия $E_{\text{миг}}$ должны зависеть от числа и распределения дислокаций, а следовательно, и от термической предыстории кристалла. Однако влияние дислокаций на электропроводность трудно подвергнуть экспериментальной проверке из-за невозможности точного определения плотности дислокаций и их контролируемого введения.

Легче всего проследить зависимость σ от концентрации примесей, так как этим параметром можно управлять, и электропроводность в примесной области именно от него зависит наиболее существенным образом. Термодинамически равновесная концентрация дефектов Шоттки в собственной области проводимости определяется законом действия масс [уравнение (9.3)]

$$K = \frac{[V_{\text{Na}^+}][V_{\text{Cl}^-}]}{[\text{Na}^+][\text{Cl}^-]} \quad (13.7)$$

где V_{Na} и V_{Cl} — вакансии в катионной и анионной подрешетках соответственно. Принимается, что константа равновесия K не

меняется от наличия малых количеств гетеровалентных примесей и что знаменатель — произведение концентраций занятых узлов решетки — имеет примерно постоянное значение и равен 1. Тогда

$$[V_{Na}][V_{Cl}] = \text{const} = x_0^2 \quad (13.8)$$

В собственной области $x_0 = [V_{Na}] = [V_{Cl}]$. В соответствии с уравнением (13.8) увеличение числа катионных вакансий в примесной области за счет введения гетеровалентных катионных примесей влечет за собой уменьшение концентрации анионных вакансий. Пусть x_a и x_c (причем $x_a \neq x_c$) — концентрации анионных и катионных вакансий в примесной области, а c — концентрация двухзарядных примесных катионов. Тогда

$$x_c = x_a + c \quad (13.9)$$

что следует из общего баланса зарядов, а также из того, что эффективный заряд катионов двухвалентной примеси и анионных вакансий равен $+1$, а катионной вакансии -1 . Решение квадратного уравнения, получаемого из системы уравнений (13.8) и (13.9), дает следующие выражения для x_c и x_a (положительные корни):

$$x_c = \frac{c}{2} \left[1 + \left(1 + \frac{4x_0^2}{c^2} \right)^{1/2} \right] \quad (13.10)$$

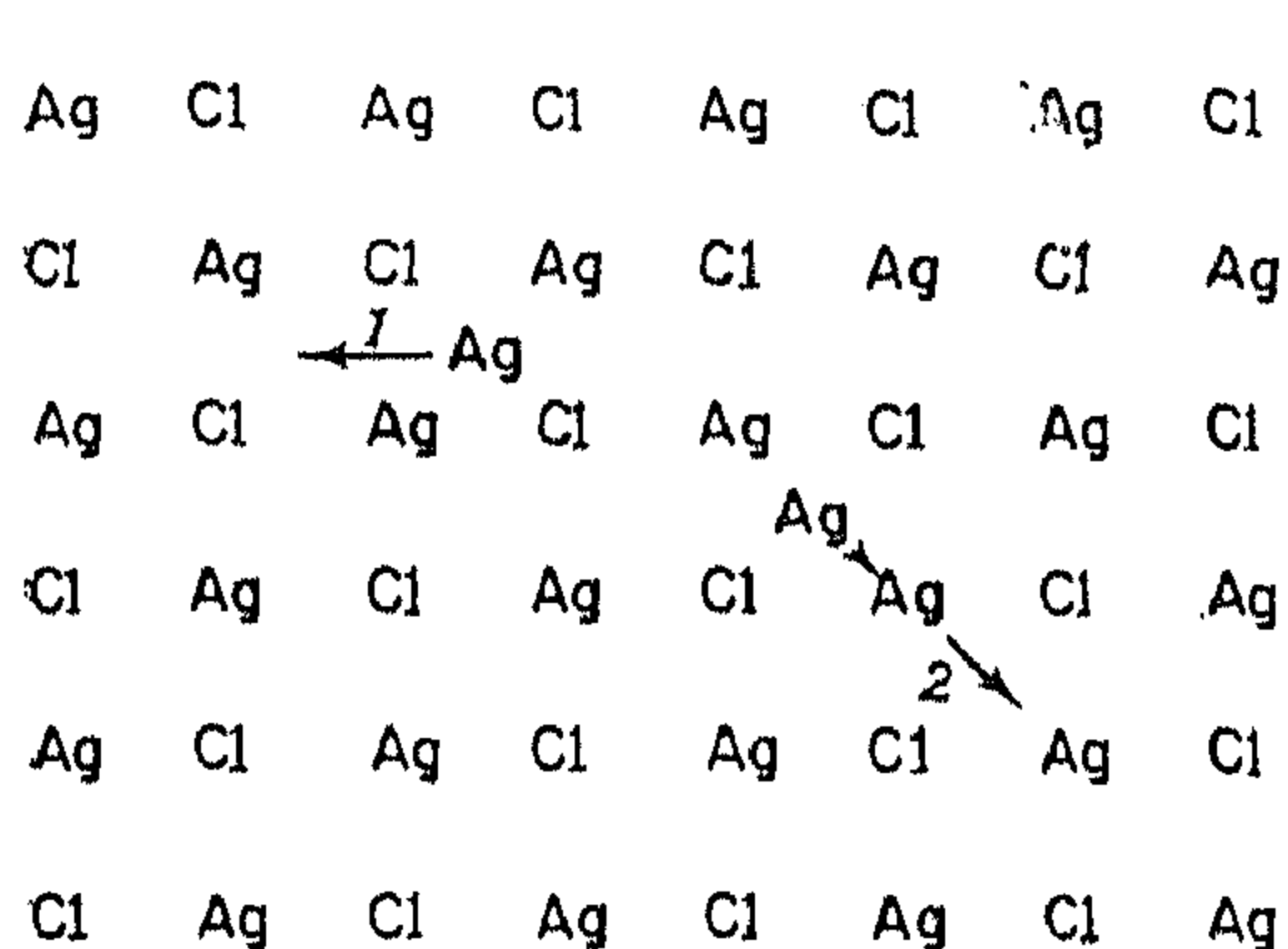
$$x_a = \frac{c}{2} \left[\left(1 + \frac{4x_0^2}{c^2} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (13.11)$$

Если $x_0 \ll c$, то $x_c \rightarrow c$ и $x_a \rightarrow 0$. Этот результат справедлив в примесной области и тождествен выводу из уравнения (13.8). Если $x_0 \gg c$, то $x_c = x_0 = x_a$ — это область собственной проводимости. Далеко не все примеси увеличивают электропроводность в примесной области. Примеси, имеющие тот же заряд, например K^+ или Bg^- в $NaCl$, обычно не влияют на σ , по крайней мере присутствуя в небольших концентрациях. Примеси, вызывающие уменьшение концентрации подвижных частиц, приводят к уменьшению σ . Так, если двухзарядные анионы могли бы быть растворены в $NaCl$, то при этом возросла бы концентрация менее подвижных анионных вакансий, что вызвало бы одновременное уменьшение концентрации более подвижных катионных вакансий. Этот эффект не характерен для $NaCl$, так как в этом веществе плохо растворяются двухзарядные анионы, однако для $AgCl$ это весьма существенно, что будет показано ниже.

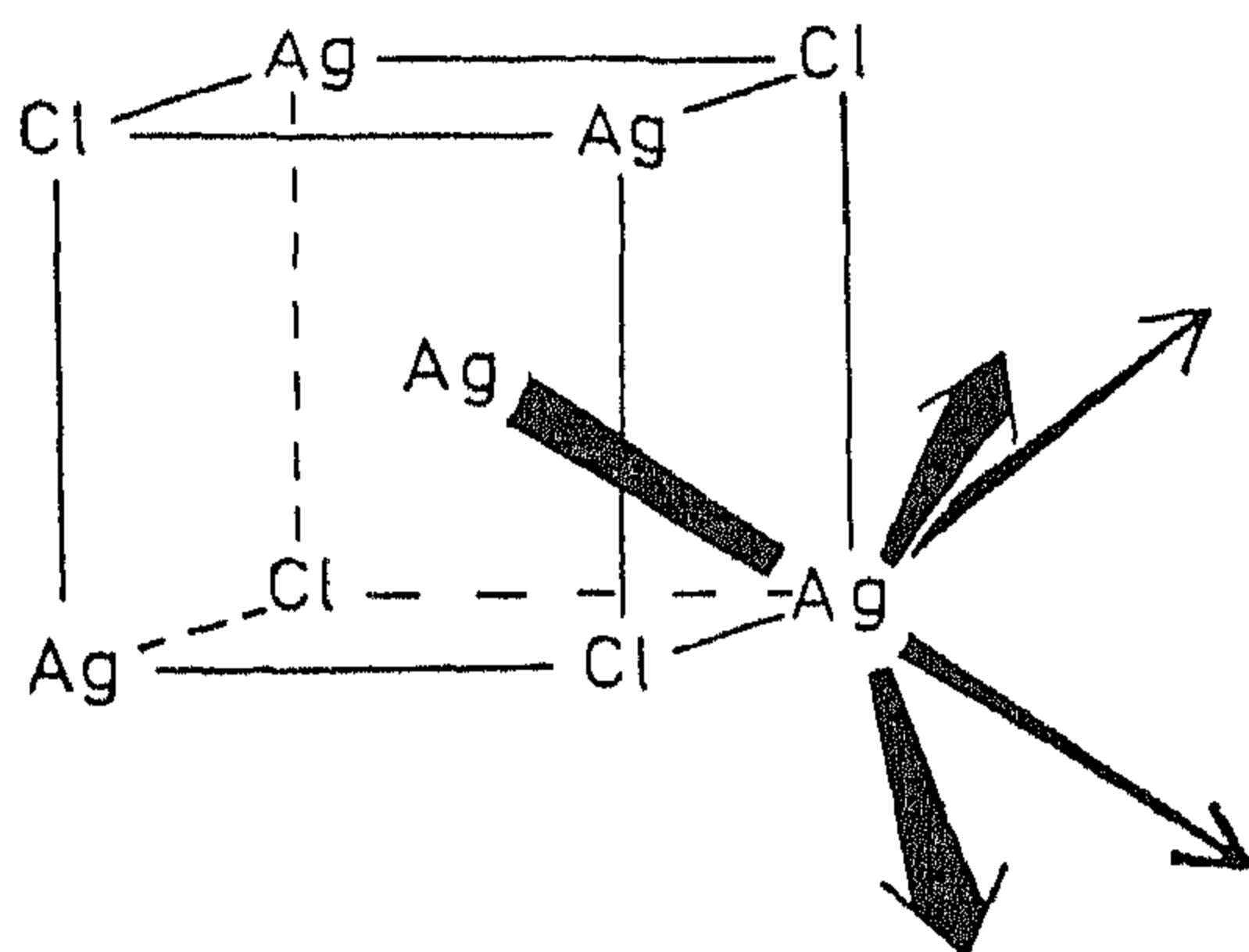
13.1.2. Хлорид серебра

Доминирующим типом дефектов в AgCl являются дефекты Френкеля, т. е. межузельные (внедренные) ионы Ag^+ , связанные с катионными вакансиями (гл. 9). Экспериментально показано, что межузельные ионы Ag^+ более подвижны, чем вакансии серебра. На рис. 13.6 схематически изображены два принципиально возможных механизма миграции этих ионов.

Прямая «межузельная» миграция (1) сводится к перескоку внедренного иона Ag^+ в соседнее пустое междоузлие. При кос-



а



б

Рис. 13.6. Миграция межузельного иона Ag^+ : а — путем прямого перескока из одного междоузлия в другое (1) и с вытеснением регулярного иона в междоузлие (2); б — возможные направления межузельной миграции иона Ag^+ в AgCl .

венной миграции (2) межузельный ион Ag^+ вытесняет один из четырех соседних ионов серебра в примыкающее междоузлие, а сам занимает освободившийся при этом нормальный узел решетки.

Вопрос о том, какой из этих механизмов работает в действительности, можно решить лишь на основе сопоставления надежных количественных данных по диффузии и электропроводности. В диффузионных измерениях кристалл легируют ионами радиоактивного серебра Ag^{+*} и изучают миграцию этой метки. В проводимость же вносят свой вклад не только радиоактивные, но и все остальные ионы Ag^+ . Взаимосвязь между коэффициентом самодиффузии D и проводимостью σ выражается уравнением Нернста — Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{fn(Ze)^2} \sigma \quad (13.12)$$

где Ze — заряд подвижных ионов, n — их концентрация. Величина корреляционного множителя f , называемого фактором Хейвена, зависит от механизма миграции и для двух механиз-

мов, показанных на рис. 13.6, а, различна. Если миграция ионов идет по второму механизму, то суммарное расстояние, на которое смещается заряд, больше, чем каждое из расстояний перескока индивидуальных ионов Ag^+ . В то же время при миграции по первому механизму длина перескока иона Ag^+ равна расстоянию смещения заряда. Поскольку диффузионные измерения свидетельствуют о перемещении ионов как таковых, а измерения проводимости — о суммарном перемещении заряда, то фактор Хейвена оказывается различным для этих двух механизмов. Экспериментально было доказано, что реально действующим механизмом переноса в AgCl является механизм «выталкивания» (косвенный механизм).

Положение межузельных ионов и их ближайшего окружения детально неизвестно, но есть основание полагать, что два иона Ag^+ располагаются в междоузлиях симметрично относительно вакантного октаэдрического узла. Такая гантелеподобная структура напоминает связанные междоузлия, обнаруженные в структурах металлов (рис. 9.8 и 9.9). Образование и распад связанных междоузлий совместимы с наблюдающейся миграцией по механизму выталкивания.

Различия между вакансионным механизмом передвижения ионов в NaCl и механизмом, действующим в AgCl , видны при сравнении рис. 13.3 и 13.6, б. Оба соединения имеют кристаллическую структуру типа каменной соли. При вакансионном механизме ион Na^+ движется от одной вершины куба к другой через межузельную позицию в центре куба, которую он занимает лишь на короткое время (рис. 13.3). При межузельном механизме ион Ag^+ передвигается от одного междоузлия в центре куба к другому междоузлию в центре соседнего куба, выбивая ион серебра, расположенный в одной из вершин (рис. 13.6, б).

Влияние гетеровалентной катионной примеси на примесную проводимость AgCl отличается от того, которое наблюдается в NaCl . Присутствие, скажем, Cd^{2+} увеличивает, как и в NaCl , число катионных вакансий, но так как произведение концентраций катионных вакансий и межузельных ионов Ag^+ постоянно при малом уровне примеси [уравнение (9.11)], то концентрация межузельных ионов Ag^+ должна уменьшаться с ростом концентрации Cd^{2+} . Добавка Cd^{2+} , таким образом, приводит к уменьшению концентрации наиболее подвижных частиц. Аррениусовская зависимость для этого случая схематически показана на рис. 13.7. Примесная область при низких температурах здесь также наблюдается, но ей соответствует понижение σ .

В собственной области проводимость, естественно, не зависит от концентрации Cd^{2+} , а в примесной эта зависимость проходит через минимум, что показано на рис. 13.7, б для двух

температур. На участке *I* преобладает межузельный механизм проводимости и σ понижается с ростом $[\text{Cd}^{2+}]$ вследствие уменьшения $[\text{Ag}_i^+]$. На участке *II* доминирует вакансионная проводимость, и σ возрастает, так как увеличение $[\text{Cd}^{2+}]$ вызывает увеличение $[V_{\text{Ag}}]$. В точке минимума вклад в проводимость более многочисленных, но менее подвижных вакансий равен вкладу более подвижных, но имеющих в меньшем количестве межузельных ионов Ag^+ . Соответствующие этому случаю уравнения, выражающие зависимость σ от концентрации

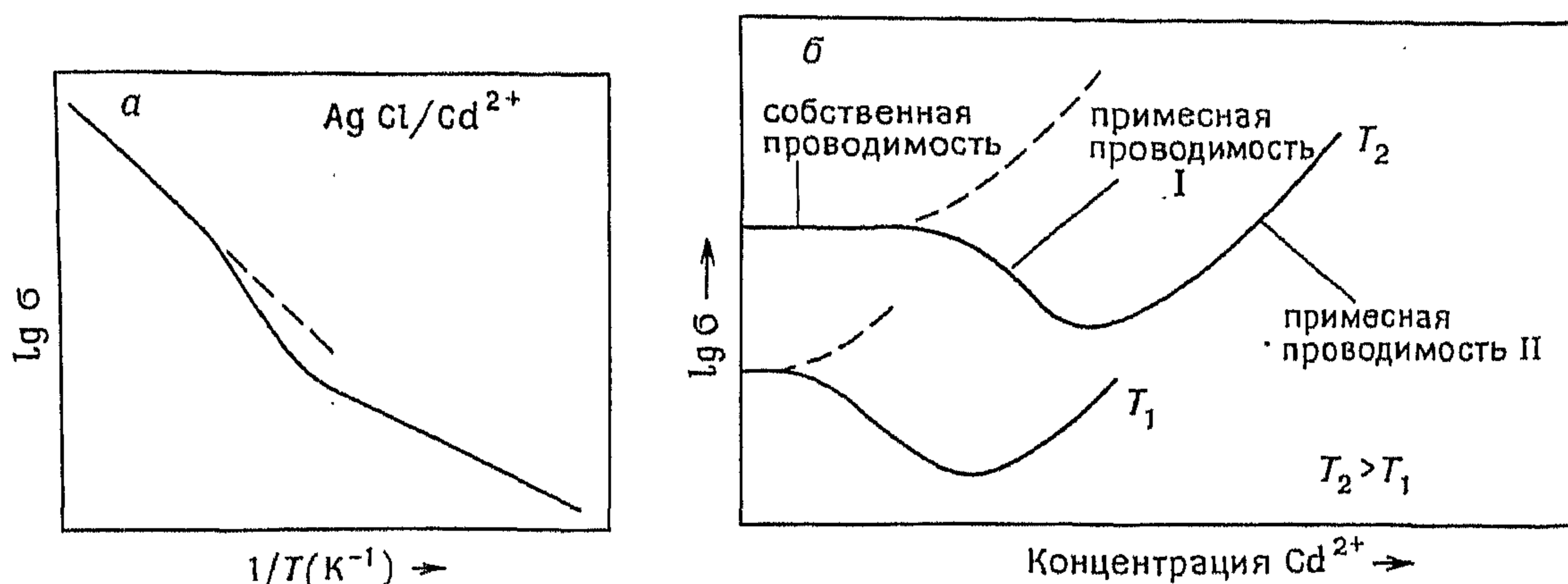


Рис. 13.7. Схематическая температурная зависимость проводимости AgCl , легированного CdCl_2 (а), и влияние концентрации Cd^{2+} на проводимость AgCl при постоянной температуре (б). Штриховые линии показывают влияние двухзарядных анионных примесей.

примесей s , выводятся следующим образом. Для сохранения баланса зарядов необходимо, чтобы

$$x_c = s + x_i \quad (13.13)$$

где x_c — концентрация межузельных ионов Ag^+ . Проводимость в примесной области описывается выражением

$$\begin{aligned} \sigma &= e(x_c \mu_c + x_i \mu_i) = \\ &= e \mu_c \frac{c}{2} \left[1 + \left(1 + \frac{4x_0^2}{c^2} \right)^{1/2} \right] + e \mu_i \frac{c}{2} \left[\left(1 + \frac{4x_0^2}{c^2} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (13.14) \end{aligned}$$

Прецизионные измерения показывают, что в действительности проводимость AgCl отклоняется от идеализированного поведения, представленного на рис. 13.7. При высоких температурах возрастает роль дальних дебай-хюккелевских взаимодействий, что приводит к увеличению наклона температурной зависимости σ в собственной области. При низких температурах образование комплексов типа «примесь — катионная вакансия» приводит к отклонению вниз от идеальной примесной зависи-

мости. Ниже приведены значения энергии активации некоторых процессов в кристалле AgCl с участием дефектов:

	E , эВ
Образование дефекта Френкеля	1,24
Миграция катионной вакансии	$0,27 \div 0,34$
Миграция межузельных ионов Ag^+	$0,05 \div 0,16$

13.1.3. Фториды щелочноземельных металлов

В этой группе соединений доминирующими дефектами являются, очевидно, анионные дефекты Френкеля — межузельные ионы F^- , занимающие центр куба, в вершинах которого находятся восемь других ионов F^- (рис. 7.18). Измерения проводимости свидетельствуют о том, что анионные вакансии более подвижны, чем межузельные ионы фтора. Это противоположно картине, наблюдающейся в AgCl , где межузельные ионы Ag^+ подвижнее катионных вакансий. В некоторых материалах со структурой флюорита, например у PbF_2 , проводимость при высоких температурах становится весьма большой (разд. 13.2.3).

13.1.4. Простые стехиометрические оксиды

Изучение проводимости таких оксидов, как MgO , представляет собой трудную задачу, так как из-за высокой температуры их плавления ($\sim 2500^\circ\text{C}$) трудно вырастить чистые монокристаллы, которые не захватили бы примесей при этих температурах. Другая причина, усложняющая исследования, состоит в том, что в этих оксидах энергия образования и энергия миграции дефектов в несколько раз больше, чем в NaCl . В итоге их проводимость чрезвычайно низка даже при высоких температурах и часто определяется в основном наличием примесей.

Между энергиями образования дефектов Шоттки (в галогенидах щелочных металлов), а также вакансий (в металлах) и температурами плавления этих веществ существует линейная корреляция, как это показано на рис. 13.8 для галогенидов лития. Такая корреляция вполне объяснима, поскольку температура плавления характеризует энергию, необходимую для полного разрушения кристаллической решетки, и, следовательно, зависит от энергии последней. В то же время энергию образования дефекта Шоттки или вакансии можно приравнять энергии, необходимой для разрушения чрезвычайно малой области кристалла и удаления атома или пары противоположно заряженных ионов из структуры. Таким образом, и в результате плавления, и при образовании дефектов разрушаются связи. К сходству между этими двумя процессами можно добавить, что некоторые

теории плавления основаны на образовании значительной концентрации точечных дефектов при приближении к температуре плавления. Была выявлена столь же оправданная корреляция между температурой плавления и энергией миграции дефектов, например катионных вакансий. Справедливость такой корреляции для оксидов позволяет оценить энергии образования и миграции дефектов. По этой оценке энергия образования дефектов

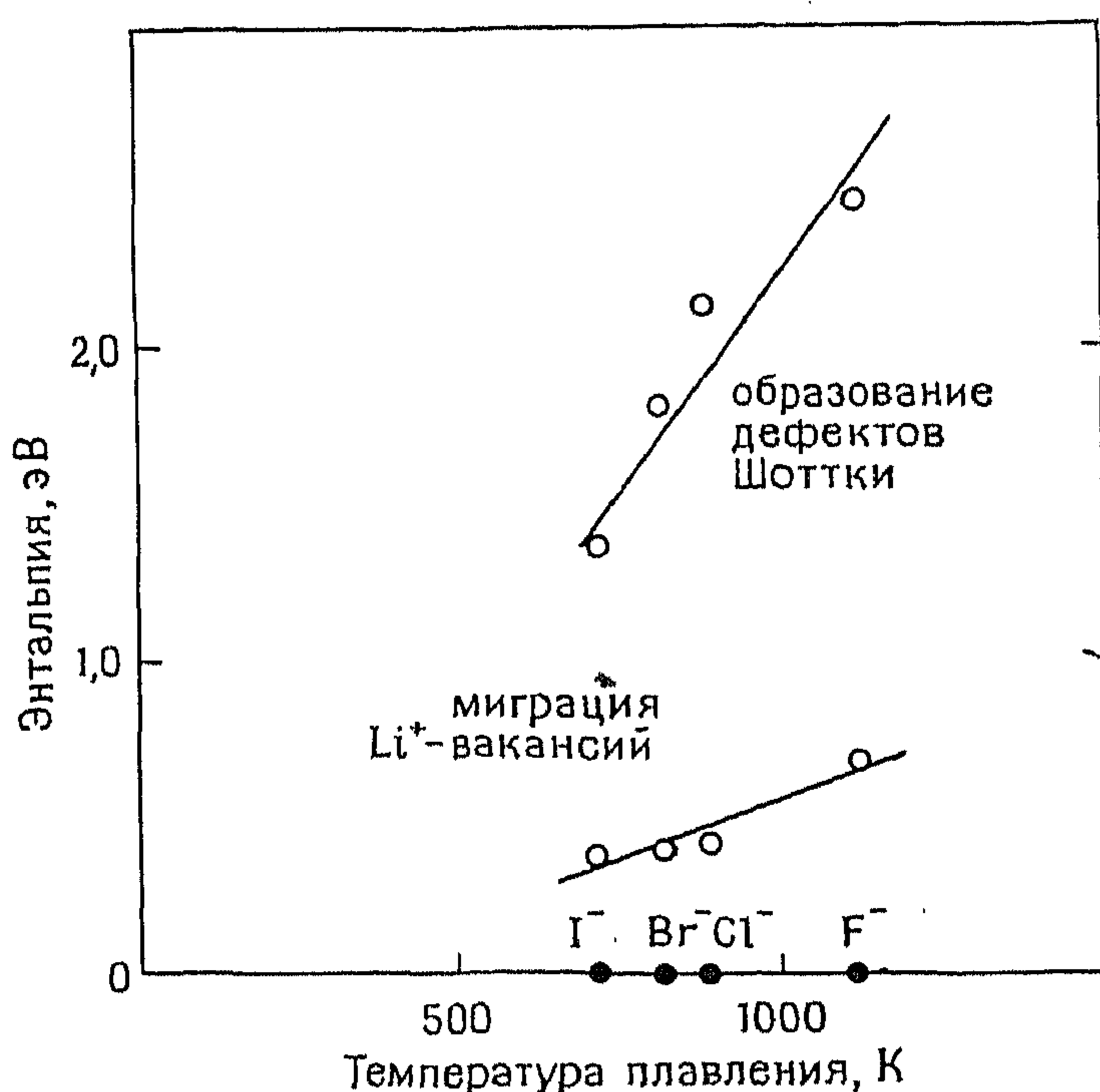


Рис. 13.8. Корреляция энтальпий образования дефектов Шоттки и энтальпий миграции катионных вакансий с температурами плавления галогенидов лития [1].

Шоттки в MgO составляет 6,5 эВ, а энергия миграции катионных вакансий 2,5 эВ. Экспериментальное изучение самодиффузии Mg^{2+} в MgO привело к значению энергии активации, равному 3,4 эВ. Сопоставление этого результата с оценочными величинами свидетельствует о том, что проводимость относится скорее всего к примесной области. Доказано также, что на проводимость оксидов сильно влияют дислокации и что кислородные вакансии передвигаются предпочтительно вдоль дислокационных трубок.

13.2. Твердые электролиты (ионные проводники, суперионные проводники)

Большинство кристаллических материалов, подобно NaCl или MgO , имеют низкую ионную проводимость, так как их атомы или ионы, несмотря на тепловые колебания, обычно не мо-

гут покинуть занимаемые узлы решетки. Исключение составляют немногие твердые электролиты, в которых один из структурных компонентов (катион или анион) не привязан к строго определенным узлам решетки и может в значительной степени свободно передвигаться по кристаллу. Твердые электролиты, таким образом, представляют собой вещества, промежуточные по структуре и свойствам между нормальными кристаллическими твердыми телами с регулярной трехмерной структурой, построенной из неподвижных (в обычном смысле) атомов или

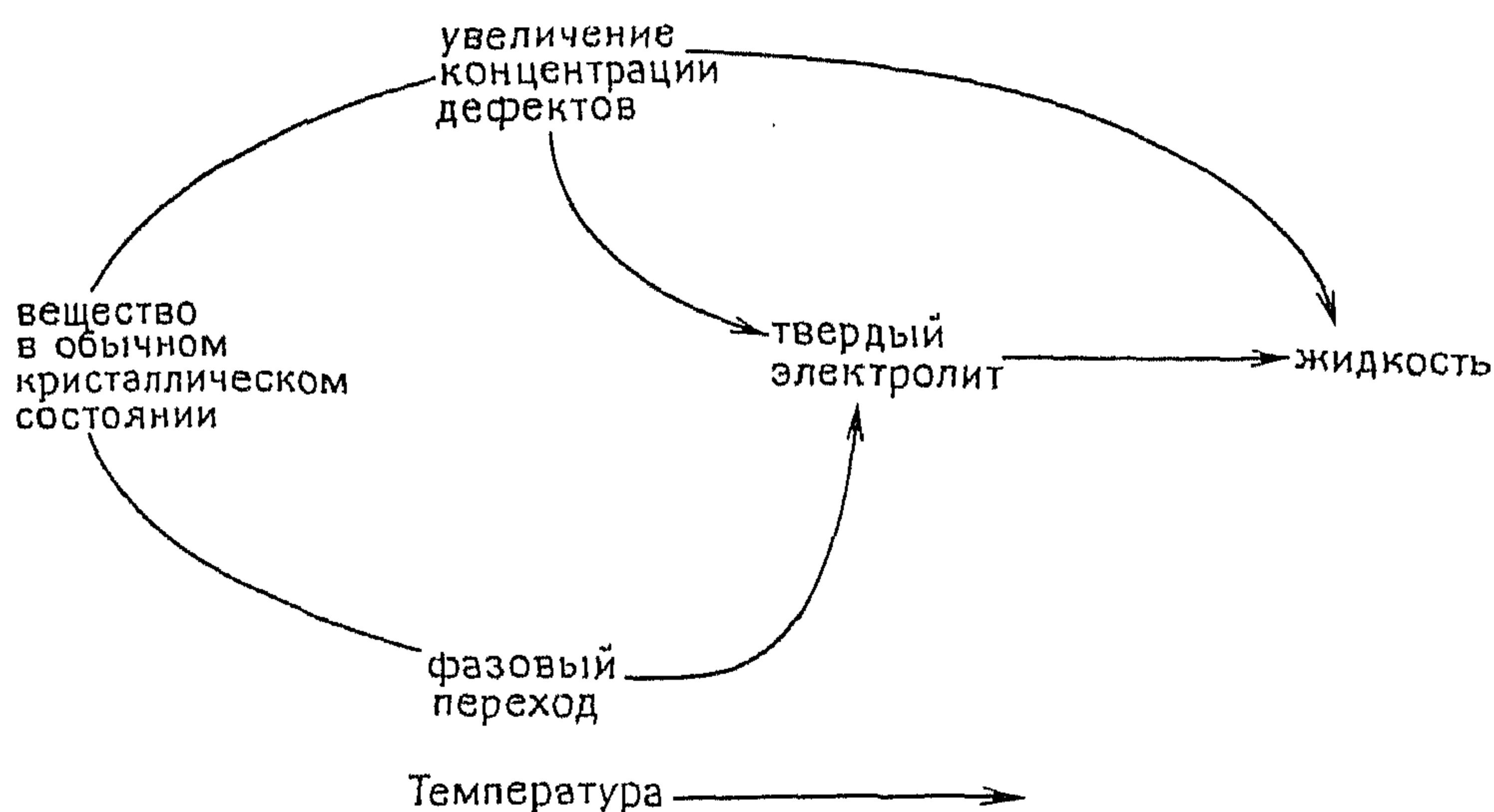


Рис. 13.9. Положение твердых электролитов относительно обычных кристаллических веществ и жидкостей.

ионов, с одной стороны, и жидкими электролитами, не имеющими регулярной структуры, но обладающими подвижными ионами, с другой стороны. Нередко твердые электролиты устойчивы только при повышенных температурах. При более низких температурах они могут претерпевать фазовый переход с образованием полиморфных модификаций, обладающих низкой ионной проводимостью и более обычной кристаллической структурой (рис. 13.9). Например, Li_2SO_4 и AgI — плохие проводники при 25°C , но при 572°C (Li_2SO_4) и 146°C (AgI) они переходят в другие полиморфные модификации — $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$ и $\alpha\text{-AgI}$, в которых ионы Li^+ и Ag^+ весьма подвижны ($\sigma \sim 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Проводимость этих электролитов скачкообразно увеличивается при достижении температуры фазового перехода.

Проводимость твердых электролитов может возрастать также в результате постепенного увеличения концентрации дефектов при повышении температуры. Например, в ZrO_2 концентрация анионных вакансий выше $\sim 600^\circ\text{C}$ настолько велика, что диоксид циркония является хорошим высокотемпературным ки-

кислород-ионным проводником*. Границу между обычными ионными кристаллами и твердыми электролитами зачастую трудно провести, особенно для таких материалов, как ZrO_2 , свойства и поведение которых меняются постепенно с ростом температуры.

Как теоретические, так и экспериментальные исследования очень многих веществ говорят о том, что максимальная ионная проводимость, которая может быть получена в твердофазных материалах, составляет $0,1\text{--}10\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$; эти величины соответствуют такому состоянию, когда большая часть ионов одновременно находится в движении. По мнению ряда авторов, именно к таким материалам следует относить термины «суперионные проводники» и «быстрые ионные проводники». Эта терминология получила широкое распространение, однако, строго говоря, она не совсем правильна. Подвижные ионы не обладают какими-либо «супер»-свойствами или суперподвижностью. Высокая проводимость этих веществ связана скорее с большой концентрацией подвижных частиц.

Классификация твердых электролитов как веществ, промежуточных между обычными ионными твердыми телами и ионными жидкостями (рис. 13.9), подтверждается сопоставлением энтропий полиморфных переходов с энтропиями плавления. В обычных ионных кристаллах разупорядочение как катионной, так и анионной подрешеток происходит при плавлении, и для веществ, составленных из однозарядных ионов, таких, как $NaCl$, типична энтропия плавления $24\text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$. Переход $\beta\rightarrow\alpha$ в AgI при 146°C можно рассматривать как квазиплавление подрешетки ионов серебра; энтропия перехода составляет $14,5\text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$. При плавлении AgI разупорядочению подвергаются лишь ионы I^- , вследствие этого энтропия плавления оказывается существенно меньше, чем для обычных ионных кристаллов; она составляет $11,3\text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$. Сумма энтропий полиморфного перехода и плавления AgI близка к энтропии плавления $NaCl$. Подобные соотношения наблюдаются и во фторидах некоторых двухвалентных металлов, например в PbF_2 . Энтропия плавления этого соединения составляет лишь $16,4\text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$, тогда как у MgF_2 — типичного ионного соединения с низкой проводимостью — она равна $\sim 35\text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$. По-видимому, при нагревании PbF_2 первоначально происходит разупорядочение ионов F^- (при $T > 500^\circ\text{C}$), а приведенное зна-

* Строго говоря, в качестве кислород-ионного проводника выступает не чистый, а легированный диоксид циркония, в котором концентрация анионных вакансий определяется уровнем легирования — содержанием гетероэlementной примеси: CaO , Y_2O_3 , Sc_2O_3 и т. д. (см. книгу Чеботина В. Н. и Перфильева М. В. в дополнительной литературе). — *Прим. ред.*

чение энтропии плавления соответствует разупорядочению только ионов свинца.

Удельная электропроводность различных твердых электролитов приведена на рис. 13.10 в форме аррениусовской зависимости. Ниже обсуждаются некоторые наиболее важные твердые электролиты; применению твердых электролитов посвящен разд. 13.5.

13.2.1. β -Глинозем

13.2.1.1. Структура. Термин « β -глинозем» объединяет семейство соединений с общей формулой $M_2O \cdot nX_2O_3$, где n может принимать переменные значения в интервале от 5 до 11, M — символ однозарядных катионов, таких, как щелочные металлы, Cu^+ , Ag^+ , Ga^+ , Tl^+ , In^+ , NH_4^+ , H_3O^+ , а X — трехзарядные катионы Al^{3+} , Ga^{3+} или Fe^{3+} . Наиболее важным членом этого семейства

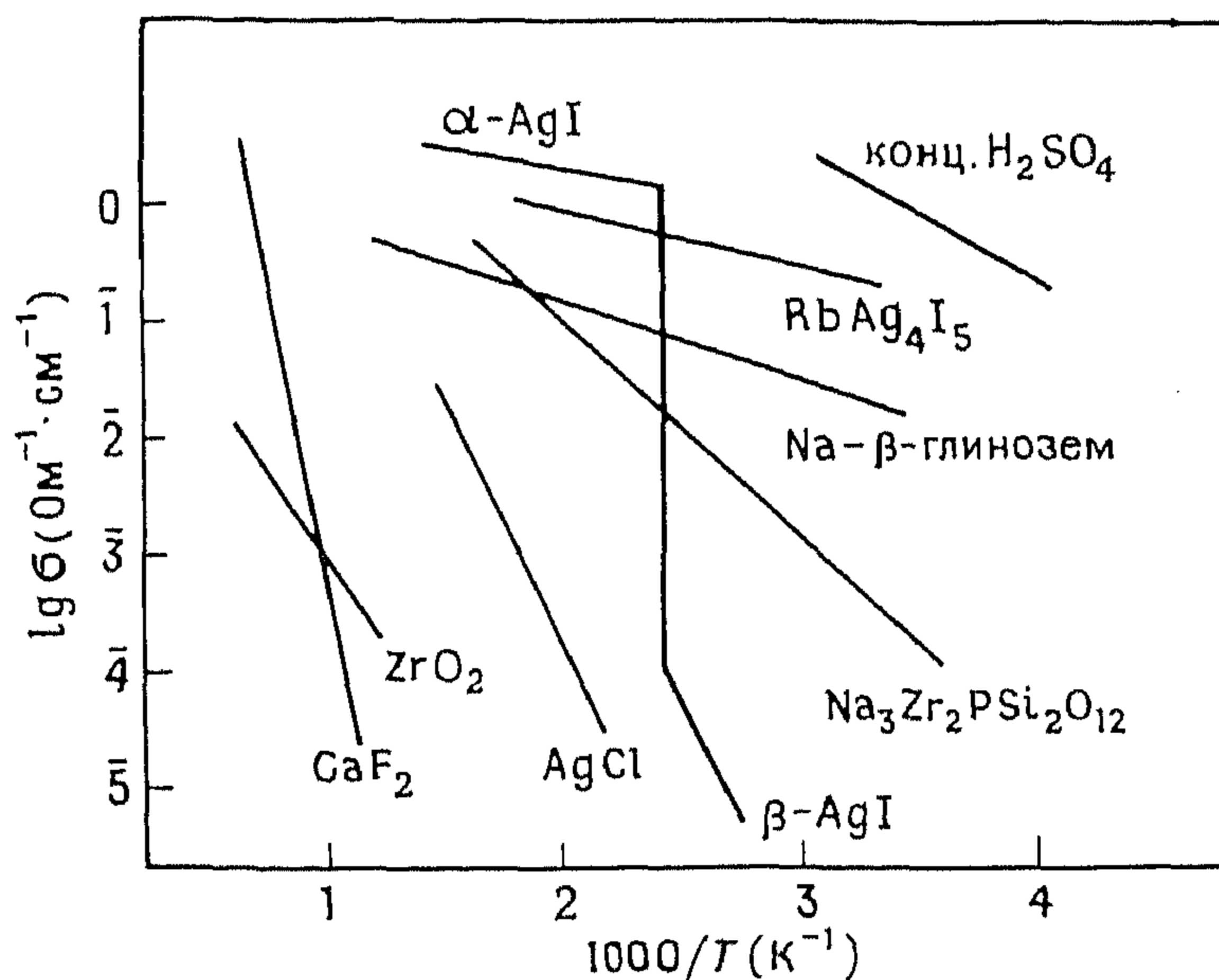


Рис. 13.10. Ионная проводимость некоторых твердых электролитов. Для сравнения показана также проводимость концентрированной серной кислоты. Поиски новых твердых электролитов направлены на получение материалов с высокой проводимостью при низкой температуре (т. е. располагающихся в правом верхнем углу рисунка).

является натриевый β -глинозем ($M=Na^+$, $X=Al^{3+}$), который был уже давно известен как побочный продукт при производстве стекла. Он образуется в футеровке стекловаренных печей при взаимодействии оксида натрия, содержащегося в расплаве, с оксидом алюминия, входящим в состав огнеупорных кирпичей. Название « β -глинозем», укоренившееся за этими соединениями, ошибочно, так как связано с тем, что вначале их принимали за одну из полиморфных форм оксида алюминия (глино-

зема). Теперь хорошо известно, что оксид натрия (или других металлов) необходим для стабилизации структуры этих соединений.

Интерес к β -глинозему как твердому электролиту возник после пионерской работы сотрудников компании «Форд», которые в 1966 г. нашли, что ионы Na^+ в нем чрезвычайно подвиж-

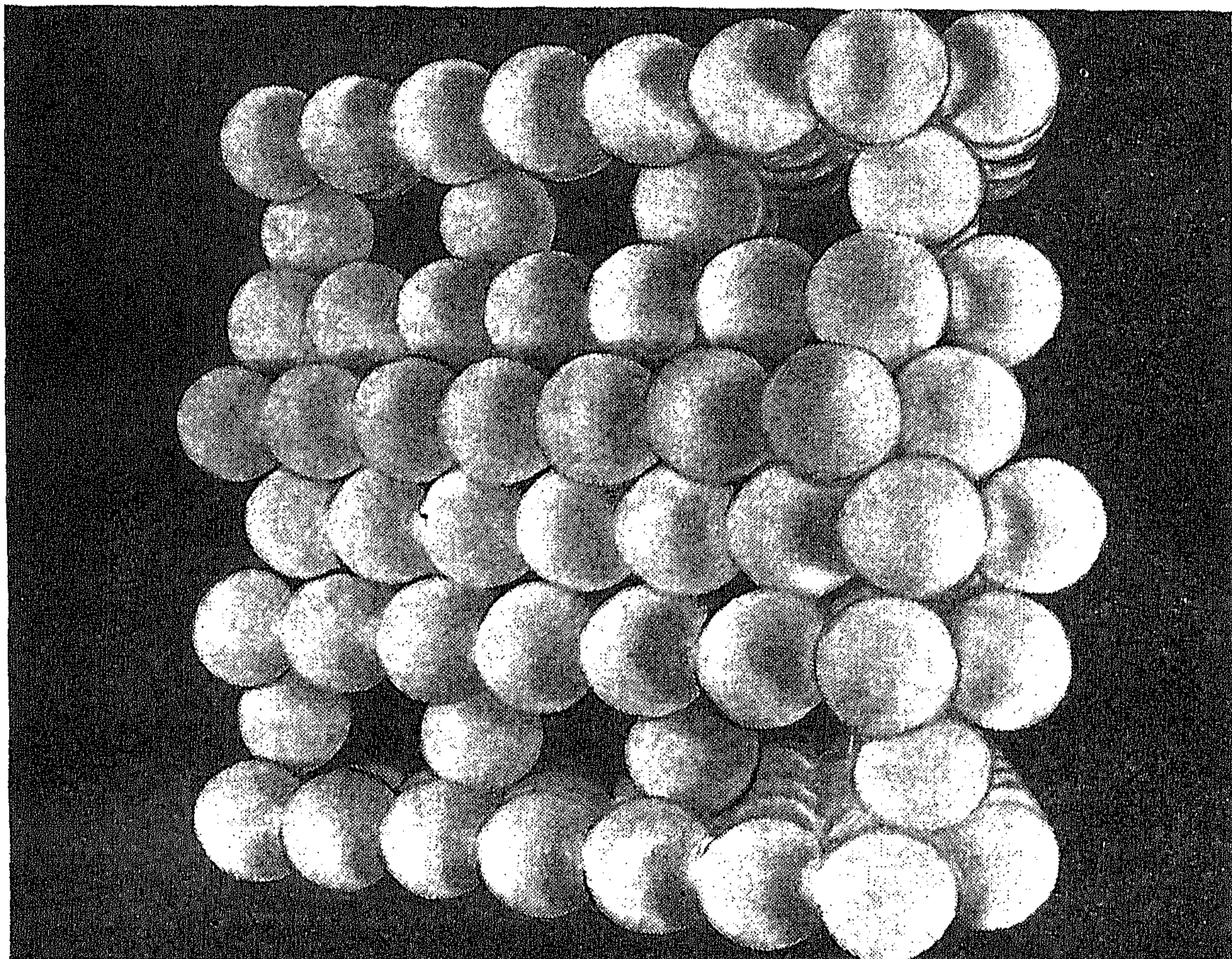


Рис. 13.11. Кислородные слои в β -глиноземе.

ны при комнатной и более высоких температурах. Этими же исследователями было найдено, что ионы Na^+ могут быть обменены на другие катионы, которые также проявляют высокую подвижность в структуре β -глинозема. Возможность разработки новых аккумулирующих систем с высокой плотностью энергии, призванных сыграть важную роль в современной энергетике, послужила главным стимулом дальнейшего развития исследований этих твердых электролитов.

Высокая подвижность однозарядных ионов в β -глиноземе является следствием его необычной кристаллической структуры (рис. 13.11), которая построена из плотноупакованных кислородных слоев, но в каждом пятом слое отсутствует $3/4$ ионов

кислорода, необходимых для плотной упаковки. Ионы Na^+ располагаются в этих кислород-дефицитных слоях и имеют возможность легко перемещаться, так как, во-первых, мест, доступных для ионов Na^+ , больше, чем самих ионов, и, во-вторых, ионный радиус Na^+ меньше радиуса кислорода. β -Глинозем существует в двух структурных модификациях, известных как β - и β'' -глиноземы и отличающихся последовательностью чередования слоев (рис. 13.12). β'' -Форма образуется при большем

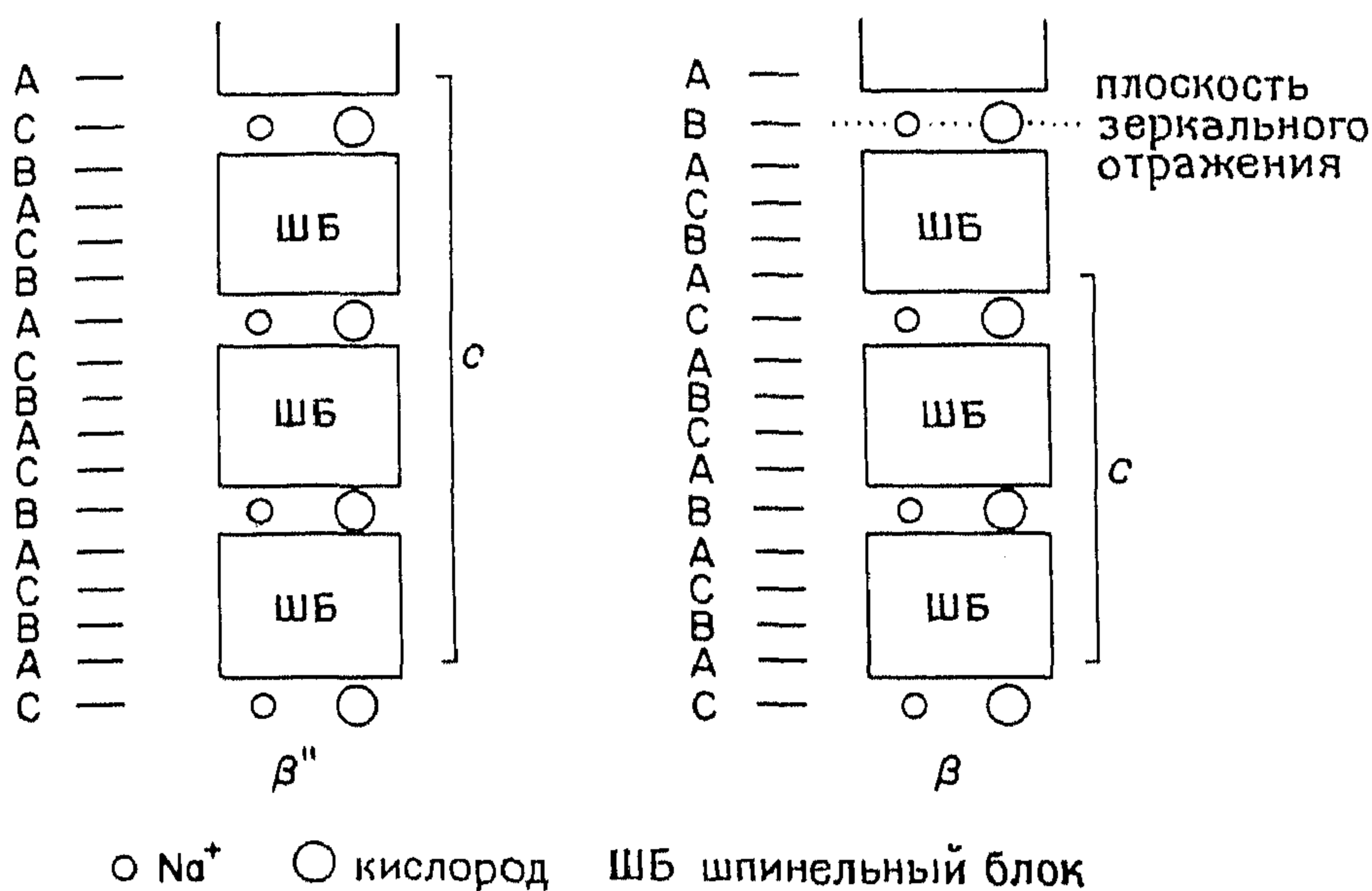


Рис. 13.12. Последовательности упаковки кислородных слоев в структурах β - и β'' -глиноземов.

содержании щелочного оксида в кристаллах ($n \approx 5 \div 7$), тогда как для β -формы n составляет $8 \div 11$. Обе структуры тесно связаны со структурой шпинели MgAl_2O_4 : они построены из шпинельных блоков, имеющих «в толщину» четыре кислородных слоя с плотнейшей упаковкой, чередующиеся в последовательности ABCA, характерной для кубических структур. Ионы Al^{3+} занимают некоторые из тетраэдрических и октаэдрических позиций, образующихся между двумя примыкающими кислородными слоями с плотнейшей упаковкой. Соседние шпинельные блоки разделены слоями с дефицитом кислорода — плоскостями проводимости, в которых локализованы ионы Na^+ . Гексагональные элементарные ячейки характеризуются параметрами $a = 5,60 \text{ \AA}$ и $c = 22,5 \text{ \AA}$ (β), $33,8 \text{ \AA}$ (β''). В направлении оси c , перпендикулярной кислородным слоям, элементарная ячейка $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ содержит два шпинельных блока, а ячейка $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ — три блока. Общая последовательность чередования кислородных слоев, включающая и шпинельные блоки, и плоскости проводимости, в β'' -фазе соответствует кубическому моти-

ву АВС, тогда как в $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается более сложный мотив из десяти слоев (рис. 13.12).

Структуру шпинельных блоков надо рассматривать как дефектную по сравнению с идеальной структурой шпинели. Так, шпинель содержит ионы Mg^{2+} и Al^{3+} в отношении 1:2, тогда как шпинельные блоки β - и β'' -глинозема содержат только Al^{3+} , не считая малых количеств легирующих ионов, таких, как обычно добавляемые Li^+ и Mg^{2+} . Вследствие этого и для поддержания баланса зарядов в шпинельных блоках должны образовываться вакансии ионов Al^{3+} .

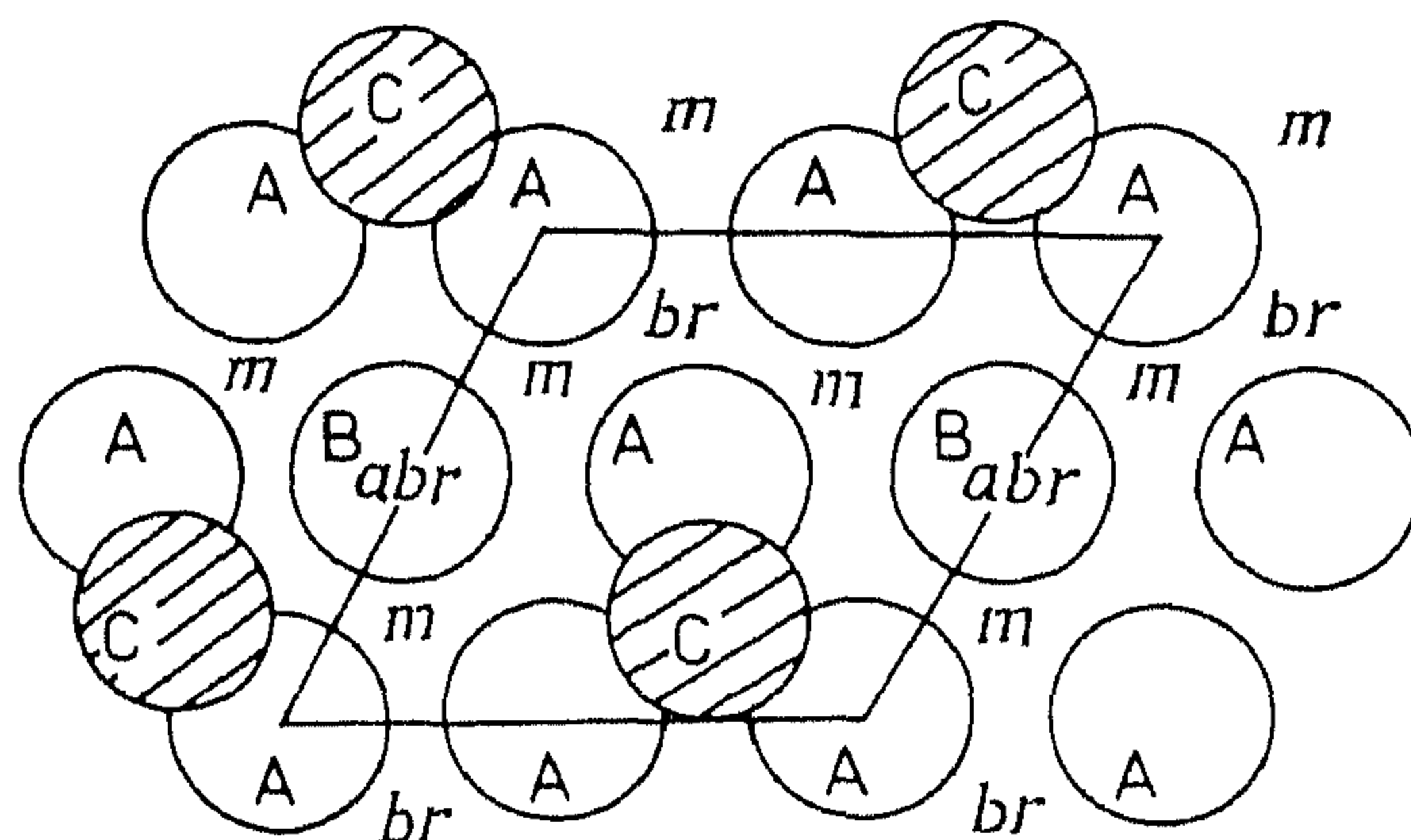


Рис. 13.13. Плоскость проводимости в β -глиноземе.

Атомная структура плоскости проводимости β -глинозема и примыкающих к ней областей была предметом многочисленных структурных работ, и тем не менее пока еще нет полного понимания некоторых деталей этой структуры. На рис. 13.13 изображен слой плотноупакованных ионов кислорода O^{2-} (А и В), расположенный ниже плоскости проводимости. Заштрихованные ионы O^{2-} , обозначенные как С, принадлежат следующему слою (их называют мостиковыми или связующими ионами); они лежат в плоскости проводимости. Как видно, в этом слое занята лишь 1/4 кислородных позиций, т. е. на каждый С-ион кислорода приходится три незанятых узла, обозначенных символом *m*. В β -глиноземе плоскость проводимости является плоскостью зеркального отражения (рис. 13.12), так что плотноупакованные слои ионов А и В, расположенные снизу и сверху нее, неразличимы в проекции, показанной на рис. 13.13, так как налагаются друг на друга. В β'' -модификации плоскость проводимости не является плоскостью зеркального отражения, а кислородные слои, лежащие выше и ниже нее, сдвинуты относительно друг друга*.

* Относительный сдвиг соседних кислородных слоев происходит путем вращения вокруг оси *c*, являющейся осью 3-го порядка, и составляет 120° (см. обзор по структуре β - и β'' - Al_2O_3 в кн. [Садуорса Дж. и Тилли А.]) — Прим. перев.

Ионы Na^+ в β -глиноземе могут занимать позиции трех различных типов: 1) межкислородные позиции (m); 2) позиции Биверса — Росса (br); 3) позиции анти-Биверса — Росса (abr). Структурные исследования показывают, что ионы Na^+ находятся преимущественно в позициях br и m , но любое их перемещение осуществляется через позиции abr . В позициях br , имеющих, как и m , большой размер, ион Na^+ окружен тремя кислородными ионами A из нижнего слоя, тремя из верхнего слоя и тремя (типа C) из плоскости проводимости. Длина связи Na—O в этих позициях увеличена ($\sim 2,8 \text{ \AA}$) в сравнении с нормальной величиной ($\sim 2,4 \text{ \AA}$). Позиции abr имеют гораздо меньший размер, чем позиции br и m , из-за близкого расположения двух ионов кислорода, принадлежащих верхней и нижней плоскостям. Расстояние Na—O в этом случае составляет $2,3 \text{ \AA}$. Большинство других однозарядных катионов также предпочитает занимать в β -глиноземе br - и m -позиции; исключение составляют Ag^+ и Tl^+ , которые проявляют заметное предпочтение к позициям abr . Возможно, что это связано со склонностью этих ионов к образованию ковалентных связей и к занятию узлов решетки, характеризующихся низкими координационными числами, таких, как позиции abr .

Оба соединения $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ являются нестехиометрическими фазами, т. е. существуют в интервале составов. Однако механизм возникновения нестехиометрии в этих фазах, по-видимому, различен. Обычно считается, что идеальная структура β -глинозема отвечает формуле $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{ Al}_2\text{O}_3$ или $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, однако в действительности, β -глинозем содержит значительно больше оксида натрия, чем идеальный состав. В самой первой работе по определению структуры β -глинозема, выполненной Биверсом и Россом, был сделан вывод о том, что каждая элементарная ячейка $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ содержит в плоскости проводимости один ион Na^+ , располагающийся в br -позиции. Более поздние исследования структуры, выполненные на образцах состава, близкого к $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8 \text{ Al}_2\text{O}_3$, показали, что ионы Na^+ , содержащиеся в количестве $1\frac{1}{3}$ на элементарную ячейку, распределены между позициями br и m . Электронейтральность достигается при этом за счет дополнительных ионов O^{2-} , занимающих некоторые из позиций типа m . Таким образом, по сравнению со структурой $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ этот обогащенный щелочным оксидом β -глинозем содержит внедренные ионы Na^+ .

В β'' -глиноземе, для которого типична стехиометрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6,6 \text{ Al}_2\text{O}_3$, в каждой элементарной ячейке содержится $\sim 1\frac{2}{3}$ иона Na^+ на проводящую плоскость. Заряд дополнительных ($2/3$) ионов Na^+ компенсируется не путем внедрения ионов в плоскости проводимости, а наличием вакансий Al^{3+} в шпинельных блоках. Описанные механизмы образования нестехиометриче-

ских фаз β - и β'' -глиноземов в действительности могут сильно усложняться при введении добавок, например Li_2O и MgO , используемых для легирования чаще других оксидов. Оба этих оксида внедряются в шпинельные блоки, при этом их катионы (Li^+ и Mg^{2+}) замещают Al^{3+} в его позициях.

Введение дополнительных количеств щелочного оксида в β - и β'' -глиноземы по рассмотренному выше механизму приводит к более полному соблюдению локальной электронейтральности. В «идеальной» структуре $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ в шпинельном блоке сосредоточен слишком большой положительный заряд, тогда как в проводящих плоскостях этот заряд слишком мал. В такой структуре не выполняется правило Полинга, требующее соблюдения локальной электронейтральности. В β -глиноземе, обогащенном оксидом натрия, введение каждого дополнительного иона кислорода в плоскость проводимости приводит к образованию двух новых тетраэдрических узлов. Вследствие этого ионы Al^{3+} из шпинельного блока получают возможность перемещаться в эти новые позиции, благодаря чему уменьшается отклонение от локальной электронейтральности. В β'' -глиноземе заряд избыточных ионов Na^+ в проводящих плоскостях компенсируется либо возникновением в шпинельных блоках вакансий алюминия, либо частичным замещением последнего ионами Li^+ или Mg^{2+} .

Как видно, любой из механизмов образования нестехиометрии уменьшает отклонение от локальной электронейтральности и тем самым повышает устойчивость структуры*.

13.2.1.2. Проводимость и механизм проводимости. Твердые электролиты со структурой β -глинозема относятся к числу двумерных проводников: щелочные ионы имеют возможность свободно двигаться вдоль плоскостей проводимости, но не могут проникать сквозь плотноупакованные шпинельные блоки. Проводимость различных замещенных форм β -глинозема, изученная на монокристаллических образцах в направлении, параллельном проводящим плоскостям, представлена на рис. 13.14. До недавнего прошлого высококачественные монокристаллы β'' -глинозема были недоступны, вследствие чего исследования проводимости главным образом выполнены именно на β -фазе, несмотря на то что по уровню проводимости она в 2—3 раза уступает β'' -глинозему. Максимальная величина проводимости и одновременно минимальная энергия активации наблюдаются у Na^+ и Ag^+ -проводящих β -глиноземов. Увеличение ионного

* Третьяков Ю. Д. Квазихимическая модель разупорядочения. Синтез и свойства твердых электролитов со структурой глинозема. — Вестник МГУ, сер. химия, 1974, № 6, с. 643—657. — Прим. ред.

радиуса затрудняет проводимость, так как катионы большего размера (K^+ , Tl^+) не могут двигаться столь свободно вдоль проводящих плоскостей. Ионы Na^+ и Ag^+ имеют в этом отношении оптимальный размер. В то же время Li^+ - β -глинозем (соответствующие данные отсутствуют на рисунке) характеризуется и более высокой энергией активации, и меньшей проводимостью, чем для Na^+ - или Ag^+ - β -глинозёмов. По-

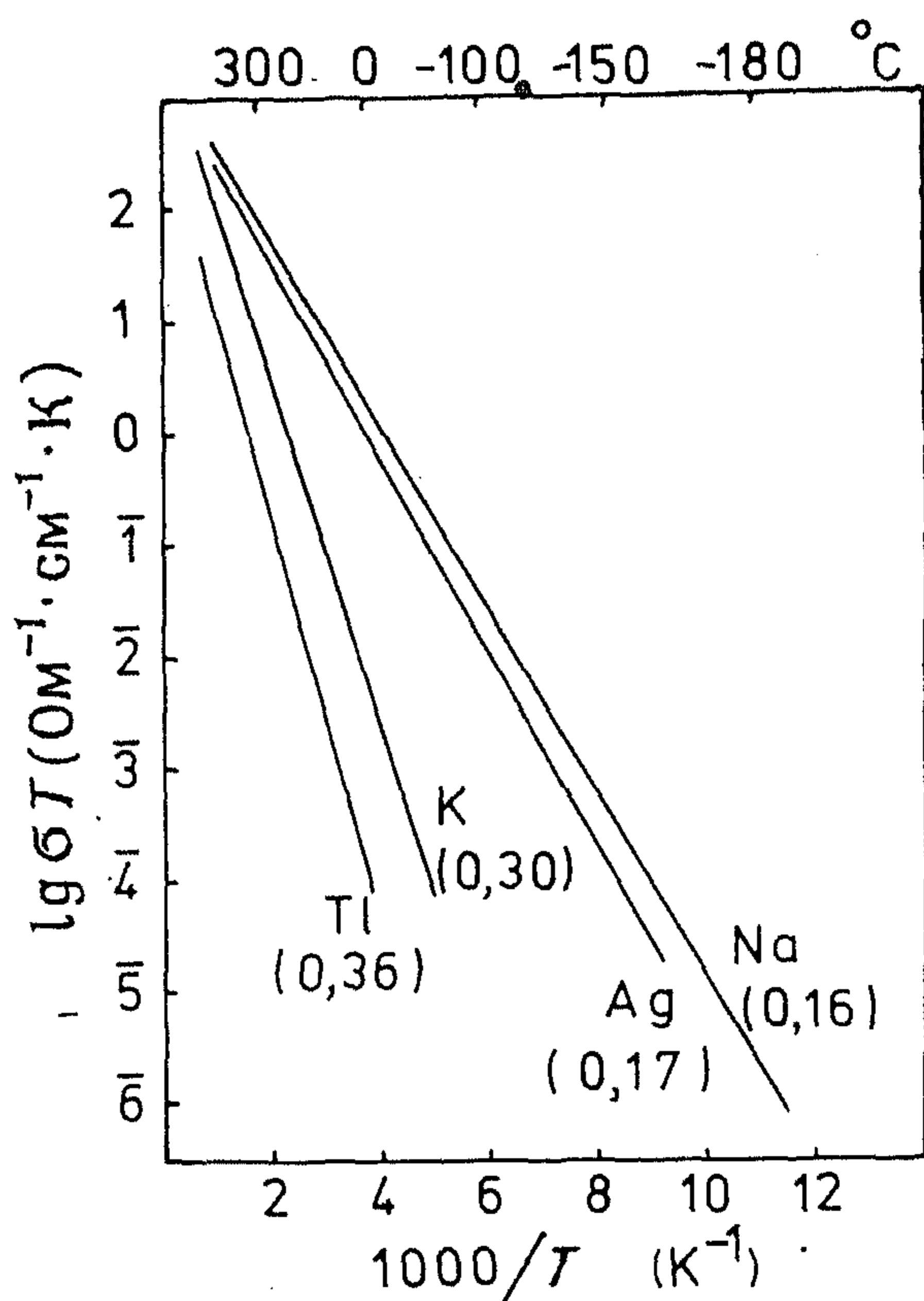


Рис. 13.14. Проводимость монокристаллов некоторых замещенных форм β -глинозема. В скобках указаны соответствующие значения энергий активации в электронвольтах [12].

видимому, маленькому иону Li^+ , обладающему высокой поляризующей способностью, невыгодно находиться в большом междоузлии с высоким координационным числом, что вынуждает его смещаться к одному из кислородных слоев, прилегающих к плоскости проводимости сверху и снизу*.

Температурная зависимость проводимости β -глинозема в широком интервале температур (вплоть до 1000°C) и значений σ (изменение σ составляет $\sim 10^7$ раз) прекрасно описывается уравнением Аррениуса. Такое поведение отличается от обсуждавшейся выше (рис. 13.5) зависимости для $NaCl$, несколько раз меняющей наклон в интервале $\sim 400^\circ\text{C}$. Монотонность изменения проводимости, наблюдавшаяся в случае β -глинозема, характерна для твердых электролитов вообще, а также для множества сложных оксидов, силикатов и других соединений, не отличающихся высоким уровнем ионной проводимости.

* Следует различать Li^+ - β -глинозем и β -глинозем, легированный оксидом лития (о нем говорилось выше): первый получают методом ионного обмена (гл. 2) при $T \sim 300^\circ\text{C}$, и ион лития в нем имеет высокую подвижность; второй получают, вводя литийсодержащие компоненты (Li_2CO_3 или $LiAl_5O_8$) на стадии высокотемпературного ($\sim 1200\text{--}1600^\circ\text{C}$) синтеза; литий при этом входит в состав шпинельных блоков и поэтому малоподвижен. — Прим. перев.

Обращает на себя внимание тот факт, что многие материалы с простой кристаллической структурой, такие, как NaCl, проявляют сложную зависимость проводимости, тогда как материалы со сложной структурой и стехиометрией, в частности β -глинозем, напротив, демонстрируют простое поведение. Последнее наблюдается вне зависимости от величины σ . Так, для β -глинозема зависимость проводимости от температуры описывается одним и тем же уравнением как при $\sim 300^\circ\text{C}$ ($\sigma \sim 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), так и при -180°C ($\sigma \sim 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Другой важной особенностью поведения твердых электролитов является то, что в отличие от других ионных проводников, подобных NaCl, их электропроводность, как правило, хорошо воспроизводится от образца к образцу, даже если исследования выполнены в различных лабораториях, что доказывает низкую чувствительность проводимости этих материалов к присутствию малых количеств примесей. Так, энергия активации проводимости β -глинозема по многочисленным данным различных лабораторий хорошо воспроизводится и составляет $0,16 \pm 0,01$ эВ.

По ряду соображений при обсуждении суперионных проводников, в частности глинозема, нелегко применять концепцию равновесия дефектов, в частности закон действия масс (см. выше примечания редактора). Во-первых, уравнение, устанавливающее концентрацию дефектов Френкеля и Шоттки, применимо лишь для очень малых концентраций ($< 0,1\%$ узлов решетки могут быть дефектными). В то же время совершенно очевидно, что в β -глиноземе значительная часть Na^+ , если не все ионы, подвижна. Во-вторых, отсутствие влияния малых количеств примесей означает, что в β -глиноземе энергию активации проводимости нельзя разделить на энергию образования и энергию миграции дефектов и, более того, попытка осуществить такое разделение ошибочна. Число подвижных ионов настолько велико, что их следует рассматривать не как дефекты, а скорее как нормальные узлы структуры. При таком рассмотрении становится понятно, что число подвижных ионов не зависит от присутствия малых количеств примеси. Так, если добавка MnCl_2 в NaCl приводит к возрастанию концентрации катионных вакансий на несколько порядков и соответствующему «катастрофическому» изменению проводимости кристалла, то влияние такой добавки на проводимость β -глинозема будет пренебрежимо малым. Малые количества примесей могут влиять на рабочие характеристики керамического β -глинозема, используемого в серно-натриевых источниках тока, но это влияние основано на других явлениях.

Для понимания механизма проводимости в β -глиноземе полезно рассмотреть рис. 13.13 и 13.15. Мигрируя на большие расстояния, ион Na^+ обязан проходить через позиции *br*, *abr* и *m*,

образующие гексагональную решетку, в последовательности $—br—m—abr—m—br—m—$. Энергия активации проводимости, равная 0,16 эВ, представляет собой сумму энергетических барьеров, преодолеваемых ионом Na^+ при переходе из одной br -позиции в соседнюю.

Результаты определения фактора Хейвена, рассмотрение путей проводимости, а также теоретические расчеты свидетельствуют о том, что проводимость в β -глиноземе осуществляется по механизму выталкивания межузельных ионов. Рассмотрим вначале проводимость идеализированного кристалла, характери-

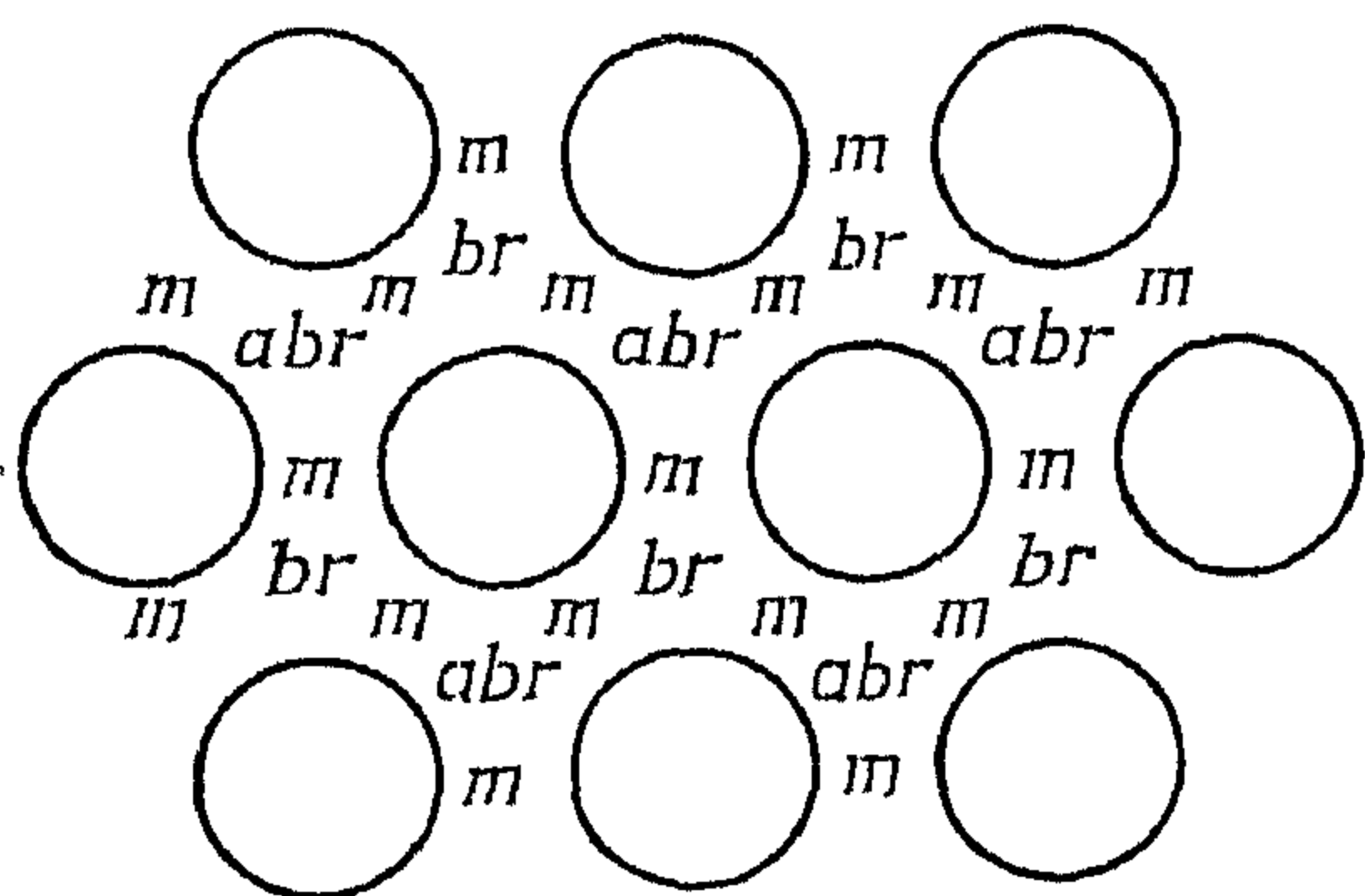


Рис. 13.15. Пути проводимости в β -глиноземе.

зующегося составом $NaAl_{11}O_{17}$. В нем ионы Na^+ располагаются в позициях br ; позиции abr и m остаются незанятыми. Допустим теперь, что один из ионов Na^+ покидает свою br -позицию. При этом он должен проходить через примыкающую позицию abr и непременно натолкнуться на следующий ион Na^+ , занимающий свою br -позицию, размер которой недостаточен для

того, чтобы два катиона могли в ней «разминуться». В позиции m двигающийся ион не может задержаться, так как при этом он оказался бы на недопустимо близком расстоянии от следующего иона Na^+ , занимающего позицию br . Таким образом, имеются лишь две возможности продолжения движения рассматриваемого нами иона. Во-первых, он может вернуться в собственную br -позицию, но в итоге такого «возвратно-поступательного» движения перенос электрического заряда не осуществляется. Во-вторых, движущийся ион может «выпихнуть» ион Na^+ , препятствующий движению, из занятой последним br -позиции. Выбитый ион Na^+ может сместиться в одну из двух примыкающих m -позиций, а «наступающий» ион Na^+ при этом займет третью из таких позиций, окружающих узел br . Если смещенный ион Na^+ порывает со своей br -позицией и ее ближайшим m -окружением, то это означает начало цепного процесса выталкивания следующих катионов. При желании уточнить и детализировать механику процесса выталкивания эти рассуждения можно продолжить, однако ясно, что ионы Na^+ не могут двигаться в β -глиноземе независимо друг от друга и перенос заряда — итог кооперативного процесса.

Интересное явление, так называемый *полищелочной эффект*, удалось наблюдать при исследовании проводимости β -глинозёмов, содержащих одновременно два различных катиона щелоч-

ного металла. Этот эффект состоит в том, что подвижность обоих щелочных катионов, например Na^+ и K^+ , оказывается в таком смешанном β -глиноземе (который можно рассматривать как твердый раствор $\text{Na}^+-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{K}^+-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.—Прим. перев.) меньше, чем подвижность тех же ионов в «чистых» компонентах твердого раствора, т. е. Na^+ в $\text{Na}^+-\beta$ -глиноземе и K^+ в $\text{K}^+-\beta$ -глиноземе. Для промежуточных составов твердых растворов этих компонентов проводимость проходит через минимум, а энергия активации проводимости — через максимум. Для стеклообразного состояния полищелочной эффект — хорошо известное, хотя еще недостаточно понятное явление (гл. 18). В кристаллических материалах этот эффект до исследований β -глинозема не встречался. Существование такого необычного явления и отсутствие его удовлетворительного объяснения показывают, насколько непросто достичь понимания природы сил, определяющих ионную подвижность, даже если речь идет о кристаллических телах, структура которых, казалось бы, хорошо изучена.

Многие работы по β -глинозему преследовали цель максимального увеличения проводимости керамических (поликристаллических) материалов на его основе. Проводимость β'' -глинозема в несколько раз больше проводимости β -фазы, поэтому предпочтительны такие составы, которые стабилизируют β'' -фазу (в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ без добавок эта фаза нестабильна) и повышают ее долю в смесях по отношению к β -глинозему. Было найдено, что эти требования лучше всего удовлетворяются путем легирования малыми добавками Li_2O и MgO . Эти оксиды образуют твердые растворы с β'' -глиноземом и стабилизируют его кристаллическую структуру.

13.2.2. Иодид серебра и другие Ag^+ -проводящие твердые электролиты

13.2.2.1. Иодид серебра AgI . Давно известен фазовый переход $\beta\text{-AgI} \rightleftharpoons \alpha\text{-AgI}$ при 146°C , приводящий к возникновению высокотемпературной модификации с исключительно высокой ($\sim 1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) ионной проводимостью, которая примерно на 4 порядка превышает проводимость при комнатной температуре (рис. 13.10).

Структура $\alpha\text{-AgI}$ настолько благоприятна для свободного движения ионов Ag^+ , что ионная проводимость при плавлении (555°C) не увеличивается, а даже несколько уменьшается. Энергия активации проводимости в $\alpha\text{-AgI}$ составляет лишь 0,05 эВ.

$\beta\text{-AgI}$, существующий ниже 146°C , кристаллизуется по структурному типу вюртцита с гексагональной плотнейшей упаковкой ионов I^- и ионами Ag^+ в тетраэдрических пустотах меж-

ду ними. Другая низкотемпературная форма γ -AgI относится к структурному типу сфалерита. Высокопроводящая полиморфная модификация α -AgI образует объемноцентрированный куб из ионов I^- , а ионы Ag^+ при этом статистически распределяются между тетраэдрическими позициями, которых насчитывается в сумме 36 на одну элементарную ячейку. Тетрагональные позиции соединены друг с другом общими гранями, а тригональ-

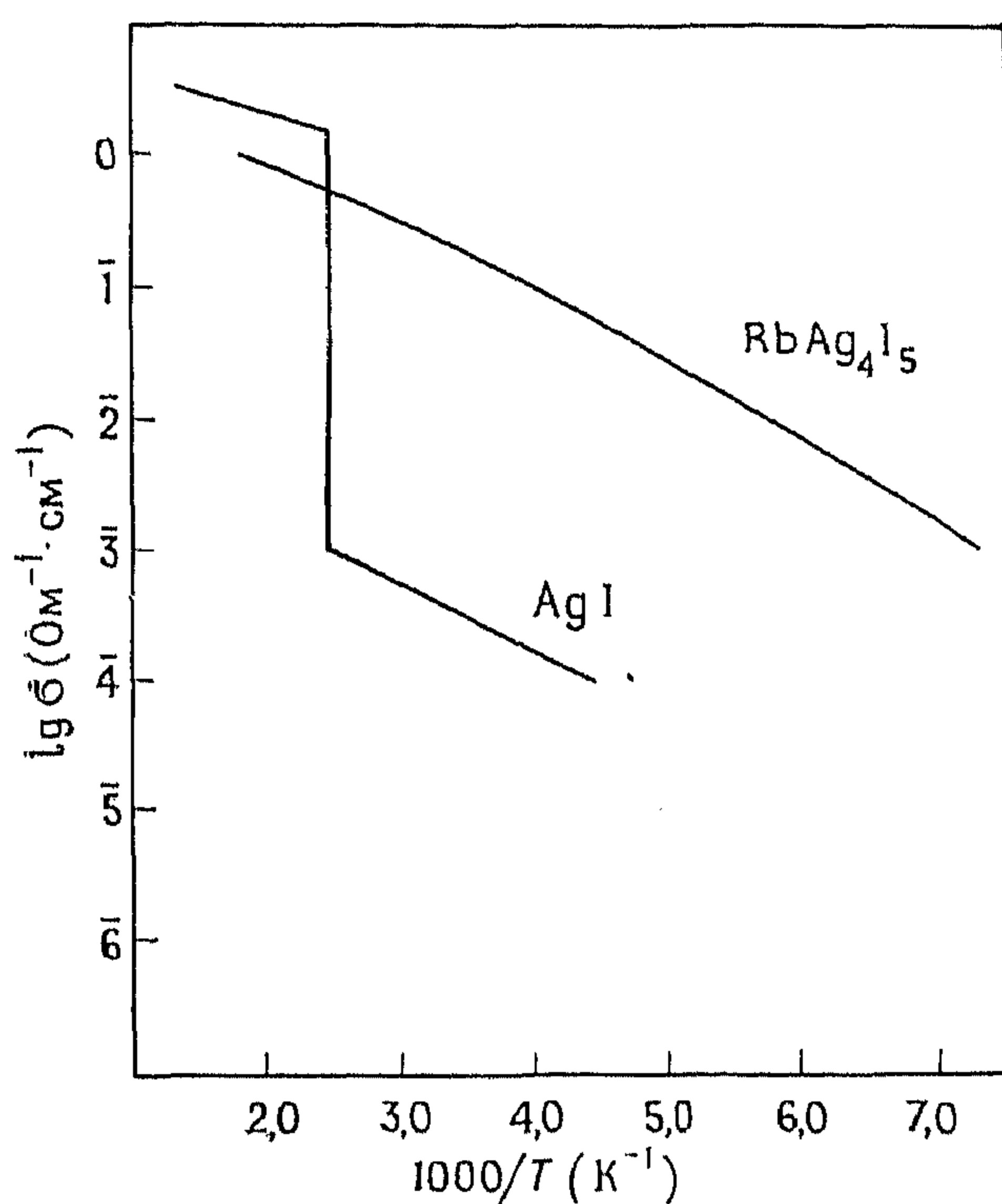


Рис. 13.16. Ag^+ -ионная проводимость в AgI и $RbAg_4I_5$.

ные позиции образуются в центрах граней тетраэдров AgI_4 . Ионы иода практически неподвижны, тогда как ионы Ag^+ могут передвигаться от позиции к позиции настолько свободно, что это напоминает перемещение жидкости. Разупорядоченное состояние ионов Ag^+ и их ускоренное движение от позиции к позиции определяются природой связи $Ag-I$. Катион серебра обладает высокой поляризующей способностью, так как его внешние $4d$ -электроны малоэффективно экранируют заряд ядра. Большие иодид-ионы легко поляризуются, и таким образом между иодом и

серебром образуется ковалентная связь, для которой характерно образование структур с низкими координационными числами. Участвуя в проводимости, серебро может свободно перемещаться из одной тетраэдрической позиции в соседнюю, проходя через промежуточную позицию с треугольной координацией. Ковалентное связывание в промежуточной позиции оказывает стабилизирующее действие и уменьшает энергию активации проводимости. Интересно, что при высоких температурах AgCl и AgBr имеют заметную проводимость, но ее величина несравнимо меньше проводимости в α -AgI. Считается, что причина такого поведения заключается в меньшей доле ковалентности связей $Ag-Cl$ и $Ag-Br$ по сравнению с $Ag-I$. Впрочем, другой безусловно важный фактор состоит в том, что кристаллическая структура этих соединений (типа каменной соли) сильно отличается от структуры α -AgI.

13.2.2.2. $RbAg_4I_5$. При попытках стабилизировать высокопроводящую фазу α -AgI использовались самые различные замещения в катионной и анионной подрешетках. Наибольший успех был достигнут путем частичного замещения серебра на рубидий при синтезе $RbAg_4I_5$. Этот материал превосходит все известные кристаллические твердые тела по уровню ионной проводимости при комнатной температуре — $0,25 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; энергия активации проводимости — $0,07 \text{ эВ}$ (рис. 13.16). Уровень

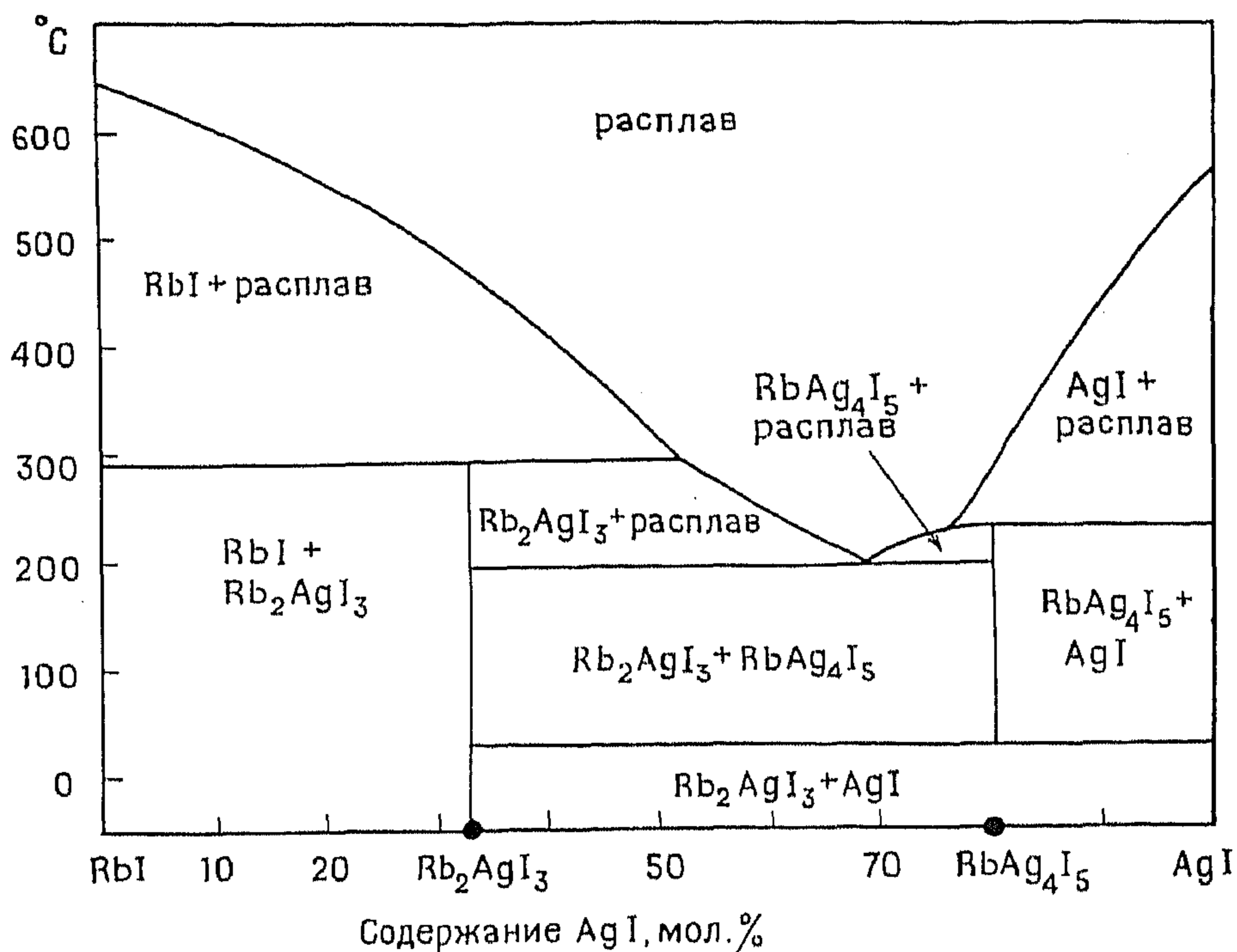


Рис. 13.17. Фазовая диаграмма системы AgI—RbI [11].

его электронной проводимости в этих условиях пренебрежимо мал и составляет $\sim 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Фазовая диаграмма системы RbI—AgI приведена на рис. 13.17. В системе образуются два соединения — Rb_2AgI_3 и $RbAg_4I_5$; последнее распадается по перитектической реакции при $\sim 230^\circ\text{C}$, образуя AgI и жидкость. Эвтектидный распад $RbAg_4I_5$ на AgI и Rb_2AgI_3 ниже 27°C кинетически заторможен, однако влага и пары иода каталитически ускоряют этот процесс. С соблюдением определенной осторожности $RbAg_4I_5$ можно достаточно легко охладить без разложения ниже комнатной температуры и таким образом исследовать проводимость этого соединения в широком интервале температур.

Для приготовления $RbAg_4I_5$ смесь RbI и AgI в мольном отношении 1:4 плавят в вакууме при $\sim 500^\circ\text{C}$ и затем быстро охлаждают до комнатной температуры. При охлаждении расплав кристаллизуется, давая мелко-

зернистое и макроскопически однородное твердое тело. Последующий десятичасовой отжиг при $\sim 165^\circ\text{C}$ приводит к образованию RbAg_4I_5 . Можно обойтись и без предварительного плавления, осуществляя прямое твердофазное взаимодействие RbI и AgI в интервале $100\text{--}200^\circ\text{C}$ (реакция происходит с достаточной скоростью только при использовании спрессованных тщательно гомогенизированных смесей тонкодисперсных реагентов).

Кристаллическая структура RbAg_4I_5 значительно отличается от структуры $\alpha\text{-AgI}$, но для нее также характерно статистическое размещение ионов серебра по подрешетке тетраэдрических позиций, касающихся своими гранями. В этой структуре, как и в $\alpha\text{-AgI}$, число позиций, доступных ионам серебра, намного больше числа самих подвижных ионов. Ионы рубидия Rb^+ закреплены в искаженных октаэдрических позициях, образованных окружением ионов иода.

Результаты измерения проводимости RbAg_4I_5 (рис. 13.16) ложатся на пологую кривую, которая несколько отличается от линейной аррениусовской зависимости.

13.2.2.3. Другие твердые электролиты — производные AgI .

Разупорядоченная структура, подобная $\alpha\text{-AgI}$, может быть стабилизирована при низких температурах путем введения многих катионов и в первую очередь крупных катионов щелочных металлов, NH_4^+ , замещенного аммония и некоторых органических катионов. Примерами такого типа соединений, обладающих проводимостью $0,02\text{--}0,2\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 25°C , являются $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Ag}_{13}\text{I}_{15}$, PyAg_5I_6 , [где Py — ион пиридиния $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})^+$] и $(\text{NH}_4)\text{Ag}_4\text{I}_5$. Иод в своей подрешетке может быть также частично замещен, известны, в частности, такие фазы с высокой ионной проводимостью, как Ag_3SI , $\text{Ag}_7\text{I}_4\text{PO}_4$ и $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$. Последнее соединение характеризуется неплохой термической устойчивостью и не подвержено влиянию влаги или паров иода. Среди этих соединений имеются твердые электролиты, пригодные для использования в различных электрохимических ячейках. Интересным новым направлением является синтез стеклообразных твердых электролитов, которые получают быстрой закалкой до комнатной температуры расплавов смесей AgI , например, с Ag_2SeO_4 , Ag_3AsO_4 и $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Ag^+ -ионная проводимость этих стекол также очень велика (для состава $\text{Ag}_7\text{I}_4\text{AsO}_4$ она составляет $0,01\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$). Структуру ионидной и оксоанионной подрешеток в этих и подобных некристаллических материалах, естественно, установить не удастся, но есть основания считать, что и в них серебро проходит через подрешетку, образованную тетраэдрами с общими гранями. Одновременное частичное замещение в обеих подрешетках AgI также дает ряд материалов, имеющих высокую проводимость при комнатной температуре. К ним относятся, например,

$\text{RbAg}_4\text{I}_4\text{CN}$ и $\text{Ag}_{1,8}\text{Hg}_{0,45}\text{Se}_{0,70}\text{I}_{1,30}$, полученный замещением ионов Ag^+ на Hg^{+2} и ионов I^- на Se^{-2} ($\sigma=0,1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 25°C).

13.2.2.4. Фазы на основе халькогенидов серебра. Все описанные выше соединения на основе AgI отличаются высокой проводимостью ионов Ag^+ и низким уровнем электронной проводимости. Благодаря этому при их использовании в качестве электролитов практически можно не опасаться внутреннего шунтирования ячеек электронным сопротивлением электролита. В то же время для твердых электродных материалов чрезвычайно важным, если не главным качеством является одновременное наличие высокой ионной и высокой электронной проводимостей. Халькогениды серебра, такие, как устойчивый при высокой температуре $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, проявляют смешанную электронно-ионную проводимость. Как и в случае AgI , путем разнообразных замещений высокотемпературная разупорядоченная фаза халькогенида серебра может быть стабилизирована при более низких температурах. Например, в системе $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ag}_3\text{PO}_4$ α -фаза становится устойчивой вплоть до комнатной температуры при растворении 5—10% Ag_3PO_4 в $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$. Ионная проводимость такого твердого раствора составляет $0,13 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, а электронная — $10^4 \div 10^5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при комнатной температуре.

13.2.3. Галогенид-ионные проводники

К твердым электролитам можно отнести ряд галогенидов, имеющих структуру типа флюорита и проявляющих при высокой температуре галогенид-ионную проводимость. Одним из лучших примеров таких соединений является PbF_2 , имеющий при $T > 500^\circ\text{C}$ проводимость $\sim 5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. При комнатной температуре фторид свинца — типичный ионный кристалл с низкой электропроводностью. С повышением температуры электропроводность монотонно и достаточно быстро увеличивается до тех пор, пока при 500°C не достигнет предельной величины $\sim 5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ (рис. 13.18). Выше этой температуры проводимость возрастает очень слабо, а при плавлении (822°C) практически вовсе не меняется. Интересно, что если материалы, родственные AgI , переходят в высокопроводящее состояние в итоге резкого изменения кристаллической структуры (рис. 13.16), то материалы типа флюорита при нагревании постепенно приобретают это качество. Подобно PbF_2 , ведут себя SrCl_2 , характеризующийся чрезвычайно высокой проводимостью в температурном интервале от $\sim 700^\circ\text{C}$ до температуры плавления (873°C), и CaF_2 , который переходит в высокопроводящее состояние лишь в непосредственной близости к температуре плавления (1418°C).

Структуру флюорита можно представить построенной из ионов F^- , образующих примитивную кубическую решетку, элементарные ячейки которой через одну центрируются ионами Ca^{2+} (рис. 7.18). Позиции, доступные для внедрения ионов F^- , совпадают с центрами незаполненных кубов. Эти позиции окружены шестью ионами Ca^{2+} и ионами F^- в вершинах куба. Межузельный ион F^- появляется при сдвиге регулярного иона F^- из занимаемой им вершины в объем куба. Возможно, что

при этом образуется комплексный дефект, однако детали этого механизма неизвестны, в особенности для сильно разупорядоченного состояния при высоких температурах.

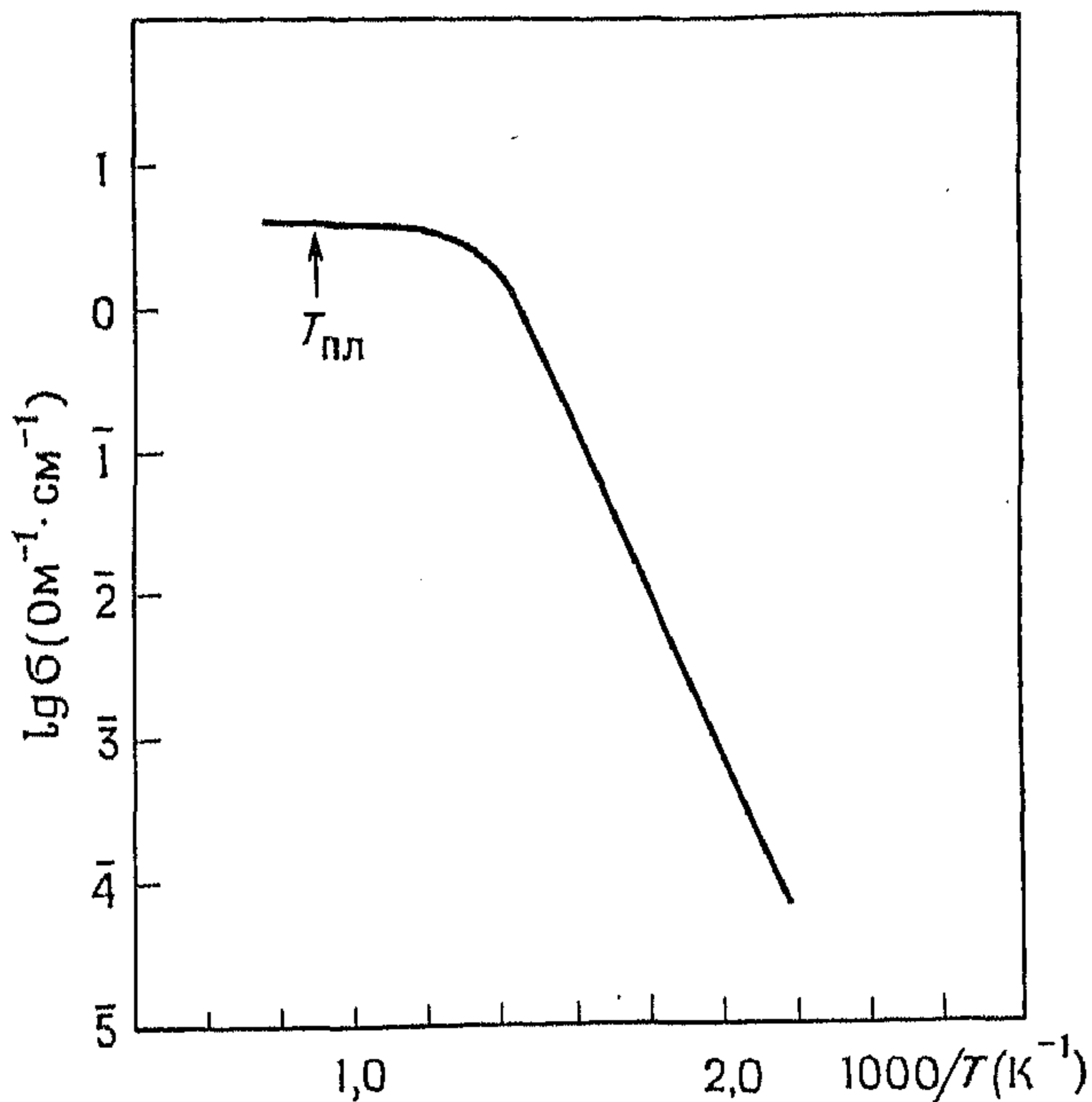


Рис. 13.18. Проводимость PbF_2 [2].

13.2.4. Кислород-ионные проводники

Высокотемпературная кубическая фаза диоксида циркония, имеющая структуру типа флюорита (рис. 7.18), становится стабильной при комнатной температуре благодаря образованию твер-

дых растворов с CaO , Y_2O_3 и др. Такой «стабилизированный диоксид циркония» при высоких температурах имеет высокую O^{2-} -ионную проводимость, появляющуюся в результате накопления кислородных вакансий, компенсирующих при образовании твердого раствора недостаток положительного заряда катионов. Состав такого твердого раствора можно выразить формулой $(Ca_xZr_{1-x})O_{2-x}$, где $0,1 \leq x \leq 0,2$. Введение каждого иона Ca^{2+} приводит, таким образом, к возникновению одной кислородной вакансии (гл. 10).

Структура флюорита, очевидно, чрезвычайно «удобна» для ионной проводимости, так как F^- -ионные проводники, в частности PbF_2 , также относятся к этому структурному типу. Проводимость диоксида циркония, стабилизированного, например, 15 мол. % CaO , составляет при $1000^\circ C$ $5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и характеризуется энергией активации $\sim 1,3$ эВ. Естественно, что при более низких температурах проводимость стабилизированного диоксида циркония на несколько порядков меньше проводимости Na^+ - и Ag^+ -проводящих твердых электролитов. Прак-

тическое значение стабилизированного ZrO_2 определяется не только его высокой O^{2-} -ионной проводимостью, что само по себе необычно, но еще и тем, что этот материал обладает огнеупорными свойствами и может быть использован при очень высокой температуре ($>1500^\circ C$) (в том числе как материал высокотемпературных нагревателей. — *Прим. перев.*). При высокой температуре, подобно ZrO_2 , кислород-ионной проводимостью обладают легированные диоксиды тория ThO_2 и гафния HfO_2 .

13.2.5. Поиски новых твердых электролитов

Начиная с середины 60-х годов электролитические свойства уже известных и вновь создаваемых материалов стали предметом интенсивных исследований. Многие из этих работ были выполнены по принципу «попробуем, а там будет видно», т. е. без предварительных структурных исследований.

В то же время для этих целей проводился также отбор наиболее перспективных структур, имеющих открытые каналы, слои и т. д., которые могли бы быть путями облегченного ионного транспорта. Несмотря на существование ряда теорий, объясняющих возникновение высокой ионной проводимости, в настоящее время очень трудно сделать достоверные априорные предсказания величины проводимости в конкретном материале, даже с известной кристаллической структурой. Самое большее, на что сейчас можно рассчитывать, это сформулировать предпосылки проявления веществом высокой ионной проводимости:

1) наличие большого числа подвижных ионов одного сорта (т. е. n в уравнении $\sigma = ne\mu$ должно быть большим);

2) наличие большого числа незанятых позиций, доступных для подвижных ионов; это требование прямо вытекает из первого, так как ионы могут быть подвижны, только если имеются доступные незанятые позиции;

3) малое различие в энергиях незанятых и занятых позиций и малая величина активационного барьера при перескоке иона из одной позиции в соседнюю; наличие большого числа свободных мест окажется бесполезным, если движущиеся ионы не смогут попасть в них из-за большой величины энергии активации;

4) наличие открытых каналов для миграции подвижных ионов в структуре (предпочтительно построенной по типу трехмерного каркаса);

5) анионная подрешетка (каркасного типа) должна быть легкополяризуема.

В β -глиноземе и стабилизированном диоксиде циркония выполняются первые четыре, а в Ag^+ -ионных проводниках — все

пять условий. Материалы, ионная проводимость которых не очень высока, могут удовлетворять лишь некоторым из перечисленных требований. Например, многие из силикатов имеют каркасное строение, но подвижность катионов в них ограничена из-за достаточно глубоких потенциальных барьеров. Плохо проводящие β - и γ -AgI удовлетворяют пятому требованию, но не удовлетворяют третьему, и для ионной проводимости это оказывается решающим фактором.

Поиск новых твердых электролитов привел к открытию некоторых соединений с каркасной структурой, имеющих высокую подвижность катионов. Одним из наиболее интересных и потенциально полезных соединений является $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$, названный его создателями (Хонг, Кафалас и Гуденаф) NASICON (от *англ.* Na^+ -superionic conductor). Структурный каркас NASICON образован сочленением вершин октаэдров ZrO_6 и тетраэдров $(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4$; при этом образуется трехмерная сеть каналов, в которых располагаются ионы Na^+ . Натриевая проводимость NASICON сравнима по уровню с проводимостью β -глинозема.

Цеолиты, судя по большим пустотам в их каркасной структуре, могли бы быть твердыми электролитами, однако в действительности их проводимость не достигает высокого уровня. Катионы, находящиеся в структуре цеолитов, обычно гидратированы, что повышает их способность к ионному обмену, но не способствует высокой подвижности. Дегидратация цеолитов приводит к тому, что их каналы становятся слишком велики и в итоге катионы смещаются в позиции, расположенные в стенках канала. Подобный эффект проявляется и в Li^+ - β -глиноземе: маленький ион Li^+ занимает позицию вблизи стенки проводящего слоя, благодаря чему проводимость Li^+ - β - Al_2O_3 намного меньше, чем проводимость натриевого β -глинозема. При высоком давлении, однако, проводимость Li^+ - β -глинозема возрастает, так как размер каналов в проводящем слое уменьшается.

Потребность в новых материалах с высокой Li^+ -проводимостью очень велика. Это связано с тем, что источники тока с литиевыми анодами имеют более высокие э.д.с., чем аналогичные источники тока, скажем, с натриевыми анодами. Li_2SO_4 претерпевает фазовый переход при 572°C , и проводимость высокотемпературной фазы составляет $\sim 1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$; ниже точки фазового перехода проводимость намного меньше и Li_2SO_4 не представляет интереса как низкотемпературный твердый электролит. Различного рода замещения в структуре Li_2SO_4 , предпринимавшиеся для стабилизации высокотемпературной фазы, так и не дали возможности снизить температуру фазового перехода ниже $\sim 400^\circ\text{C}$.

Li_4SiO_4 и Li_4GeO_4 имеют умеренную Li^+ -проводимость ($\sim 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в интервале $300\text{—}400^\circ\text{C}$), а их структуры представляют собой удобную матрицу для разнообразных легирований. Эти соединения построены из изолированных тетраэдров SiO_4 и GeO_4 , образующих сетки полиэдрических пустот с

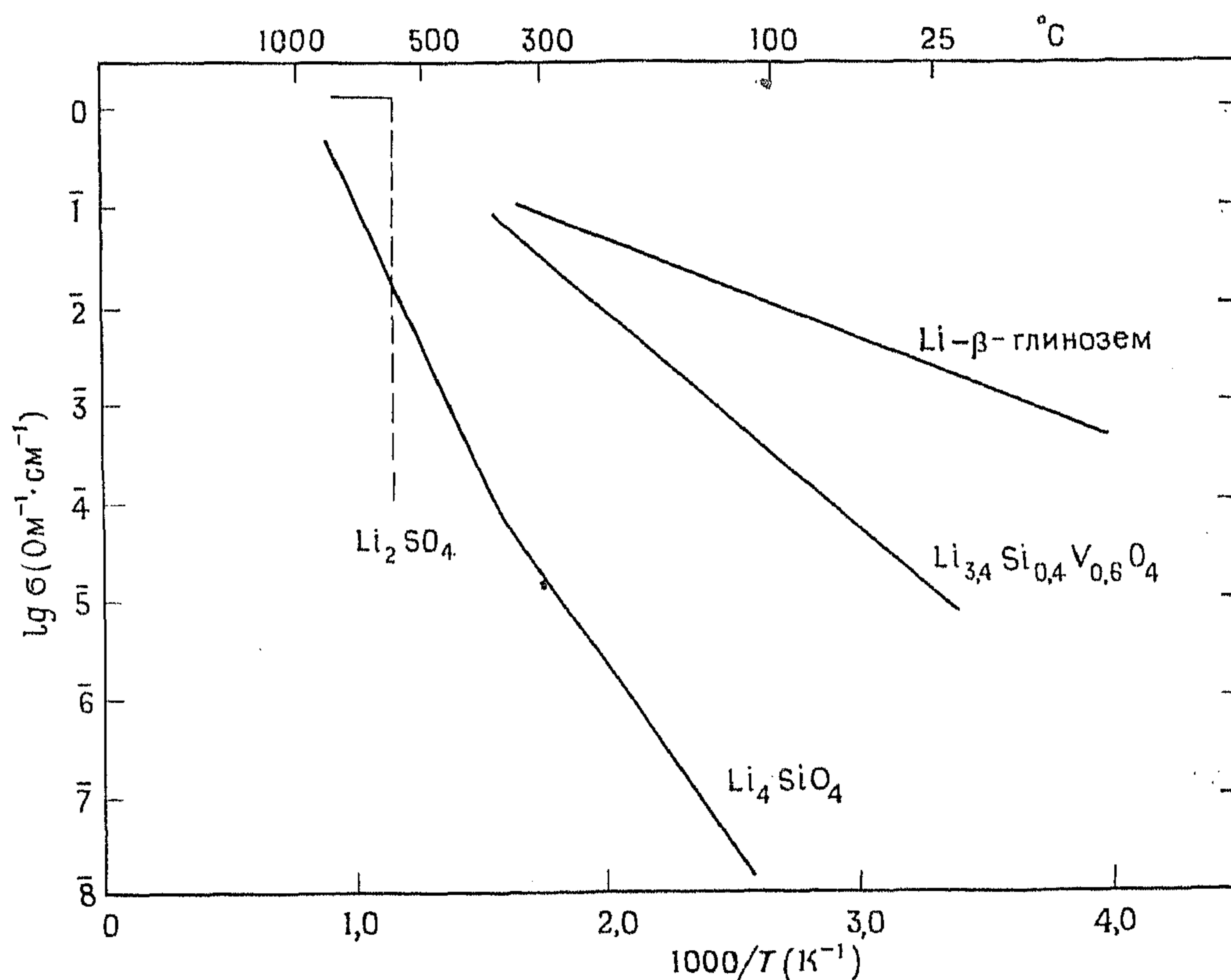
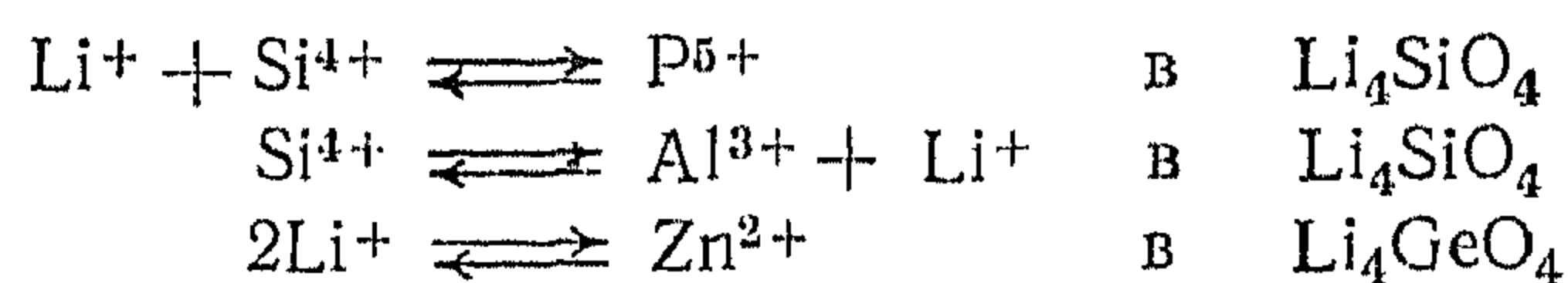


Рис. 13.19. Проводимость некоторых Li^+ -проводников.

общими гранями, внутри которых и размещаются ионы Li^+ . Путем ряда замещений, например



удалось на несколько порядков увеличить ионную проводимость матричных фаз; эффект оказался особенно значительным при невысоких температурах ($25\text{—}300^\circ\text{C}$). Наилучшей проводимостью в области умеренных температур среди материалов, полученных таким образом, обладает $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ (LISICON) — $\sigma = 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C , а при комнатной — состав $\text{Li}_{3,5}\text{V}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_4$ — $\sigma = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Весьма необычный эффект был обнаружен при изучении смесей LiI и Al_2O_3 . При том, что нет никаких свидетельств химического взаимодействия этих веществ, проводимость их экви-

молярной смеси на несколько порядков выше проводимости чистого LiI (чистый Al_2O_3 — практически изолятор) и при 25°C составляет $\sim 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Причина этого эффекта не вполне понятна, но возможно, что он связан с поверхностной проводимостью вдоль границы раздела зерен LiI и Al_2O_3^* . В связи с тем что LiI обладает исключительной гигроскопичностью, нельзя забывать и о возможной роли воды в возникновении высокой проводимости.

Множество разнообразных материалов было изучено с целью обнаружения в них протонной проводимости. Наилучшие результаты были получены на H_3O^+ - β -глиноземе и кислом уранилфосфате $\text{H}_2\text{UO}_2\text{PO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, имеющем при 25°C проводимость $\sim 4\cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

13.3. Методы измерения проводимости

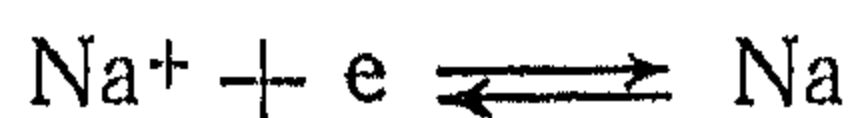
13.3.1. Измерения на постоянном токе

Точные измерения проводимости часто трудно выполнимы, в особенности если речь идет о поликристаллических материалах. В идеале следует измерять проводимость именно на постоянном токе, чтобы иметь уверенность в том, что полученная величина характеризует миграцию ионов на большие расстояния, а не диэлектрические потери, возникающие при колебаниях ионов внутри координационных полиэдров. Трудности осуществления измерений на постоянном токе связаны с проблемой нахождения электродного материала, совместимого с твердым электролитом и не приводящего к поляризации на границе электрод — электролит. Если, например, к кристаллу β -глинозема прижать два золотых электрода и приложить к ним небольшое ($\sim 100 \text{ мВ}$) напряжение, то ионы Na^+ будут мигрировать преимущественно к катоду и, не разряжаясь, скапливаться у границы электрод — электролит. При этом у анодной границы β -глинозем/золото образуется слой, обедненный ионами Na^+ . Эта ячейка ведет себя как конденсатор: при коротком замыкании в первое мгновение наблюдается импульс тока, величина которого зависит от прилагавшегося напряжения и сопротивления электролита, а затем экспоненциальное уменьшение тока во времени (рис. 13.20, б).

Проблема поляризации границ может быть решена путем использования *обратимых электродов*, т. е. электродов, которые одновременно обладают как электронной проводимостью, так

* За материалами, в которых проводимость возникает в результате смещения ионных кристаллов с высокодисперсной фазой, закрепилось название «дисперсоиды». — *Прим. перев.*

и проводимостью по тем ионам, которые подвижны в твердом электролите. Жидкий натрий — обратимый электрод для β -глинозема; на его границе с электролитом устанавливается равновесие:



Поляризация не возникает, так как ион Na^+ может легко пересекать границы электрод/электролит в обоих направлениях.

Весьма интересны электроды из материалов с широкой областью гомогенности*, предложенные впервые Стилом. Эти об-

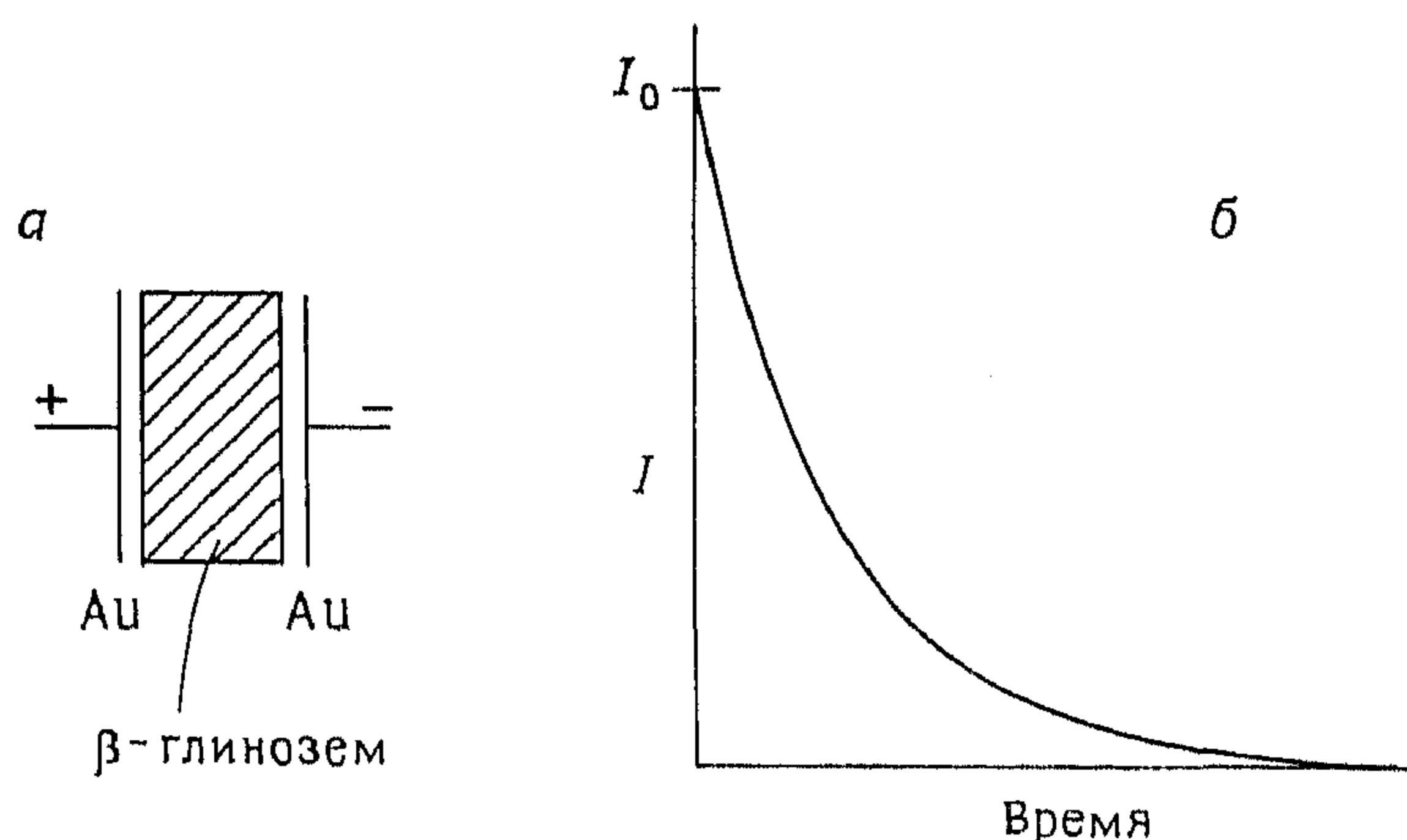
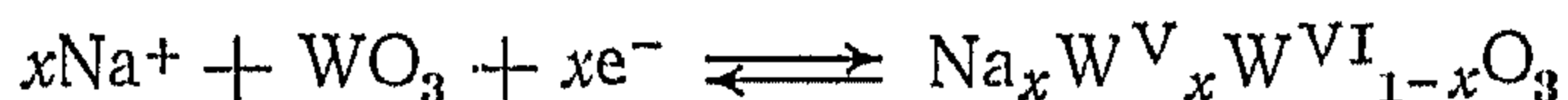


Рис. 13.20. Поляризация блокирующих электродов при измерениях на постоянном токе. *а* — схема ячейки; *б* — изменения тока по времени.

ратимые электроды меняют свой состав при введении или удалении подвижных ионов. Примером могут служить вольфрамовые бронзы Na_xWO_3 , в которых ионы Na^+ весьма подвижны. Материнская по отношению к этим соединениям структура WO_3 образована октаэдрами WO_6 , которые сочленены друг с другом вершинами (рис. 2.13). Такая каркасная структура пронизана трехмерной сеткой взаимосвязанных каналов, вдоль которых могут мигрировать катионы Na^+ или других щелочных металлов. Химические реакции в электродах, происходящие при введении или удалении катионов, связаны с изменением степени окисления вольфрама:



Дихалькогениды переходных металлов со слоистыми структурами, в частности TiS_2 , благодаря своей способности образовывать соединения внедрения с широкими областями гомоген-

* Автор относит эти материалы к твердым растворам. Хотя в общем случае последние действительно могут служить материалами для обратимых электродов, приведенные ниже конкретные примеры в советской научной литературе принято относить не к твердым растворам. — *Прим. перев.*

ности («интеркалаты» щелочных металлов) перспективны как электродные материалы. Щелочные ионы входят в структуру, раздвигая слои TiS_2 , и образуют при этом фазы переменного состава типа Li_xTiS_2 (рис. 2.9), где $0 \leq x \leq 1$. Эта реакция обратима, и при удалении ионов Li^+ структура TiS_2 полностью восстанавливается.

13.3.2. Измерения на переменном токе

Альтернативой метода измерения проводимости на постоянном токе являются измерения на переменном токе, выполненные в широком диапазоне частот. На основании этих измерений в удачном случае получают, кроме проводимости на постоянном токе, информацию об электродной емкости, емкостях и сопротивлениях межкристаллитных границ, а также о вкладе электронной проводимости.

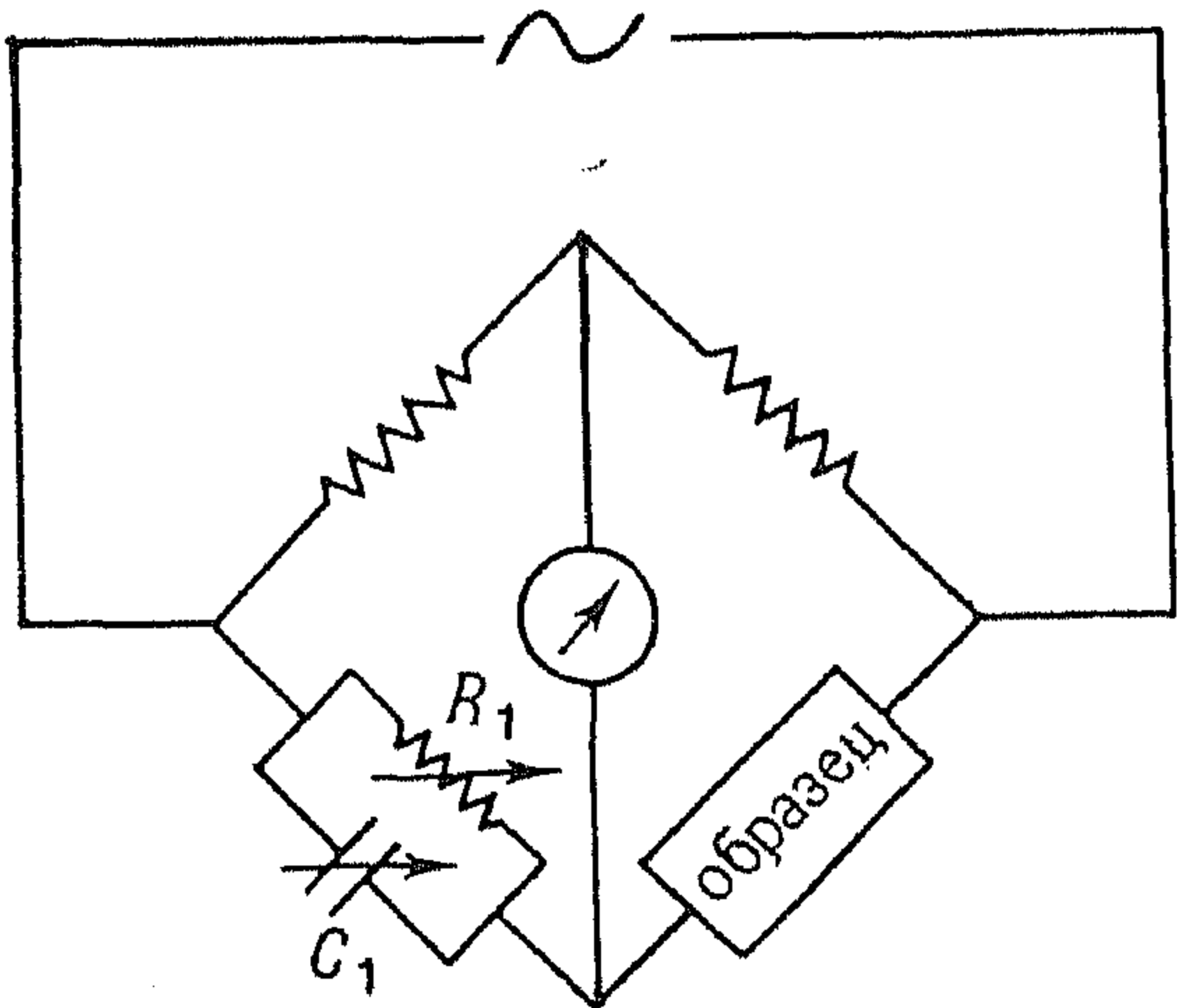


Рис. 13.21. Схема моста Уитстона для измерений R и C .

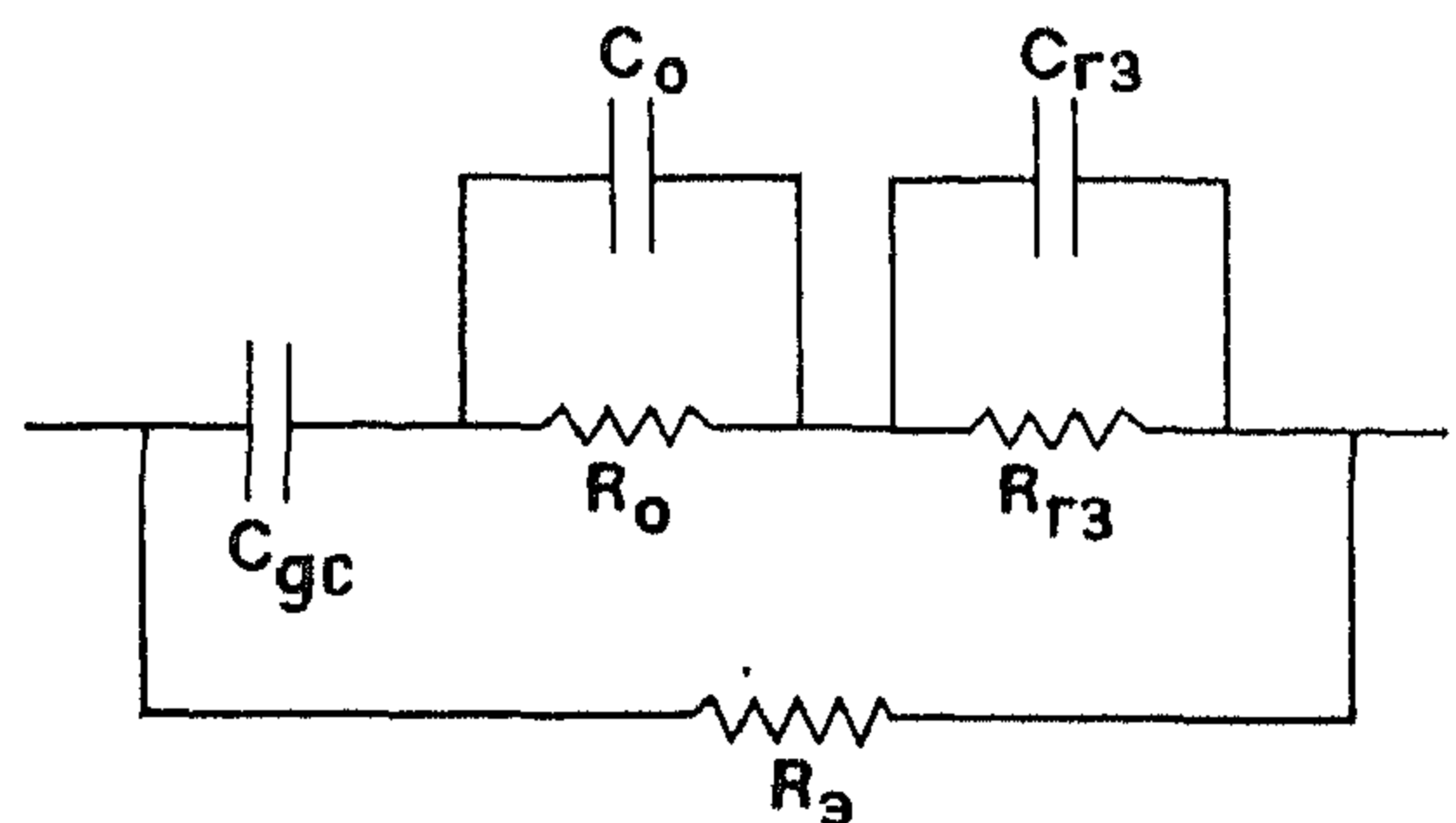


Рис. 13.22 Эквивалентная схема для поликристаллического твердого электролита. $R_{гз}$, $C_{гз}$ — сопротивление и емкость границ зерен; $R_{об}$, $C_{об}$ — объемные сопротивление и емкость; $R_э$ — электронное сопротивление; $C_{дс}$ — приэлектронная емкость двойного слоя.

Измерения на переменном токе часто проводят, используя электрическую схему типа моста Уитстона; при этом сопротивление R и емкость C изучаемого образца уравниваются переменными резисторами и конденсаторами (рис. 13.21). Переменные элементы R и C могут быть соединены параллельно (так называемый мост адмиттанса, рис. 13.21) или последовательно (импедансный мост). Основная проблема измерений проводимости на переменном токе заключается в правильной

интерпретации результатов, которая усложняется тем, что *эквивалентная схема ячейки* (т. е. схематическое представление последней в виде комбинации сопротивлений и емкостей), как правило, неизвестна и, по сути, образец с примыкающими электродами представляет собой электрический «черный ящик». Это означает, что величины R и C , найденные при уравнивании моста на какой-либо фиксированной частоте, совсем не обязательно должны соответствовать реальным R и C образца или ячейки. Поэтому необходимо проводить измерения в широком интервале частот и выделять ту область, где измеряемые величины соответствуют истинному объемному сопротивлению образца.

Многие измерения на переменном токе выполнены с применением блокирующих электродов из золота. В этом случае не происходит разряда ионов или других реакций на границе электрод — электролит и, следовательно, эта граница может быть эквивалентно представлена как емкость двойного слоя $C_{дс}$, типичная величина которой составляет $1 \cdot 10^{-6}$ Ф/см². Емкость двойного слоя последовательно соединена с сопротивлением образца. В поликристаллических материалах общее сопротивление образца представляет собой сумму объемного сопротивления зерен $R_{об}$ и межзеренного сопротивления $R_{гз}$ (иначе сопротивление границ зерен) (рис. 13.22). $R_{гз}$ шунтировано емкостью границ зерен $C_{гз}$, величина которой обратно пропорциональна толщине межзеренного граничного слоя. Емкость плоского конденсатора определяется выражением

$$C = \varepsilon' \varepsilon_0 A d^{-1}$$

где A — площадь обкладок, d — расстояние между ними, ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, равная $8,85 \cdot 10^{-14}$ Ф/см, ε' диэлектрическая проницаемость среды, заполняющей пространство между обкладками. Обычно $C_{гз} = 10^{-9}$ Ф = 1 нФ, тогда как сопротивление границ зерен трудно характеризовать типичной величиной. Как правило, удельное сопротивление (т. е. сопротивление, отнесенное к единичной длине) границ зерен больше, чем объемное сопротивление кристалла, но так как границы зерен могут быть на несколько порядков тоньше самих зерен, то в действительности $R_{гз}$ может быть и меньше, чем $R_{об}$. Величины сопротивлений $R_{об}$ и $R_{гз}$ почти всегда сильно зависят от температуры, тогда как для емкостей эта зависимость не характерна. Объемное сопротивление $R_{об}$ шунтировано объемной емкостью $C_{об}$ (рис. 13.22), связанной с геометрической емкостью* образца (или ячейки) C_0 и диэлектрической проница-

* C_0 — геометрическая емкость ячейки, она тождественна емкости ячейки с тем же расположением электродов, «заполненной» вакуумом.

емостью твердого электролита соотношением

$$\epsilon' = C_{об} / C_0 \quad (13.15)$$

Применяя представления и термины, принятые для диэлектриков (например, термин «диэлектрическая проницаемость»), к ионным проводникам, следует делать это, отдавая себе отчет в том, что эти группы веществ противоположны по электрическим свойствам. Диэлектрическая проницаемость твердых электролитов характеризует их в отсутствии перемещения ионов на большие расстояния. Экспериментально величина ϵ' может быть найдена из измерений на переменном токе, если частота настолько велика, что направление приложенного электрического поля меняется прежде, чем ионы смогут значительно сдвинуться с места. Таким образом, как и в обычных диэлектриках, величины ϵ' и $C_{об}$ связаны с поляризацией атомов и электронов. Типичные значения ϵ' лежат в интервале от 5 до 20. Если принять геометрическую постоянную ячейки* равной 1, то $\epsilon' = C_{об}/\epsilon_0$, откуда $C_{об} \approx 10^{-12}$ Ф (≈ 1 пФ).

Если твердый электролит характеризуется значительным вкладом электронной проводимости, то в эквивалентной схеме ячейки это отражают, включая параллельно контуру электронное сопротивление $R_э$. Если электронное сопротивление достаточно мало, оно может закорачивать весь контур, включая емкость двойного слоя на границах электрод — электролит. Однако в большинстве твердых электролитов $R_э \gg (R_{гз} + R_{об})$ и в таких случаях закорачивание электронным сопротивлением можно не принимать во внимание.

Моделирование процессов в ячейках с твердыми электролитами требует построения сложных эквивалентных схем типа такой, как показана на рис. 13.22. Основная задача исследования при этом сводится к построению эквивалентной схемы, адекватно отражающей электрохимические процессы в ячейке, а также к расчету различных омических и емкостных параметров этой схемы. При проведении измерений по мостовой схеме на постоянной частоте можно получить лишь результирующие значения R и C ячейки, отражающие в обобщенном виде всю совокупность происходящих процессов. Гораздо большую информацию можно получить при изучении частотных зависимостей R и C . Не имея возможности полностью изложить теорию этого метода, приведем ниже лишь краткое описание его возможностей в применении к исследованию твердых электролитов**.

* То есть произведение $A \cdot d^{-1}$ в формуле для емкости плоского конденсатора (см. выше). — *Прим. перев.*

** Теория методов исследования твердых электролитов с помощью переменного тока подробно изложена в кн. Графова и Укше (дополнительная литература). — *Прим. перев.*

Напомним, что величина тока I , проходящего через сопротивление R при приложении поля E , определяется законом Ома

$$I = E/R \quad (13.16)$$

и не зависит от частоты поля. Конденсатор блокирует прохождение постоянного тока, а проходящий через него переменный ток, описывается выражением

$$I = j\omega CE \quad (13.17)$$

где ω — угловая частота ($\omega = 2\pi f$), а $j = \sqrt{-1}$. Эти соотношения для R и C можно записать в виде

$$I = E/Z \quad (13.18)$$

где Z — *полное сопротивление (импеданс)* цепи. Емкостное сопротивление является мнимой величиной, так как содержит множитель j . Это означает, что между синусоидальным напряжением и током имеется сдвиг по фазе на 90° (ток опережает напряжение на 90°). При последовательном соединении сопротивле-

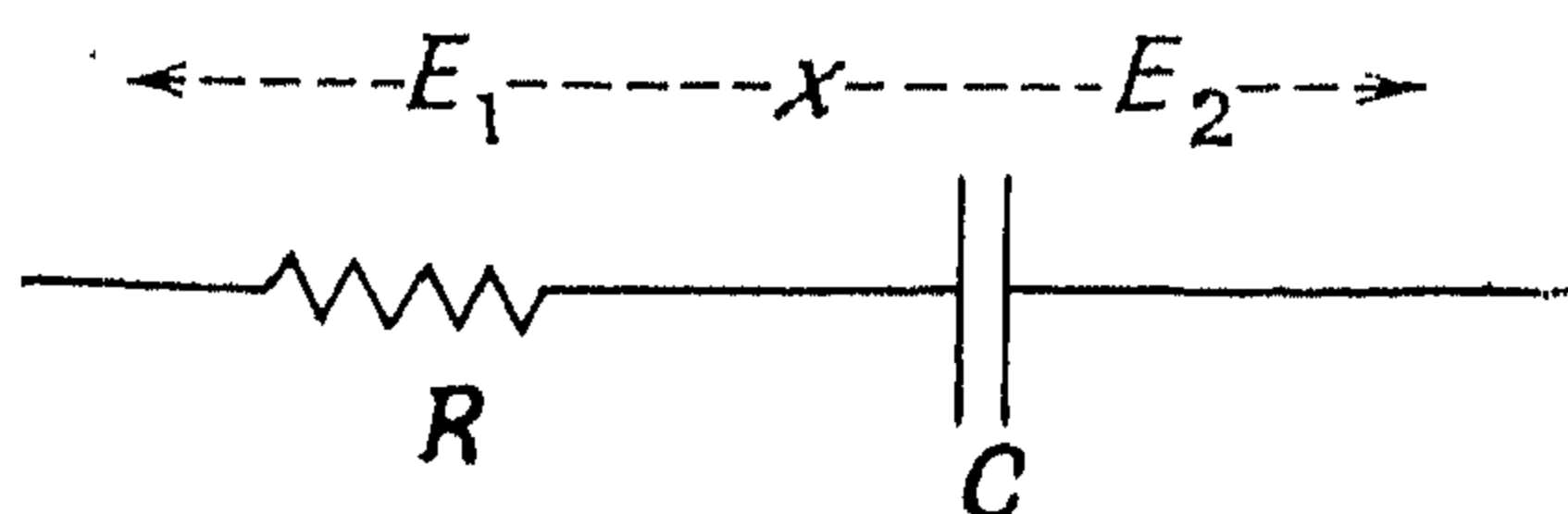


Рис. 13.23. Последовательное соединение сопротивления и емкости. E_1 и E_2 — соответствующие падения напряжений.

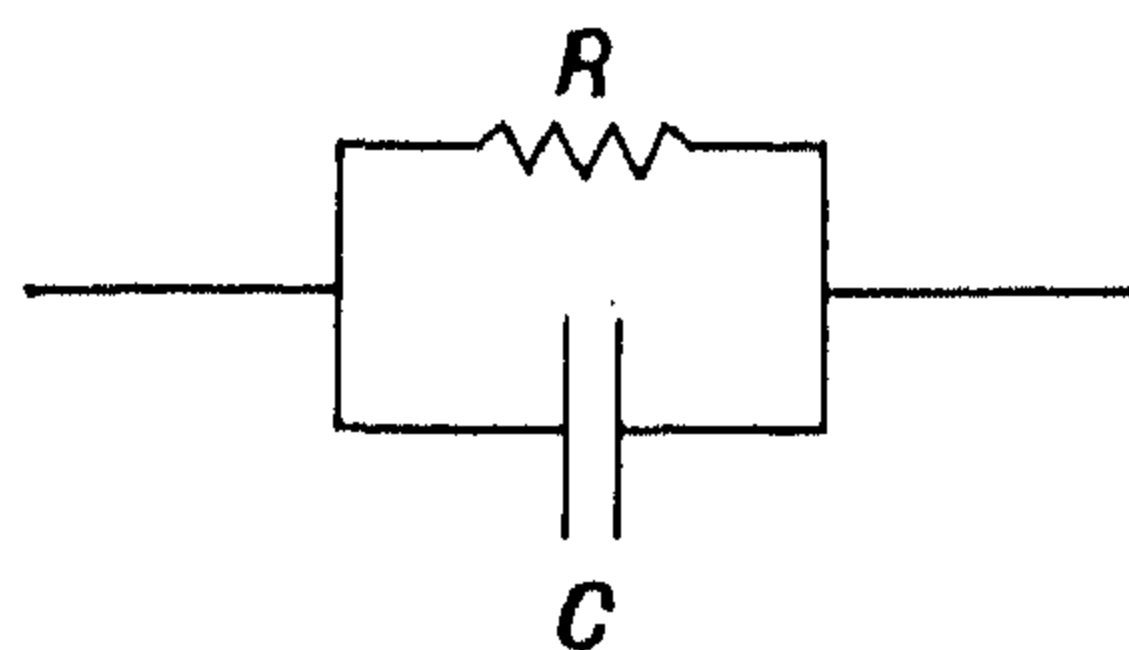


Рис. 13.24. Параллельное соединение сопротивления и емкости.

ния и емкости (рис. 13.23) полное падение напряжения в цепи E складывается из падений на двух участках:

$$E = E_1 + E_2$$

и, следовательно, полное сопротивление определяется выражением

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C} = R - \frac{j}{\omega C} \quad (13.19)$$

Как видно, полное сопротивление включает в себя действительную и мнимую части (R и $1/j\omega C$) и потому называется *комплексным сопротивлением (или импедансом)*, которое обозначается звездочкой Z^* ,

$$Z^* = Z' - jZ'', \quad \text{где } Z' = R, \quad Z'' = 1/\omega C \quad (13.20)$$

При параллельном соединении R и C (рис. 13.24), складывая обратные величины омического и емкостного сопротивлений, рассчитывают обратную величину импеданса

$$A^* = 1/Z^* = (1/R) + j\omega C \quad (13.21)$$

называемую *адмиттансом* цепи, который, так же как импеданс, разделяется на действительную и мнимую части:

$$A^* = A' + jA'',$$

где

$$A' = 1/R \quad \text{и} \quad A'' = \omega C$$

(13.22)

Импеданс для схемы, изображенной на рис. 13.24, можно представить как обратную величину адмиттанса:

$$\begin{aligned} Z^* &= (A^*)^{-1} = [(1/R) + j\omega C]^{-1} = R/(1 + j\omega RC) \\ &= \frac{R(1 - j\omega RC)}{(1 + j\omega RC)(1 - j\omega RC)} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - R \frac{j\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \end{aligned} \quad (13.23)$$

Откуда

$$Z' = R/[1 + (\omega RC)^2] \quad \text{и} \quad Z'' = R \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2}$$

Формулы для вычисления импеданса и адмиттанса могут быть выведены для любого сочетания омических сопротивлений и

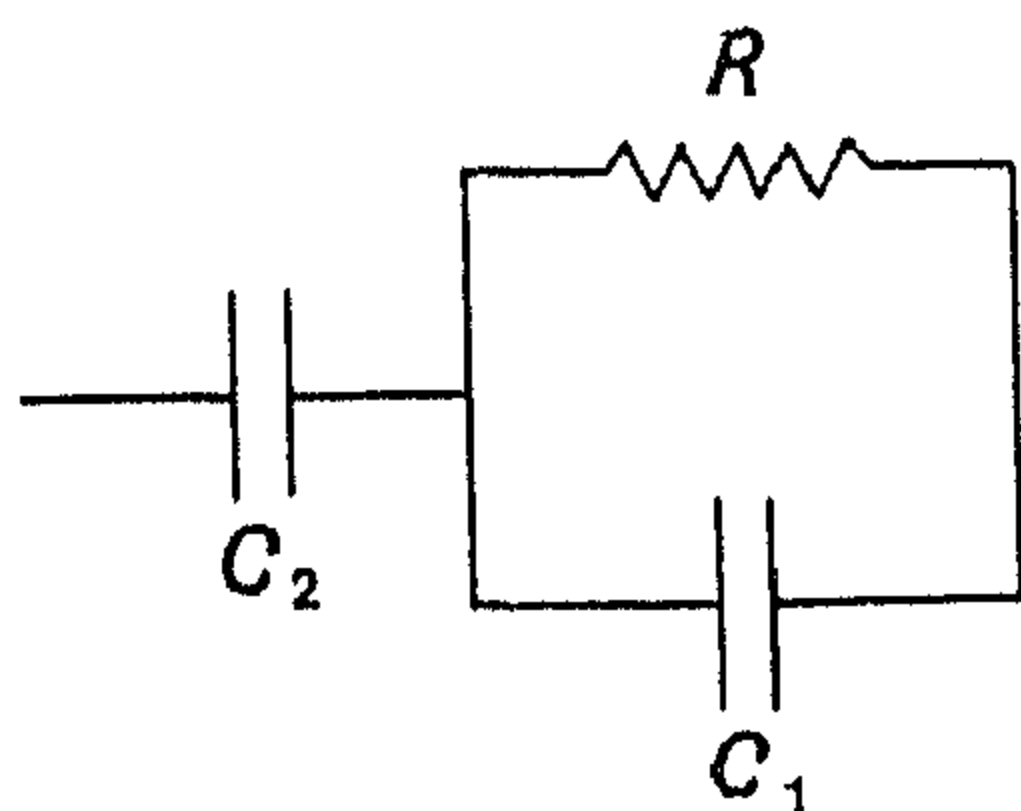


Рис. 13.25. Эквивалентная схема ячейки из твердого электролита с блокирующими электродами без учета сопротивления границ зерен.

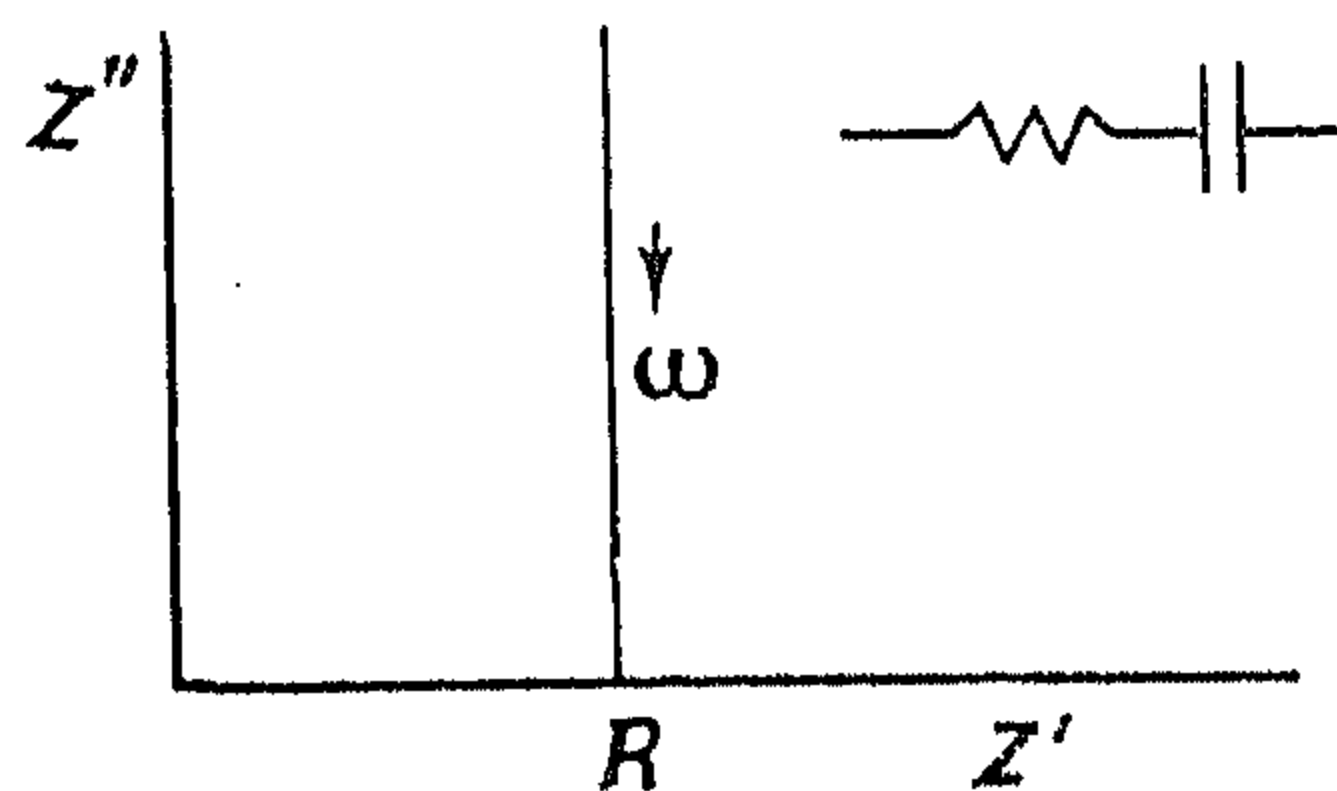


Рис. 13.26. Импеданс ячейки с последовательным соединением R и C .

емкостей, однако сложность этих соотношений резко возрастает с увеличением числа составляющих RC -элементов. Так, для эквивалентной схемы, моделирующей электрическое поведение монокристалла твердого электролита с двумя блокирующими электродами (рис. 13.25), импеданс Z^* и адмиттанс A^* могут быть вычислены по формулам

$$Z^* = \left(\frac{1}{R} + j\omega C_1 \right)^{-1} + \frac{1}{j\omega C_2} \quad (13.24)$$

$$A^* = \left[\left(\frac{1}{R} + j\omega C_1 \right)^{-1} + \frac{1}{j\omega C_2} \right]^{-1} \quad (13.25)$$

Для эквивалентной схемы, изображенной на рис. 13.22:

$$A^* = \frac{1}{R_э} + \left[\frac{1}{j\omega C_{де}} + \left(\frac{1}{R_{об}} + j\omega C_{об} \right)^{-1} + \right. \\ \left. + \left(\frac{1}{R_{гз}} + j\omega C_{гз} \right)^{-1} \right]^{-1} \quad (13.26)$$

Представление этого уравнения в форме, позволяющей разделить действительную и мнимую части, существенно удлиняет его запись; читатель может самостоятельно попытаться выполнить это преобразование.

Обработка данных, полученных в экспериментах на переменном токе, выполняется путем их представления на комплексной плоскости (метод годографа) в координатах мнимая часть (например, Z'') — действительная часть (Z'). Будучи нанесены на график в линейном масштабе, экспериментальные точки обычно образуют полуокружности и/или лучи. Например, импеданс схемы последовательного соединения R и C (рис. 13.23) дает в Z^* -комплексной плоскости вертикальный луч, так как Z' — величина постоянная и равная R , а Z'' уменьшается с ростом ω (рис. 13.26). Параллельное соединение R и C (рис. 13.24) дает в Z^* -плоскости полуокружность, которая на рис. 13.27 построена для значений $R=10^3$ Ом и $C=10^{-6}$ Ф. Полуокружность пересекает действительную ось Z' в точках 0 и R , а ее максимум соответствует $Z'=0,5 R$ и наблюдается при частоте, удовлетворяющей условию $\omega RC=1$.

В более сложных эквивалентных схемах каждому параллельно подключенному RC -элементу отвечает своя полуокружность в комплексной Z^* -плоскости. Например, схеме, представленной на рис. 13.22, благодаря параллельному соединению $R_{об}$, $C_{об}$ и $R_{гз}$, $C_{гз}$ должны соответствовать два полукруга. В схеме, приведенной на рис. 13.25, элементам R и C_1 отвечает полуокружность, а последовательно включенной емкости C_2 — луч (рис. 13.28).

Значения R определяют по пересечению луча или полуокружности с осью Z' . Учитывая то, что каждая точка полуокружности или луча соответствует определенной частоте, при измерениях чрезвычайно важно охватить достаточно широкий интервал частот. Напротив, результаты, полученные на единственной частоте, трудно интерпретировать, так как неизвестно, лежат ли они на луче (и тогда величина R найдена корректно) или на полуокружности (и тогда найденная величина Z' меньше действительного значения R). Эквивалентная схема ячейки с твердым электролитом может быть построена также только по результатам экспериментов, выполненных в широком интервале частот. Например, наличие вертикального луча в комплек-

снот плоскости Z^* при низких частотах свидетельствует о наличии в эквивалентной схеме большой последовательно включенной емкости. Это в свою очередь может означать, что электроды являются блокирующими, а электронная проводимость пренебрежимо мала по сравнению с ионной проводимостью. Если экспериментальные данные целиком ложатся на единственную полуокружность, как на рис. 13.27, то это может означать как отсутствие последовательной емкости в эквивалентной схеме, так и то, что она проявляется только в области более низких частот (рис. 13.28).

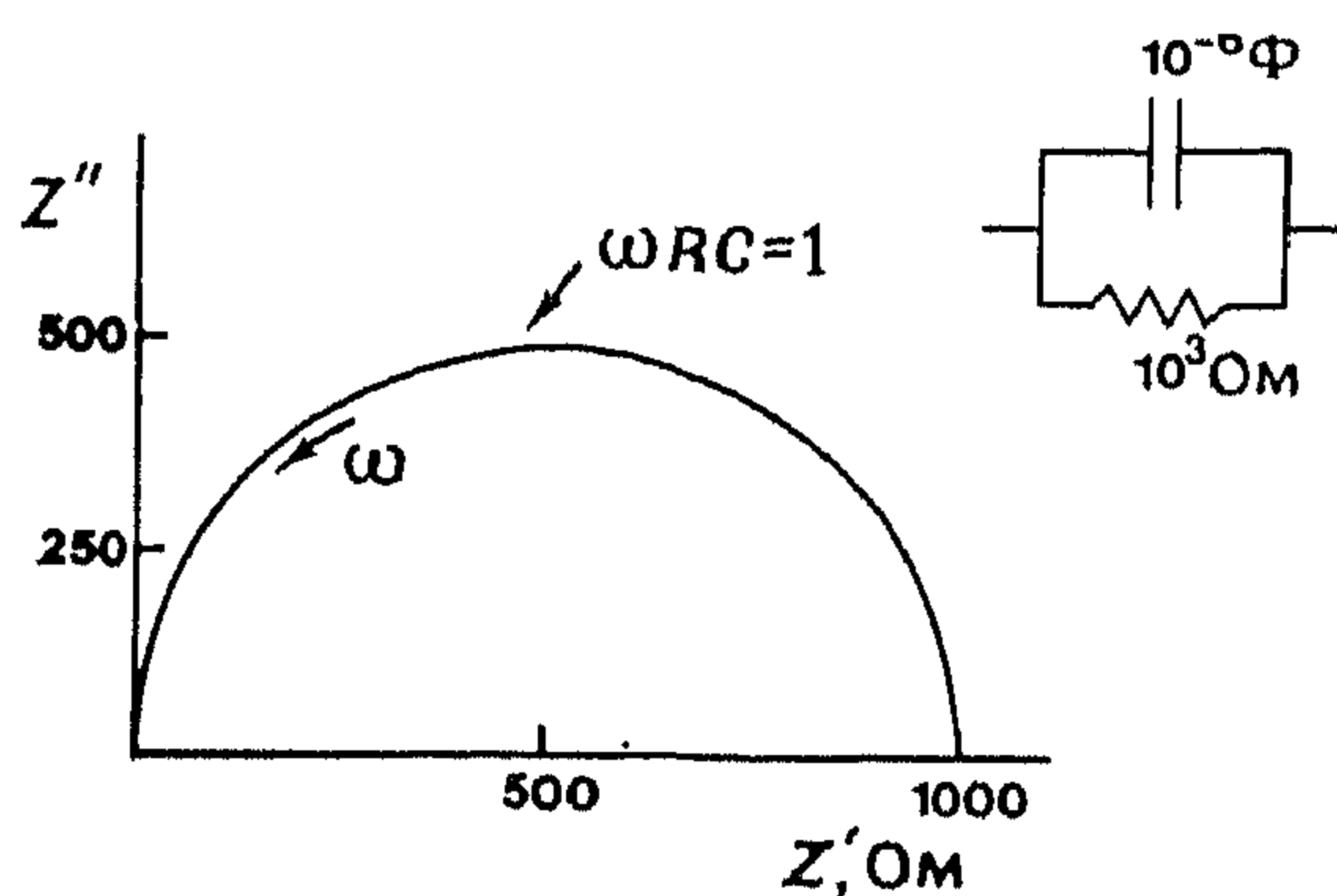


Рис. 13.27. Импеданс ячейки с параллельным соединением R и C .

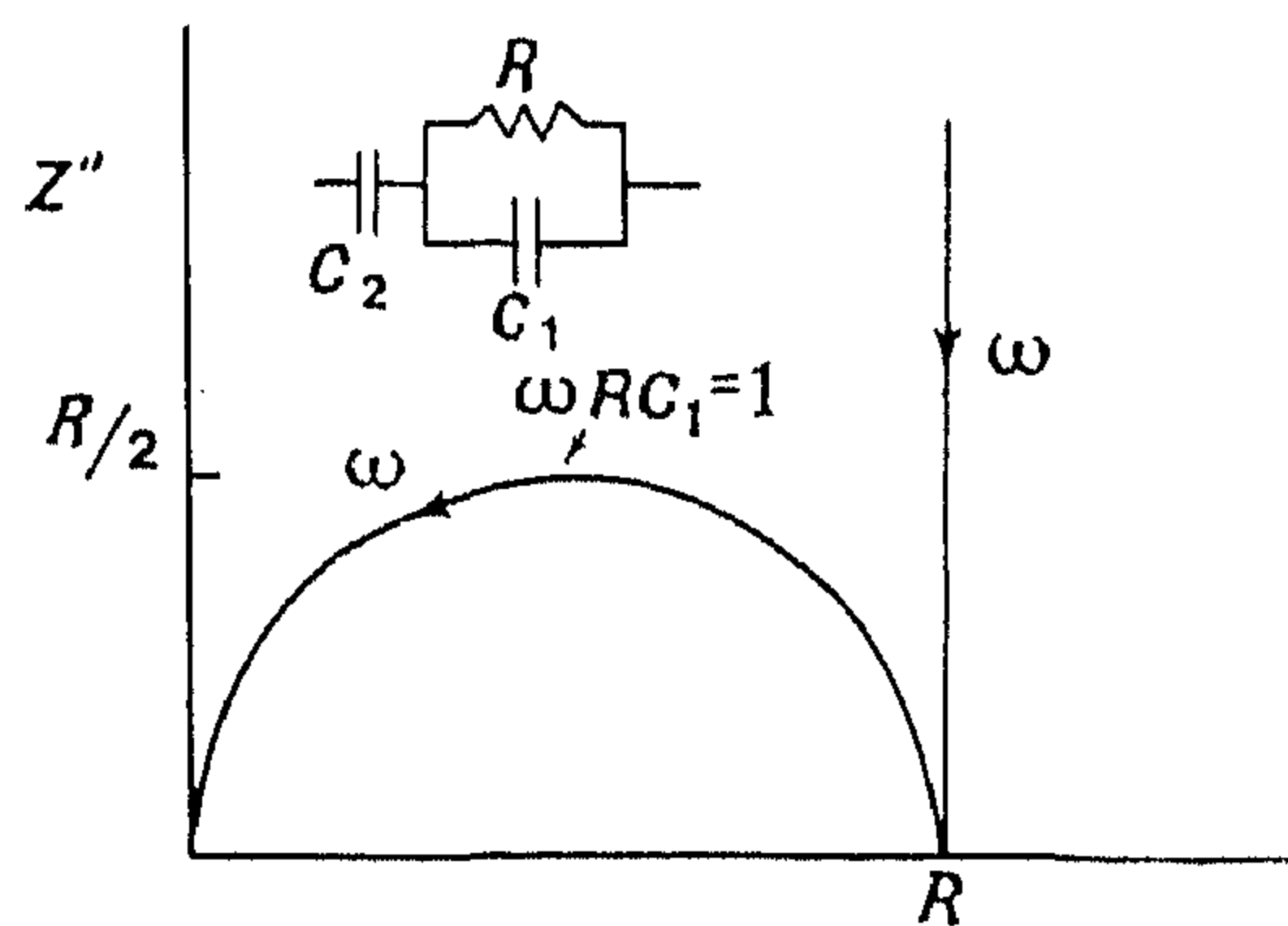


Рис. 13.28. Полуокружность и вертикальная прямая на графике импеданса в комплексной плоскости Z^* .

Напомним вкратце основную последовательность построений в комплексной плоскости. Если для измерений использован импедансный мост, то полученные величины соответствуют последовательному сопротивлению R_s и последовательной емкости C_s . Для построения зависимости Z'' от Z' экспериментальные результаты представляют в форме импеданса:

$$Z^* = R_s + 1/j\omega C_s; \quad Z' = R_s; \quad Z'' = 1/\omega C_s$$

и затем строят зависимость Z'' от Z' . Для построения не требуется каких-либо априорных допущений или знания уравнений импеданса ячейки. Этот метод «работает», потому что при каждой частоте подбором переменных R и C производится балансировка моста и в нулевой точке $Z'_{\text{ячейка}} = R$, а $Z''_{\text{ячейка}} = 1/\omega C_s$. Выполняя анализ в комплексной плоскости, строят зависимость одной переменной от другой и подбирают уравнение, выражающее объективную взаимосвязь этих переменных.

Все рассмотренные выше примеры анализировались путем построения зависимостей в плоскости комплексного импеданса. В целом же существуют четыре основных способа представле-

ния и анализа экспериментальных результатов, полученных на переменном токе:

<i>комплексный импеданс</i>	$Z^* = R_s - \frac{j}{\omega C_s}$	(индекс s означает измерения при последовательном подключении)	(13.27)

<i>комплексный адмиттанс</i>	$A^* \quad (\text{или} \quad Y^*) =$ $= (Z^*)^{-1} =$ $= (R_p)^{-1} + j\omega C_p$	(индекс p означает измерения при параллельном подключении)	(13.28)

<i>комплексная проницае- мость</i>	$\epsilon^* = A^* / j\omega C_0 = \epsilon' - j\epsilon''$	(13.29)

<i>комплексный электриче- ский модуль</i>	$M^* = (\epsilon^*)^{-1} = j\omega C_0 Z^* =$ $= M' + jM''$	(13.30)

Различные формы представления результатов соответствуют различным способам записи уравнений для любой R, C -схемы и в принципе все содержат одну и ту же информацию. Однако разные способы обработки результатов помогают выделить те или иные особенности исследуемой цепи. Для более сложных цепей целесообразно обрабатывать результаты измерений, применяя одновременно различные способы, чтобы извлечь из эксперимента максимум информации. Так, частотная зависимость импеданса лучше выявляет участки цепи с наибольшими омическими сопротивлениями. В поликристаллических материалах, имеющих относительно большее сопротивление границ зерен и малое объемное сопротивление кристаллитов, при исследовании импеданса проявляются в первую очередь именно эти межкристаллитные сопротивления, а объемные сопротивления могут быть на их фоне замаскированы. Напротив частотная зависимость комплексного электрического модуля позволяет выявить элементы с минимальной емкостью. В этом случае на результаты исследования поликристаллических материалов в основном влияют объемные свойства кристаллитов, а влияние межкристаллитных границ может быть малозаметным. Таким образом, применяя оба способа обработки экспериментальных данных можно раздельно анализировать явления, происходящие на границе кристаллитов и в их объеме.

13.4. Другие экспериментальные методы

При исследовании твердых электролитов с различным успехом применяют широкую гамму экспериментальных методов. В области высоких частот (10^9 — 10^{13} Гц) метод электропроводности дополняют спектроскопия дальней ИК-области, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) и микроволновая

спектроскопия. Широкие пики, наблюдающиеся в спектрах, полученных этими методами, связаны с колебаниями подвижных ионов и дают некоторую информацию о механизме проводимости. Например, появление в КР-спектре пика при 69 см^{-1} в смешанном Na^+/K^+ -глиноземе было объяснено возникновением межузельных пар ионов K^+ , что, по-видимому, можно считать еще одним свидетельством в пользу межузельного механизма проводимости в β -глиноземе (разд. 13.2.1). Часто, однако, интерпретация подобных результатов спектроскопических исследований вызывает затруднения и оказывается неоднозначной. Примеры использования метода ЯМР-спектроскопии для изучения механизма миграции ионов рассмотрены в гл. 3.

Термодинамические исследования фазовых переходов в твердых электролитах (разд. 13.2.3) дают возможность оценить по величине энтропии степень ионного разупорядочения. Измерение коэффициентов диффузии весьма продуктивно дополняет информацию, полученную при измерении электропроводности. При радиометрическом изучении диффузии на поверхность исследуемого материала (например, кристалла Na^+ - β -глинозема) наносится тонкая пленка вещества, содержащего радиоактивный подвижный ион (например, Na^{+*}). При последующем отжиге Na^{+*} диффундирует в объем кристалла. После определенного времени отжига кристалл извлекают из печи и разрезают на тонкие пластинки параллельно той грани кристалла, на которую вначале был нанесен радиоактивный изотоп. Измерения активности каждой пластинки с последующим построением концентрационного профиля радиоактивной метки по глубине кристалла дают возможность определить коэффициент диффузии D_{Na^+} . В дальнейшем из этих результатов по уравнению Нернста — Эйнштейна можно рассчитать проводимость, что является независимым способом ее оценки. В том случае, когда есть возможность выполнить измерения электропроводности и диффузии с необходимой точностью, сопоставление этих результатов дает величину фактора Хейвена, несущего информацию о механизме проводимости. Основные недостатки этого метода связаны с необходимостью разрушения кристалла при его исследовании и большой длительностью экспериментов. Для исследования диффузии при каждой следующей температуре необходим новый кристалл, что может сказываться на воспроизводимости результатов. Другой способ исследования диффузии с помощью радиоизотопов, не требующий, однако, разрушения образца, основан на ионном обмене изучаемого образца с жидкой средой (раствор или расплав), в которую он помещен. Радиоактивные ионы, введенные в эту жидкую среду, диффундируют в изучаемый кристалл, а нерадиоактивные ионы, напротив, диффундируют из кристалла в жидкую среду. Через

определенное время кристалл вынимают из жидкости, обмывают с поверхности и измеряют радиоактивность всего образца. Ионный обмен повторяют несколько раз и из результатов измерения радиоактивности рассчитывают, как и в предыдущем способе, коэффициент диффузии и электропроводность.

13.5. Применение твердых электролитов

13.5.1. Принципы действия электрохимических ячеек

На основе твердых электролитов могут быть созданы электрохимические ячейки, предназначенные для решения разнообразных научных и технологических задач, что, безусловно, стимулирует интерес к исследованию материалов этого класса, обладающих ионной проводимостью. Особую важность они приобретают в тех многочисленных практических приложениях, где жидкие электролиты оказываются неприменимыми.

Рассмотрим ячейку, схематически показанную на рис. 13.29, которая состоит из твердого электролита, разделяющего два электродных пространства, причем последние могут содержать твердые фазы, жидкости или газообразные вещества одинаковой или различной химической природы. Например, по обе стороны от твердого электролита может находиться газообразный кислород при двух различных парциальных давлениях или же с одной стороны — натрий, а с другой — сера.

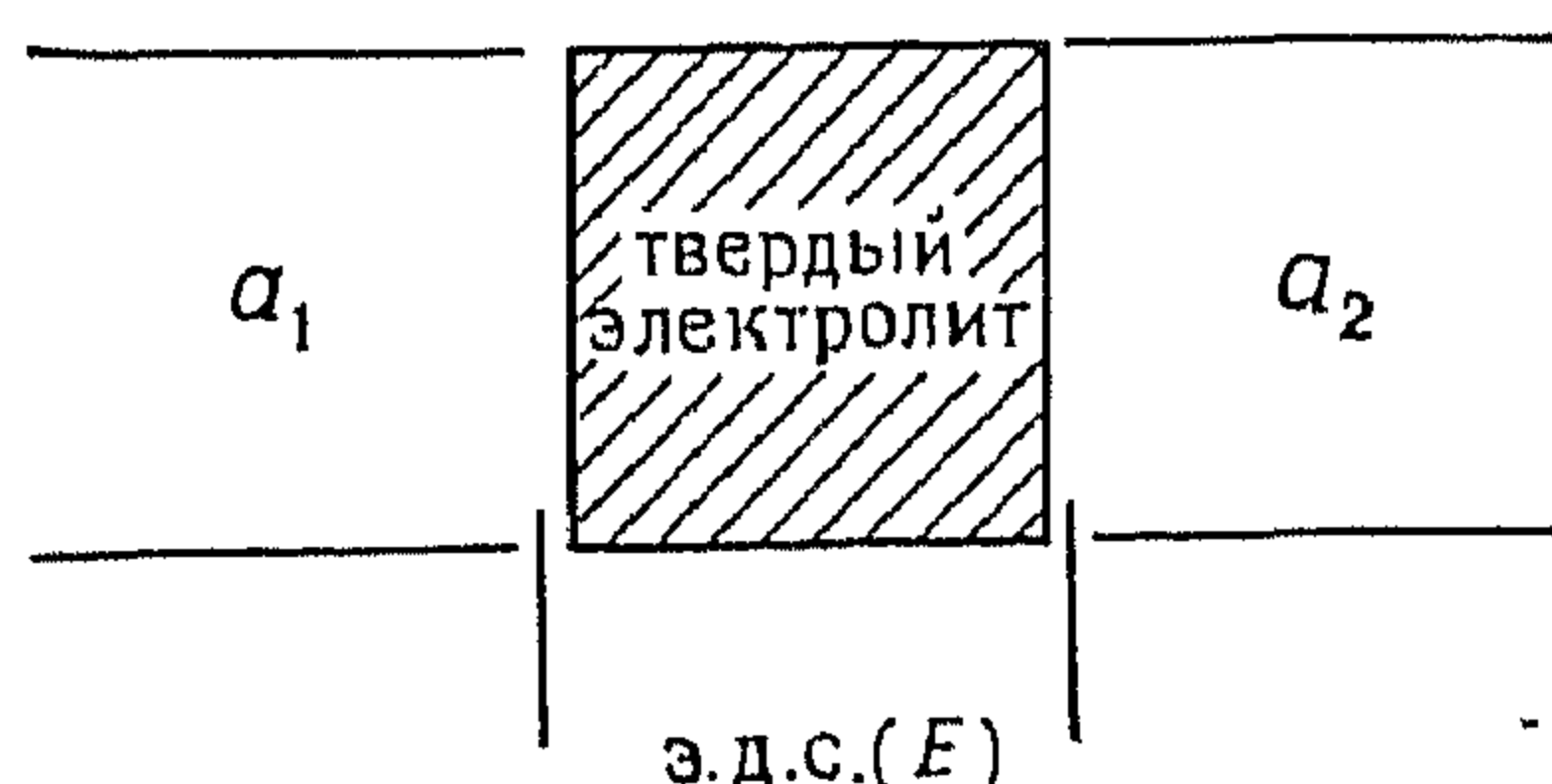
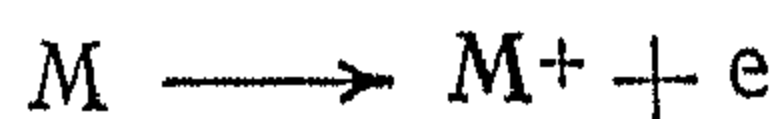


Рис. 13.29. Электрохимическая ячейка с твердым электролитом.

Э. д. с., возникающая в результате электрохимической реакции в такой ячейке, подчиняется уравнению Нернста

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (13.31)$$

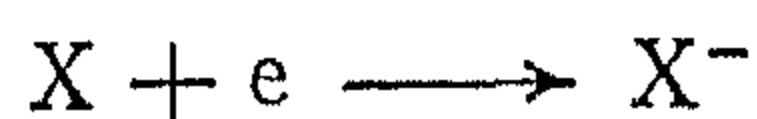
На каждой границе электрод — электролит устанавливается окислительно-восстановительный потенциал; так, проходящему на аноде процессу окисления



соответствует

$$E_1 = E^0_{M/M^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[M^+]}{[M]} \quad (13.32)$$

где E^0_{M/M^+} — стандартный окислительно-восстановительный потенциал этой реакции, $[M^+]$ и $[M]$ — концентрации частиц, F — постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл. Ионы M^+ , возникающие на аноде, двигаются через твердый электролит и реагируют на катоде с анионами X^- , образующимися в результате реакции восстановления



которой соответствует окислительно-восстановительный потенциал

$$E_2 = E^0_{X^-/X} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[X]}{[X^-]} \quad (13.32a)$$

Алгебраическая сумма E_1 и E_2 дает э. д. с. цепи, связанную со свободной энергией ΔG суммарной (потенциалообразующей) реакции ячейки $M + X \rightarrow MX$ соотношением

$$\Delta G = -nEF \quad (13.33)$$

Электрохимические ячейки с твердыми электролитами можно использовать для термодинамических исследований, в первую очередь для определения величин свободных энергий образования различных соединений. Например, ячейка



была использована для измерения свободной энергии образования Ag_2S . В этой ячейке проходит реакция



Поскольку серебро и сера находятся в стандартном состоянии, то

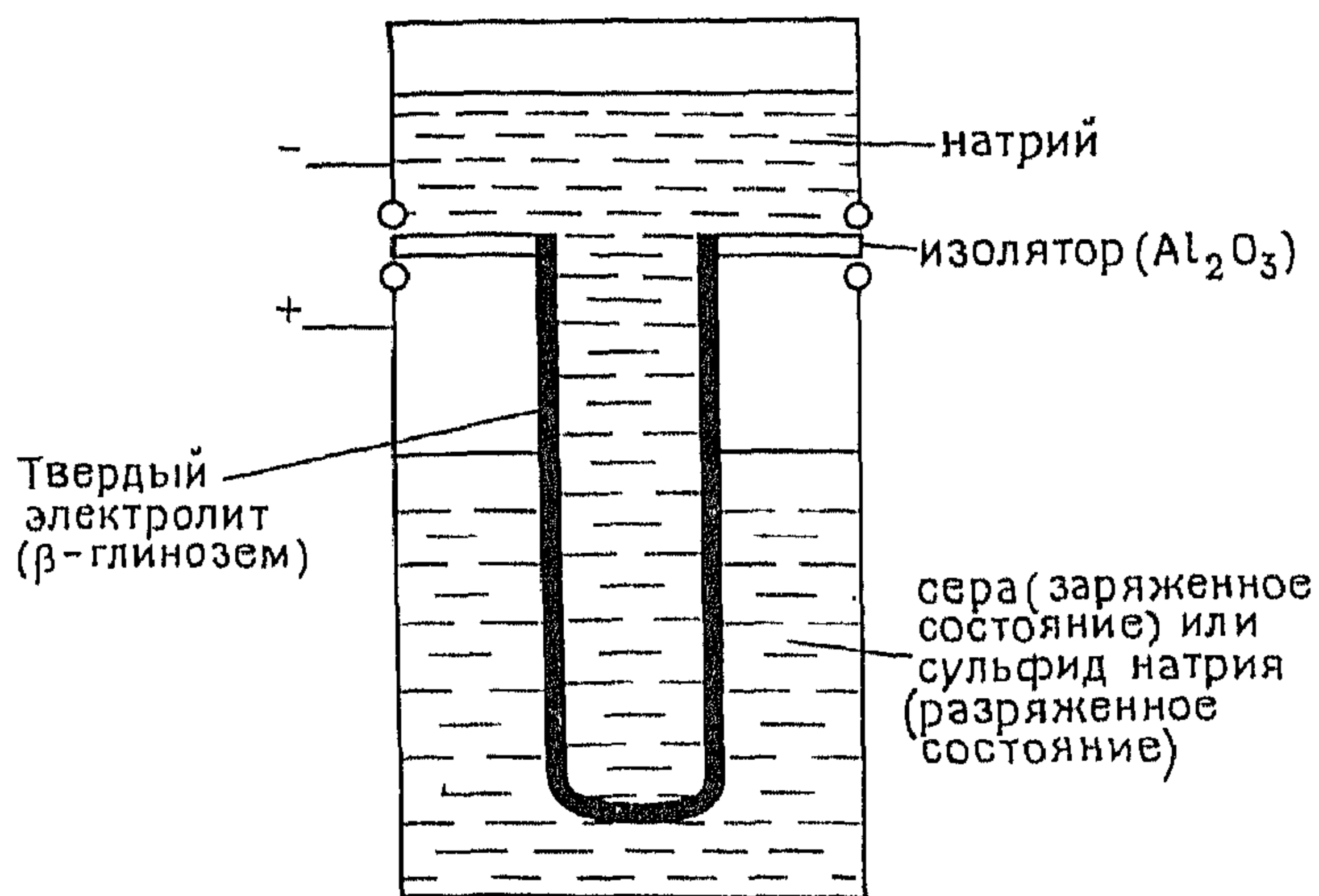
$$\Delta G^0_{Ag_2S} = -2EF \quad (13.34)$$

Получив из эксперимента температурную зависимость э. д. с. ячейки, можно рассчитать энтропию и энтальпию потенциалообразующей реакции.

13.5.2. Источники тока

Потенциальная возможность создания новых источников тока на основе твердых электролитов — наиболее существенный стимул для исследования этих материалов. Среди элементов с твердым электролитом с технической точки зрения наиболее важен, по-видимому, серно-натриевый элемент, в котором используется Na^+ - β -глинозем (рис. 13.30). Он представляет собой вторичный источник тока (аккумулятор) с высокими удельными (т. е. рассчитанными на единицу массы) показателями

энергоемкости и мощности. Серно-натриевые аккумуляторы разрабатываются в первую очередь для электромобилей и систем выравнивания мощности электростанций, в настоящее время во многих странах эти аккумуляторы проходят стадию испытаний и усовершенствования. Очень упрощенно устройство серно-натриевого элемента можно описать следующим образом: твердый электролит β -глинозем разделяет расплавы металлического натрия (анод) и серы (катод). Обычно твердый электролит представляет собой полую трубку, закрытую с одного



Суммарная реакция ячейки: $2\text{Na} + 5\text{S} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}_5$ 2,08В

Рис. 13.30. Серно-натриевая ячейка с твердым электролитом.

конца, внутри которого содержится расплав натрия, а сама трубка помещена в расплав серы (возможна и обратная схема). Поскольку расплавленная сера, будучи веществом с ковалентным типом связи, не проводит электрического тока, то катод изготавливают из графитового войлока, пропитанного серой. Наружный корпус элемента, служащий одновременно коллектором тока, изготавливается из нержавеющей стали. При разрядке в элементе проходит реакция



В начальной стадии разрядки $x \approx 5$, что соответствует формуле сульфида, наиболее богатого серой, Na_2S_5 ; по мере разрядки x уменьшается. Диаграмма системы натрий — сера представлена на рис. 13.31. Серно-натриевый элемент эксплуатируют при $300\text{—}350^\circ\text{C}$; как видно из диаграммы (рис. 13.31), это нижний порог температуры, обеспечивающей расплавленное состояние продуктов разряда (сульфидов натрия) в широком интервале составов. Диаграмма состояния показывает также, что при достижении в ходе разрядки значения $x \leq 3$ (т. е. 60% S,

40% Na) пересечение ликвидуса приведет к появлению кристаллического Na_2S_2 , а дальнейшая разрядка приведет к постепенному отверждению катодной массы. Напряжение разомкнутого элемента зависит от уровня его разрядки и температуры; максимальное возможное напряжение равно 2,08 В при 300°C.

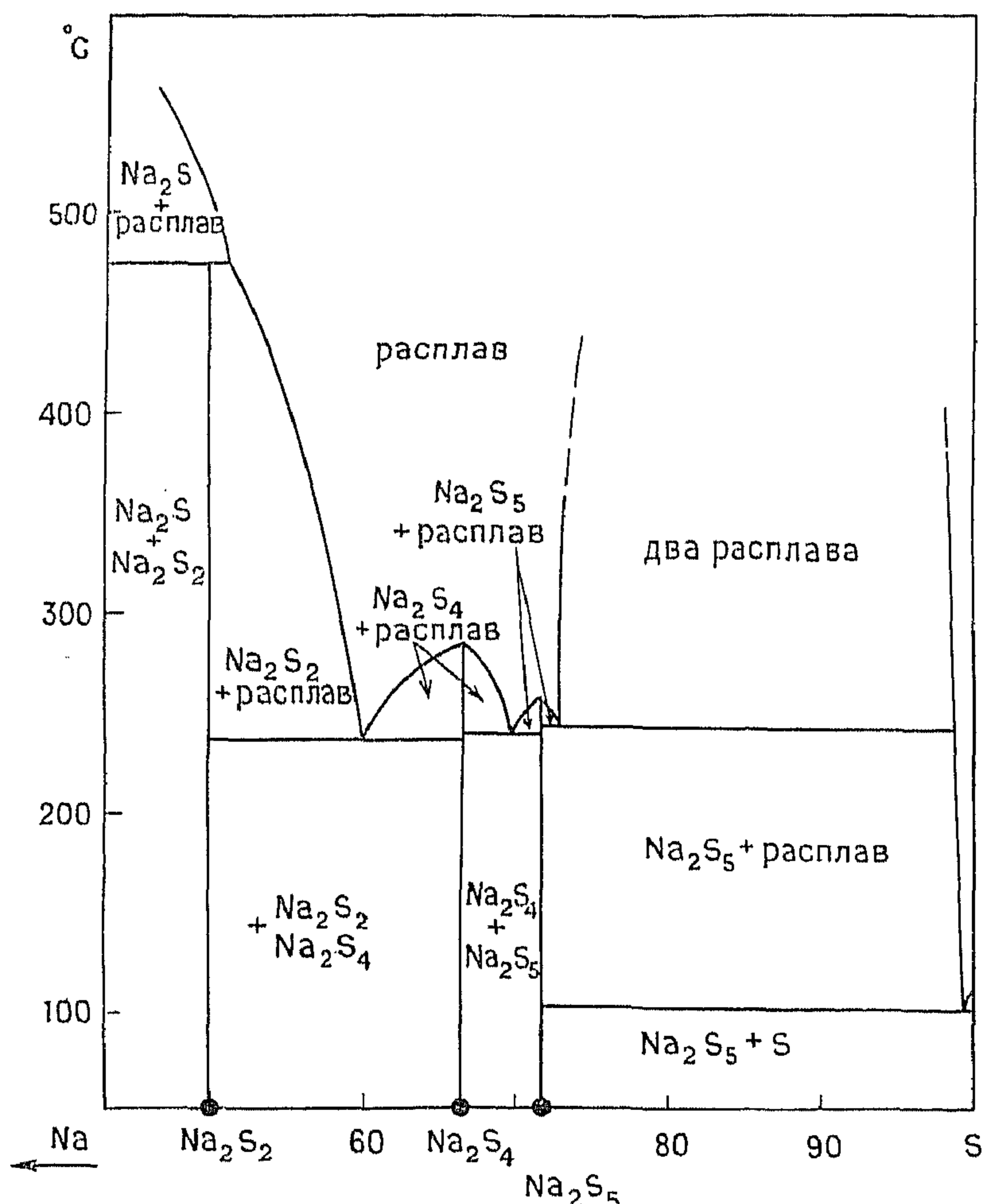


Рис. 13.31. Фазовая диаграмма системы натрия — сера.

В результате разряда при достижении $x=3$ напряжение уменьшается до 1,8 В. Теоретическая величина энергоемкости серно-натриевого источника составляет 750 Вт-ч/кг. Экспериментально достигнуты величины 100—200 Вт-ч/кг, и вряд ли эти значения будут сильно улучшены, по крайней мере практика работы с другими источниками тока говорит о том, что в этих устройствах теоретическая энергоемкость всегда реализуется лишь частично*.

* Детальному анализу проблем создания серно-натриевого аккумулятора посвящена книга [Садуорс Дж., Тилли А. Серно-натриевые аккумуляторы: Пер. с англ. — М.: Мир, 1988]. — Прим. перев.

Другие типы ячеек с твердыми электролитами находят применение в качестве миниатюрных первичных источников тока, для которых характерен длительный рабочий ресурс при относительно малой мощности. Такие источники применяются для питания электронных часов, кардиостимуляторов и некоторых устройств военного назначения. Среди ряда успешно работающих электрохимических систем для этих целей наиболее часто используются два элемента:



В обоих элементах иод как таковой не может выполнять роль катода, так как его электронная проводимость слишком низка, чтобы обеспечить достаточный по величине разрядный ток. Вместо иода используются различные иодидные комплексы, например $(\text{CH}_3)_4\text{NI}_5$, содержащий полииодид-анионы, и комплекс с переносом заряда (поли-2-винилпиридин)иодид. По рабочим характеристикам элемент $\text{Li} | \text{I}_2$ пригоден для применения в кардиостимуляторах: при температуре 37°C и плотности тока $1 \div 10 \text{ мкА/см}^2$ достижима удельная энергия $0,8 \text{ Вт-ч/см}^3$ и рабочий ресурс не менее десяти лет.

13.5.3. Кислородные концентрационные ячейки и датчики

Электрохимические ячейки с твердыми электролитами могут быть использованы для измерений парциальных давлений газов или концентраций газов, растворенных в жидкостях. На рис. 13.32 приведена схема устройства концентрационной ячейки такого назначения с твердым электролитом из стабилизированного диоксида циркония, выполненная в форме трубки с одним закрытым концом. Внутри трубки находится газ с известным парциальным давлением кислорода, например воздух. Пористые металлические покрытия на трубке образуют электроды, проницаемые для кислорода в обоих направлениях. На рис. 13.32, б схематически показано направление переноса ионов кислорода через твердый электролит и электродные реакции, проходящие в том случае, если измеряемое парциальное давление кислорода P'_{O_2} меньше, чем давление над электродом сравнения P''_{O_2} . Э.д.с. ячейки связана с разностью давлений кислорода

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P''_{\text{O}_2}}{P'_{\text{O}_2}} \quad (13.35)$$

Поскольку стабилизированный ZrO_2 обладает хорошей O^{2-} -ионной проводимостью лишь при высоких температурах, то эта

ячейка способна работать в интервале $500\text{--}1000^\circ\text{C}$ и при этом измерять парциальные давления кислорода вплоть до 10^{-16} атм. При более низких P_{O_2} вклад электронной составляющей в суммарную проводимость твердого электролита становится существенным, что приводит к внутреннему закорачиванию ячейки. Твердые электролиты на основе стабилизированного диоксида тория ThO_2 сохраняют ионную проводимость в более широком интервале давлений кислорода и могут быть использованы при $P_{\text{O}_2} < 10^{-16}$ атм*. Кислородные концентрационные ячейки, по-

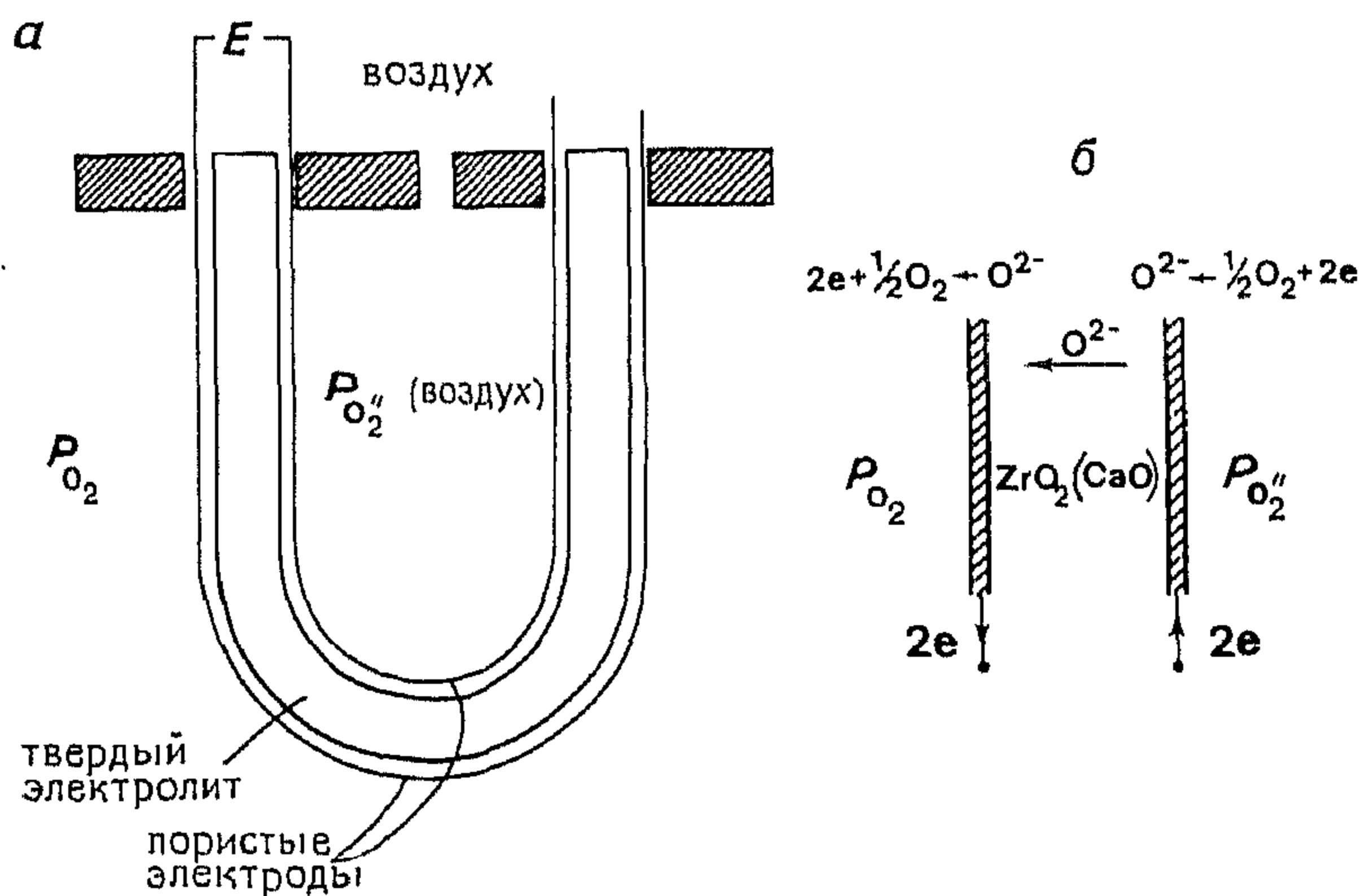


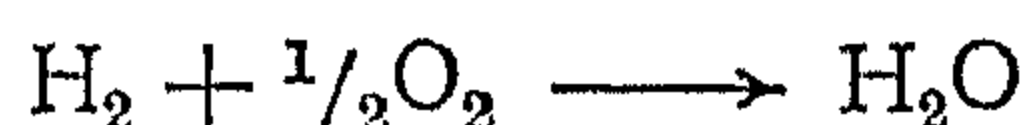
Рис. 13.32. Кислородная концентрационная ячейка с твердым электролитом из стабилизированного диоксида циркония.

добные рассмотренному датчику $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$, находят широкое применение, в частности при анализе выхлопных газов, измерениях поглощения кислорода при дыхании, изучении различных металлоксидных и газовых равновесий (CO/CO_2 , $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$), а также для измерения активности кислорода, растворенного в расплавах металлов. В последнем случае датчики погружаются непосредственно в расплавленный металл, например в сталь. Приборы могут быть проградуированы сразу в величинах концентрации кислорода, что повышает удобство пользования датчиком. Важным качеством кислородных датчиков является их способность, как правило, быстро откликаться на изменение давления кислорода.

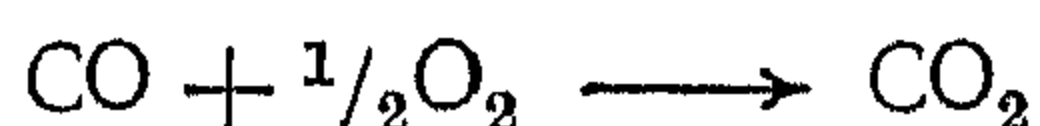
* Границы так называемой электролитической области кислородпроводящих твердых электролитов (т. е. области, в которой электронный или дырочный вклад в проводимость $< 1\%$) описываются экспериментально определяемыми зависимостями минимального (для электронной проводимости) и максимального (для дырочной проводимости) давлений кислорода от температуры. Этот вопрос подробно рассмотрен в книге Чеботина В. Н. и Перфильева М. В. (см. дополнительную литературу). — Прим. перев.

13.5.4. Топливные элементы

Стабилизированный диоксид циркония в форме трубок или дисков находит применение в некоторых конструкциях высокотемпературных топливных элементов. Одно из электродных пространств содержит при этом воздух или кислород, а другое — горючий газ, например H_2 или CO . На циркониевый твердый электролит в этом случае также наносят пористые металлические электроды, на поверхности которых происходят реакции



или



Преимущества таких топливных элементов заключаются в практическом отсутствии проблемы поляризации электродов, а также в возможности получения высокой плотности тока ($0,5 \text{ А/см}^2$) и высокой удельной энергии $0,5 \text{ Вт/см}^2$. Однако при практическом использовании таких элементов необходимо соблюдать режим весьма постепенного разогрева их до рабочих температур; конструирование таких элементов также связано с решением ряда проблем. Процесс, проходящий в топливном элементе, обратим: изменив направление тока, можно разлагать водяной пар на водород и кислород. Такие высокотемпературные электролизеры могут быть использованы для аккумулялирования электроэнергии в химической форме. В равной степени их можно использовать для выделения кислорода из CO_2 , например при регенерации атмосферы космических кораблей, и для электрохимического удаления кислорода из жидких металлов.

Упражнения

13.1. Окажет ли влияние (если да, то какое) на проводимость кристаллов NaCl их легирование небольшими количествами следующих добавок: а) KCl ; б) NaBr ; в) CaCl_2 ; г) AgCl ; д) Na_2O ?

13.2. Каково влияние на проводимость кристаллов AgCl следующих примесей: а) AgBr ; б) ZnCl_2 ; в) Ag_2O ?

13.3. Используя данные по проводимости NaCl , приведенные на рис. 13.5, оцените: а) энтальпию миграции катионных вакансий; б) энтальпию образования дефектов Шоттки. Полученные значения должны быть близки к приведенным в табл. 13.2.

13.4. Некое твердое вещество имеет проводимость $\sim 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре. Предложите способы определения носителя заряда, ответственного за эту проводимость. Как можно различить проводимость, осуществляемую: а) электронами; б) ионами Na^+ ; в) ионами O^{2-} ?

13.5. Используя данные по проводимости для различных замещенных β -глиноземов (рис. 13.14), рассчитайте для каждого из них предэкспоненциальный множитель A и энергию активации E .

13.6. Для эквивалентной схемы, представленной на рис. 13.25, выведите уравнения а) импеданса, б) адмиттанса. Изобразите зависимость в комплексной плоскости при следующих параметрах: $R=10^6$ Ом, $C_1=10^{-12}$ Ф, $C_2=10^{-6}$ Ф. Какая область частот может быть наиболее полезной для определения R , C_1 и C_2 ?

13.7. С помощью рис. 13.31 объясните, почему режимы работы и работоспособность серно-натриевого элемента при 200 °С и 300 °С различны.

13.8. Одной из возможных сфер применений серно-натриевого аккумулятора тока является транспорт на электрической тяге. Какие преимущества и недостатки имеет этот элемент по сравнению с традиционным свинцово-кислотным аккумулятором?

13.9. Предложите конструкцию твердоэлектролитного устройства — сенсора газообразного фтора.

13.10. Сравните возможности методов измерений на постоянном и переменном токе при исследовании керамических материалов с ионной проводимостью.

Литература

1. Barr L. W., Lidiard A. B., In Physical Chemistry, An Advanced Treatise, Vol. 10, Solid State, Academic Press, 1970.
2. Derrington C. E., O'Keeffe M., Anion conductivity and disorder in lead fluoride, Nature Phys. Sci., 246, 44—45, Nov. 19 (1973).
3. Geller S. (Ed.) Solid electrolytes, in: Topics in Applied Physics, Vol. 21, Springer Verlag, 1977.
4. Hackwood S., Linford R. G., Physical Techniques for the Study of Solid Electrolytes, Chem. Revs., 81, 327, 1981.
5. Hayes W., Superionic conductors, Contemp. Phys., 19(5), 469—486 (1978).
6. Holzapfel G., Rickerts H., Solid state electrochemistry — new possibilities for research and industry, Die Naturwiss., 64(2), 53—58 (1977).
7. Hooper A., Fast ionic conductors, Contemp. Phys., 19, 147—168 (1978).
8. O'Keeffe M., Hyde B. G., The solid electrolyte transition and melting in salts, Phil. Mag., B3, 219—224 (1976).
9. Rickert H., Solid ionic conductors — principles and applications, Angew. Chem. Int. Ed., 17, 37—46 (1978).
10. Steele B. C. H., Electrical Conductivity in Ionic Solids, in: MTP International Reviews of Science. Solid State Chemistry (Ed. L. E. J. Roberts), p. 117, Wiley, 1972.
11. Takahashi T., Solid silver ion conductors, J. Appl. Electrochem., 3, 79—90 (1973).
12. Whittingham M. S., Huggins R. A., Solid State Chemistry, NBS special publication 364, 1972.

Дополнительная литература. Чеботин В. Н. Физическая химия твердого тела. — М.: Химия, 1985; Чеботин В. Н., Перфильев М. В. Электрохимия твердых электролитов. — М.: Химия, 1978; Гуревич Ю. Я. Твердые электролиты. — М.: Наука, 1986; Укше Е. А., Букун Н. Г. Твердые электролиты. — М.: Наука, 1977; Грифоз Б. М., Укше Е. А. Электрохимические цепи переменного тока. — М.: Наука, 1973; Садуорс Дж., Тилли А. Серно-натриевые аккумуляторы: Пер. с англ. — М.: Мир, 1988.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА И ЗОННАЯ ТЕОРИЯ: МЕТАЛЛЫ, ПОЛУПРОВОДНИКИ, ТВЕРДЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ИХ ЦВЕТНОСТЬ

14.1. Введение — металлы, диэлектрики, полупроводники

Способность металлов проводить электрический ток известна уже многие годы. Открытие Бардиным, Шокли и Братейном (1948 г.) транзисторного эффекта и построение первого полупроводникового транзистора привели к бурному росту интереса к электронным свойствам материалов, особенно в последние годы в связи с созданием полупроводниковых интегральных схем на основе кремния. В настоящей главе автор старался, не используя строгого математического аппарата, дать представление об электронных свойствах твердых тел с позиции зонной теории. Основное внимание уделено металлам и полупроводникам, однако рассмотрены и другие твердые неорганические фазы.

На первый взгляд кажется, что главное различие между металлами, полупроводниками и диэлектриками состоит в величине проводимости. Металлы обладают высокой электропроводностью ($\sigma \approx 10^4 \div 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), диэлектрики — низкой проводимостью или практически полным ее отсутствием ($\sigma \leq \leq 10^{-15} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), полупроводники занимают промежуточное положение ($\sigma \approx 10^{-5} \div 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) (табл. 13.1). Приведенные граничные значения проводимости весьма условны.

Однако существует и принципиальное различие механизмов проводимости в металлах, с одной стороны, и в полупроводниках и диэлектриках — с другой. Суть различия состоит в том, что проводимость большинства полупроводников и диэлектриков быстро возрастает с ростом температуры, в то время как электропроводность металлов в этих условиях хотя и слабо, но постоянно уменьшается.

Электропроводность σ связана с концентрацией n , зарядом e и подвижностью μ носителей заряда

$$\sigma = ne\mu \quad (14.1)$$

Поэтому температурная зависимость проводимости σ различных материалов определяется температурными зависимостями n , e и μ . Для всех электронных проводников заряд e постоянен и не зависит от температуры. В большинстве материалов величина подвижности обычно слабо уменьшается с ростом температуры из-за увеличения интенсивности столкновений между движущимися электронами и фононами, т. е. из-за рассеяния электронов на колебаниях кристаллической решетки. Поэтому различное поведение металлов, полупроводников и диэлектриков связано в основном с концентрацией носителей заряда n и ее температурной зависимостью:

1) в металлах концентрация носителей заряда n велика и неизменна при изменении температуры. Единственной переменной величиной, входящей в уравнение для σ , является μ . А поскольку μ слабо уменьшается с температурой, то также уменьшается и σ в этих условиях;

2) в полупроводниках и диэлектриках n обычно экспоненциально растет с температурой. Этот стремительный рост n вносит более существенный вклад в изменение проводимости σ , чем уменьшение μ . Следовательно, σ быстро увеличивается с повышением температуры. В этом смысле диэлектрики можно рассматривать как некоторый предельный случай, так как при обычных температурах величина n в этих веществах крайне мала. При высоких температурах проводимость отдельных диэлектриков достигает полупроводникового уровня из-за роста n . Наблюдается и обратное — при низких температурах некоторые полупроводники становятся диэлектриками.

Полупроводниковые материалы можно разделить на две группы. Возможна следующая классификация полупроводников.

1) *Элементарные полупроводники.* Это например такие полупроводники, как кремний и германий, которые можно назвать классическими. Элементы Si и Ge находятся в IV группе периодической системы. С ростом атомного номера элементов IV группы происходит переход от изоляторов (алмаз) к полупроводникам (Si, Ge, серое олово) и далее к металлам (белое олово, Pb). За исключением белого олова и свинца, все эти вещества имеют структуру алмаза, в которой каждый атом находится в тетрагональном окружении других атомов. Тетраэдры сочленяются друг с другом общими вершинами и образуют жесткий трехмерный каркас кубической симметрии (гл. 7). По-видимому, структура алмаза особенно выгодна для проявления полупроводниковых свойств.

2) *Полупроводниковые соединения*, например многие неорганические и некоторые органические соединения. Хорошо известны неорганические полупроводники типа $A^{III}B^{V}$. В состав

этих соединений входят элементы III и V групп периодической системы в молярном отношении 1 : 1. Некоторые из этих веществ изоэлектронны с находящимся между ними элементом IV группы. Например GaAs и InSb изоэлектронны соответственно с германием и оловом. Другие соединения, имеющие электронную концентрацию, отличную от концентрации элементов IV группы, например GaP, также являются полупроводниками. Большинство соединений $A^{III}B^V$ имеют структуру цинковой обманки (разд. 7.1), которая родственна структуре алмаза.

Известны и другие классы соединений — оксиды, сульфиды и т. п. — имеющие различные кристаллические структуры, которые также являются полупроводниками. Некоторые из них будут рассмотрены позже.

14.2. Электронная структура твердых тел. Зонная теория

Электронную структуру металлов, полупроводников и многих других твердых тел можно описать в рамках зонной теории. В металлах, например в алюминии, внутренние электроны ($1s$, $2s$ и $2p$) локализованы на дискретных атомных орбиталях отдельных атомов алюминия. В то же время образующие валентную оболочку $3s$ - и $3p$ -электроны занимают энергетические уровни, которые делокализованы по всей кристаллической решетке металла. Эти уровни подобны гигантским молекулярным орбиталям, на каждой из которых находятся по два электрона. Практически в каждом твердом веществе должно существовать огромное количество таких уровней энергии, которые очень близки друг к другу. Так, в кристалле алюминия, содержащем N атомов, каждый из которых имеет одну $3s$ -орбиталь, образуется зона, включающая N энергетически эквивалентных уровней. Такая зона называется $3s$ -валентной зоной. Аналогично $3p$ -орбитали атомов алюминия образуют при делокализации $3p$ -зону энергетических уровней.

Аналогичным способом можно представить образование зонной структуры других материалов. Тогда металлы, полупроводники и диэлектрики различаются

- 1) по зонной структуре;
- 2) степенью заполнения валентных зон;
- 3) шириной энергетической запрещенной зоны, расположенной между полностью заполненной и пустой зонами.

Основные положения зонной теории построены на данных рентгеноспектральных исследований и двух независимых теоретических подходах. Согласно «химическому подходу», зонная теория сводится к распространению теории молекулярных орбиталей в том виде, в каком она обычно применяется для описания небольших молекул конечных размеров, на случай беско-

нечных трехмерных структур. В рамках теории молекулярных орбиталей двухатомных молекул рассматривается перекрывание электронных орбиталей двух атомов, приводящее к образованию двух молекулярных орбиталей, которые делокализованы в пространстве между обоими атомами. Одна из молекулярных орбиталей — связывающая — характеризуется более низким уровнем энергии, чем уровни атомных орбиталей. Энергия другой орбитали — антисвязывающей — выше энергии атомных орбиталей (рис. 14.1).

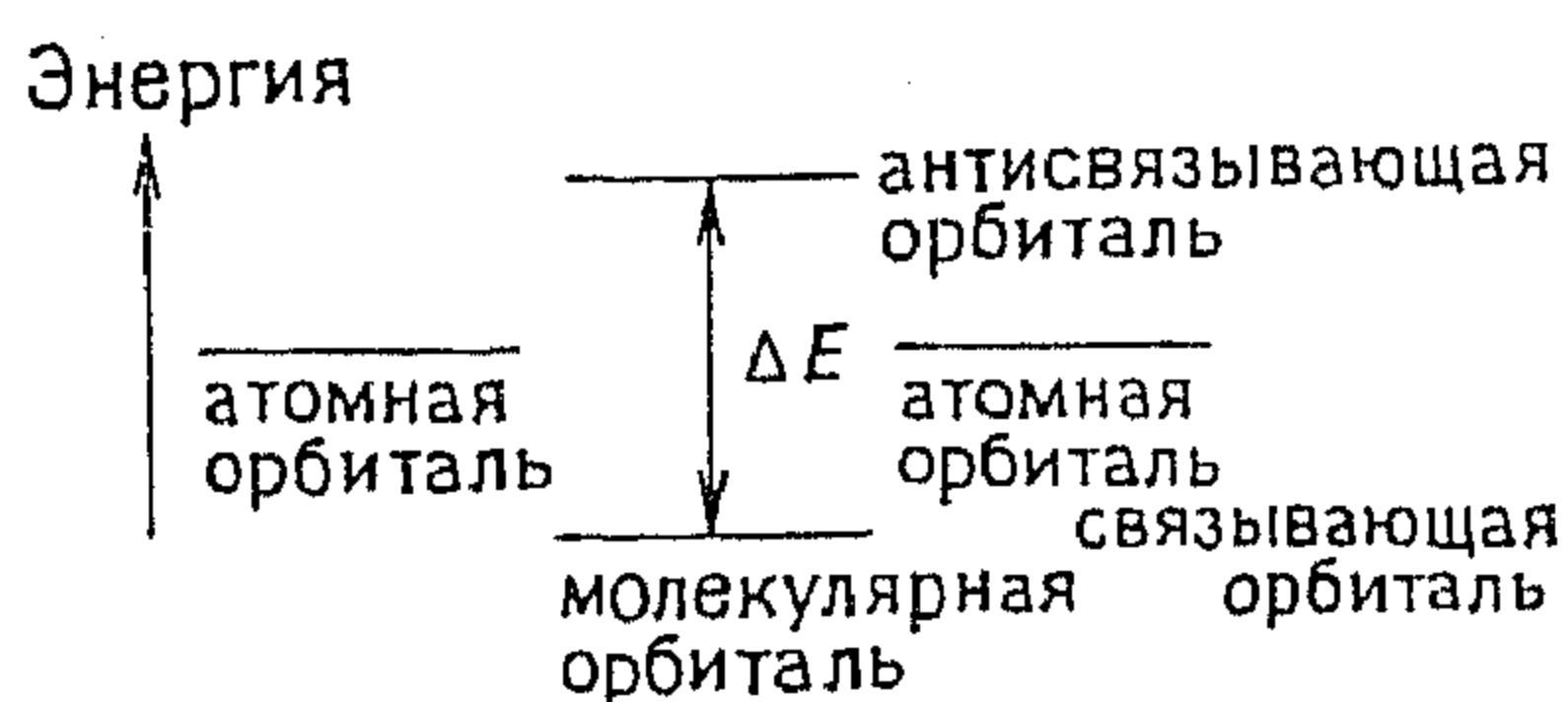


Рис. 14.1. Молекулярные орбитали в двухатомной молекуле.

Распространение такого подхода на молекулы, состоящие из большего числа атомов, ведет к увеличению количества молекулярных орбиталей. Из каждой атомной орбитали, входящей в систему, возникает одна молекулярная

орбиталь. Поскольку число молекулярных орбиталей возрастает, энергетическое различие между соседними молекулярными орбиталями должно уменьшаться (рис. 14.2). Энергетический «зазор» между связывающей и антисвязывающей орбиталями также уменьшается до тех пор, пока не достигается состояние, когда образуется «континуум» энергетических уровней.

Металлы можно рассматривать как бесконечно большие «молекулы», в которых существует огромное число энергетиче-



Рис. 14.2. Расщепление энергетических уровней согласно теории молекулярных орбиталей.

ских уровней или «молекулярных» орбиталей. В одном моле металла число таких уровней $\sim 6 \cdot 10^{23}$. В этих условиях не имеет смысла рассматривать каждый из энергетических уровней как молекулярную орбиталь, так как каждый из них делокализован в пространстве всех атомов кристаллической решетки металла. Поэтому обычно говорят об энергетических уровнях или энергетических состояниях.

На рис. 14.3 приведена схема зонной структуры металлического натрия, рассчитанная согласно теории «плотной химической связи». Видно, что ширина каждой отдельной энергетической зоны зависит от расстояния между атомами и, следовательно, от степени перекрывания орбиталей соседних атомов. Как показал расчет, при межатомном расстоянии r_0 (экспериментально найденное значение расстояния между атомами Na в кристаллической решетке металла) $3s$ - и $3p$ -орбитали

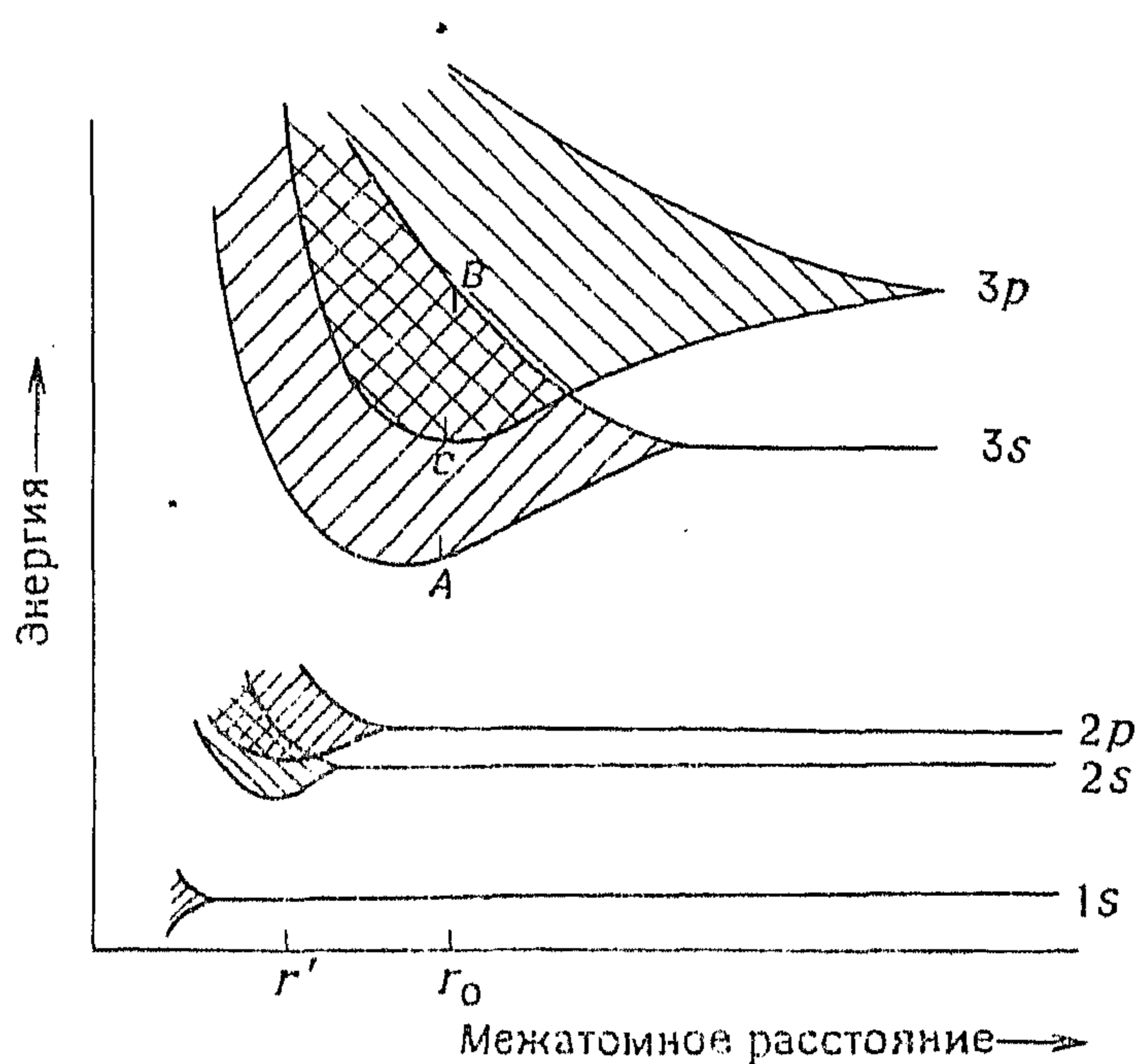


Рис. 14.3. Влияние величины межатомного расстояния на положение энергетических уровней и энергетических зон в натрии (рассчитано в рамках теории «плотной химической связи»).

соседних атомов существенно перекрываются, образуя широкие $3s$ - и $3p$ -зоны (заштрихованные области на рис. 14.3). Верхние уровни $3s$ -зоны характеризуются той же энергией, что и нижние уровни $3p$ -зоны. Следовательно, между $3s$ - и $3p$ -зонами не имеется энергетической щели. Перекрывание энергетических полос является важным моментом при объяснении металлических свойств некоторых других элементов, например таких, как щелочноземельные металлы (см. ниже).

При межатомном расстоянии r_0 $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -орбитали соседних атомов натрия не перекрываются друг с другом. Следовательно, в таких условиях не происходит образования зон, а сохраняются дискретные атомные орбитали, связанные с каждым отдельным атомом. На рис. 14.3 эти атомные орбитали изображены в виде тонких линий. Если бы было возможно сблизить атомы до расстояния $r' < r_0$, например путем воздействия высоких давлений, то $2s$ - и $2p$ -орбитали перекрылись бы с

образованием энергетических зон (заштрихованные области). Однако $1s$ -уровни и при r' остались бы дискретными. Предполагается, что аналогичные эффекты могут наблюдаться при высоких давлениях и в других простых веществах. Например, расчетным путем показано, что при давлениях 10^6 атм может существовать металлический водород.

Запишем электронную конфигурацию атома натрия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; на каждый атом приходится один валентный электрон. Поскольку $3s$ - и $3p$ -зоны перекрываются (рис. 14.3), валентные электроны не принадлежат $3s$ -зоне, а распределены на более низких уровнях обеих ($3s+3p$) зон. Это объясняет

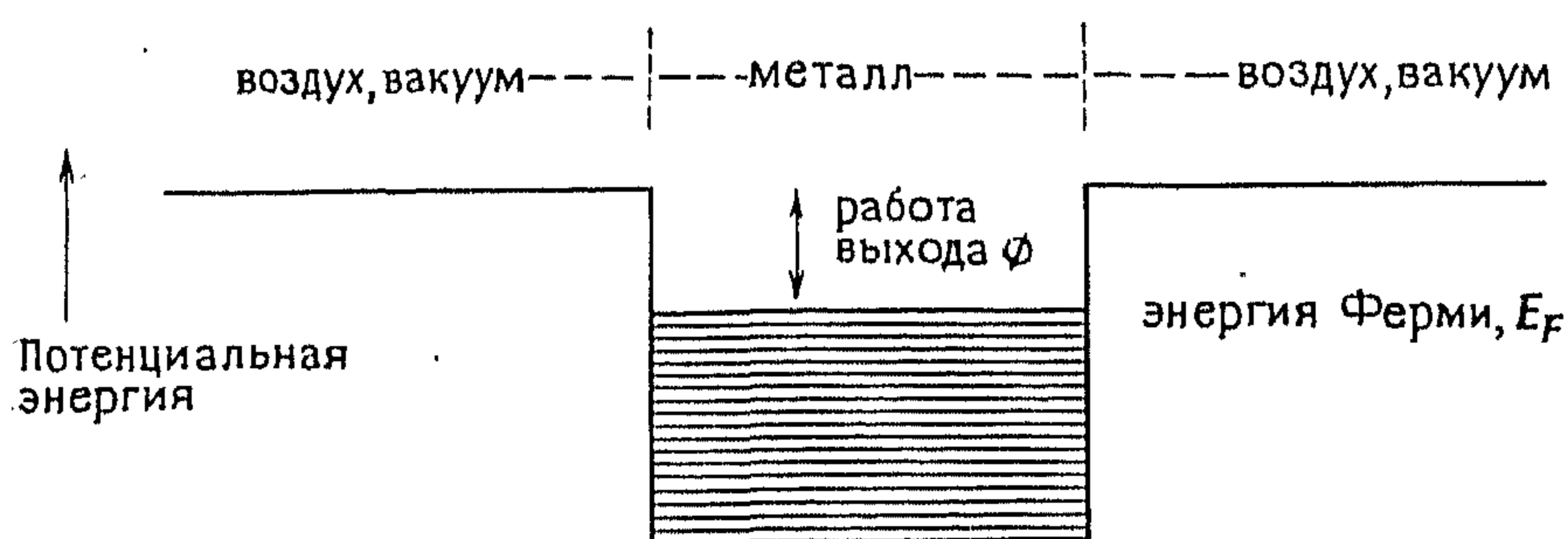


Рис. 14.4. Теория свободного электронного газа в металлах; электроны находятся в потенциальной яме.

наличие K_β -линий в спектре испускания металлического натрия; K_β -линия отвечает переходу $3p \rightarrow 1s$.

Согласно «физическому подходу», зонная теория включает анализ энергии и длины волны электронов в твердых телах. В ранней теории *свободного электронного газа* Зоммерфельда кристаллическая решетка металла рассматривается как некоторая потенциальная яма, в которой наименее прочно связанные с остовом электроны могут двигаться свободно. Энергетические уровни, которые могут занимать электроны, квантованы (как и в квантовомеханической задаче о движении частицы в потенциальном ящике). Энергетические уровни заполняются электронами попарно, начиная со дна потенциальной ямы. Наивысший заполненный при 0 К уровень называется уровнем Ферми, а отвечающая ему энергия — энергией Ферми E_F (рис. 14.4). Работа выхода ϕ — это энергия, необходимая для удаления валентных электронов с верхних уровней потенциальной ямы. Эта величина соответствует потенциалу ионизации изолированного атома.

Для наглядного представления плотности электронных состояний принято графически изображать число энергетических уровней $N(E)$ как функцию энергии E (рис. 14.5). Согласно теории Зоммерфельда, число доступных энергетических уровней

постоянно возрастает с ростом энергии. Хотя энергетические уровни квантованы, их столь много, а разность энергии между соседними уровнями так мала, что они расположены практически непрерывно. При температурах выше 0 К некоторые электроны, находящиеся на уровнях вблизи E_F , получают достаточный запас тепловой энергии, чтобы занять уровни выше уровня Ферми E_F . Следовательно, при некоторых конечных температурах отдельные состояния выше E_F заняты, а некоторые состояния ниже E_F вакантны. Среднее заполнение энергетических

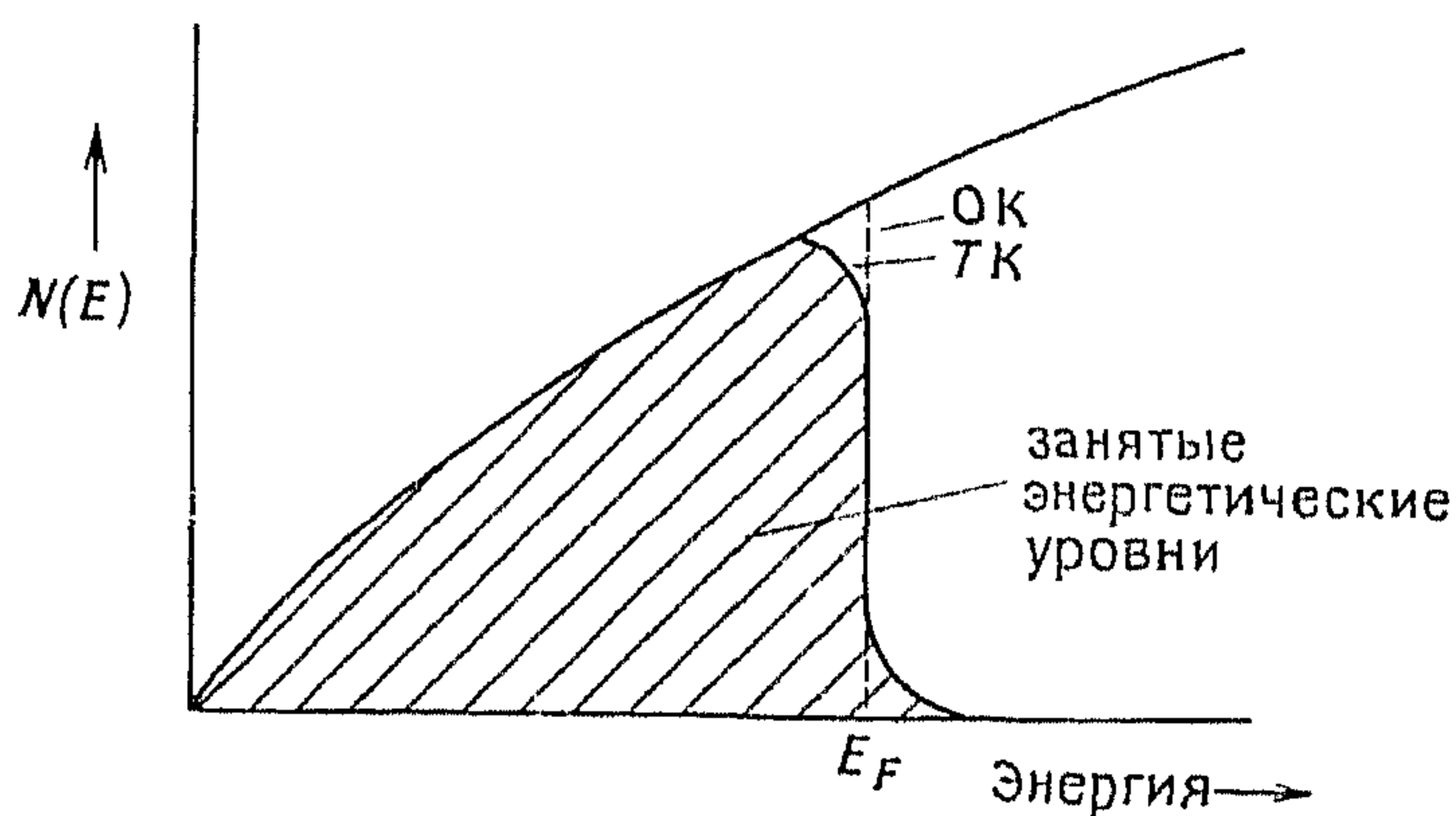


Рис. 14.5. Зависимость плотности электронных состояний от энергии в теории свободного электронного газа.

уровней при некоторой температуре $T > 0$ К показано на рис. 14.5 в виде заштрихованной области.

Высокая электропроводность металлов объясняется движением тех электронов, которые находятся на полузаполненных уровнях вблизи E_F . Электроны, попарно занимающие состояния в нижней части валентной зоны, не могут передвигаться в каком-либо определенном направлении. Электроны же на однократно заполненных уровнях могут двигаться свободно. Таким образом, переход электронов с заполненного электронного уровня ниже E_F на пустой уровень выше E_F приводит к возникновению двух подвижных электронов.

Теория свободного электронного газа в общем весьма упрощенно отражает реальную электронную структуру металлов, однако она может служить полезной начальной моделью. В более совершенных теориях потенциальная энергия внутри кристалла или потенциальной ямы не постоянна, как в теории Зоммерфельда, а меняется периодически (рис. 14.6). Положительно заряженные ядра атомов расположены в кристалле строго регулярно. Потенциальная энергия электронов принимает минимальные значения на узлах решетки (из-за кулоновского притяжения) и максимальные значения в середине между двумя соседними ядрами атомов. Используя фурье-преобразо-

вание, Блох нашел решение уравнения Шрёдингера для случая периодической функции потенциальной энергии (рис. 14.6). Важным следствием подхода Блоха является вывод о том, что электронные уровни не могут непрерывно заполнять все энергетическое пространство, лишь некоторые энергетические зоны (полосы) являются разрешенными для заселения электронами. Запрещенная энергетическая зона отвечает длинам волн элект-

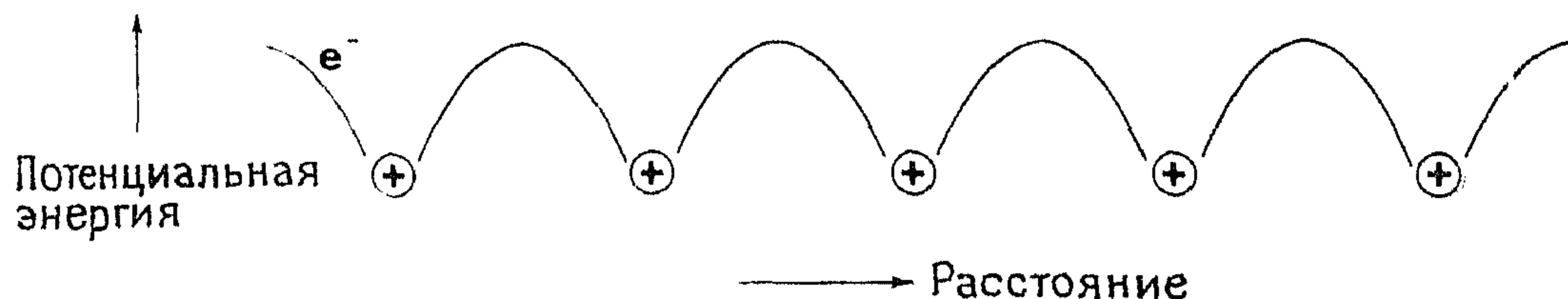


Рис. 14.6. Потенциальная энергия электронов в твердом теле как функция расстояния.

ронов, которые удовлетворяют условиям брэгговской дифракции вдоль некоторых особых направлений кристалла. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в разд. 14.3. Из рис. 14.7 видно, что, согласно теории Блоха, зависимость плотности электронных состояний от энергии должна быть дискретной.

Таким образом, как теория молекулярных орбиталей, так и приближение периодического потенциального поля приводят к выводу о существовании энергетических зон в твердых телах.



Рис. 14.7. Плотность состояний согласно зонной теории.

В некоторых материалах наблюдается перекрывание различных зон. В других материалах существует запрещенная зона между разрешенными энергетическими зонами.

Экспериментальные подтверждения зонной структуры твердых тел получают из спектроскопических исследований. Электронные переходы между различными энергетическими уровнями можно наблюдать, используя спектральные методы исследования твердых фаз (гл. 3). Наиболее эффективным методом

получения информации о строении внутренней и внешней электронных оболочек атомов в твердых телах являются исследования спектров испускания и поглощения рентгеновских лучей. Определенную информацию о внешних валентных электронах атомов можно получить также из спектров в видимой и УФ-области.

Рентгеновские эмиссионные спектры обычно содержат линии или полосы различной ширины. Переходы между внутренними электронными уровнями регистрируются в виде острых

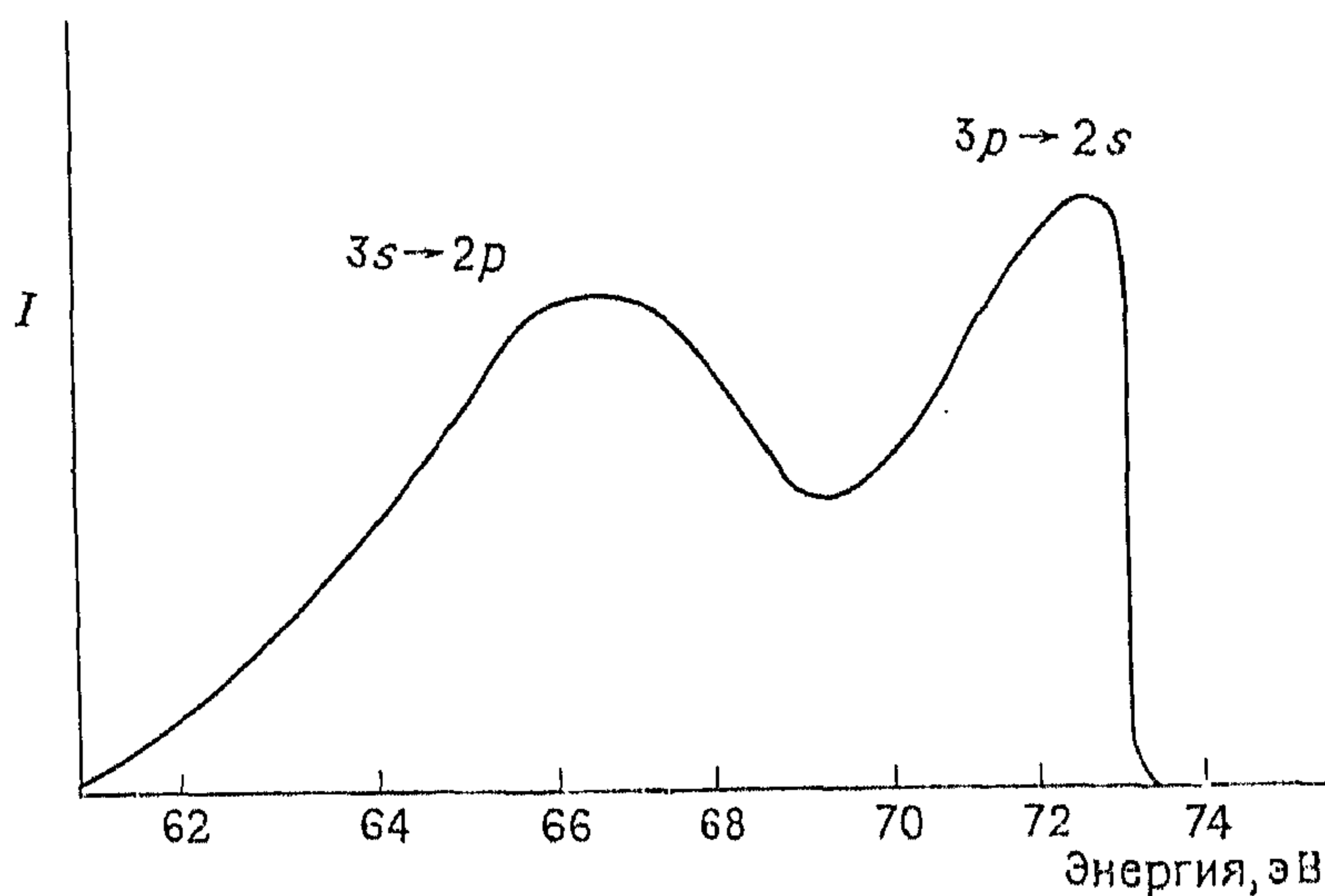


Рис. 14.8. Рентгеновский эмиссионный L -спектр металлического алюминия.

пигов (например, переход $2p \rightarrow 1s$ в меди). Это означает, что в металлической меди $2p$ - и $1s$ -орбитали являются дискретными атомными орбиталями. Переходы с участием внешних валентных электронов регистрируются в виде широких полос, особенно в спектрах металлов. Это означает, что валентные электроны характеризуются широким спектром энергий, и, следовательно, электроны находятся на делокализованных уровнях в энергетических зонах.

На рис. 14.8 приведен L -эмиссионный спектр металлического алюминия. Он перекрывает энергетическую область в 13 эВ, где происходят переходы с уровней с $n=3$ на уровни с $n=2$, т. е. $M \rightarrow L$ -переходы. Край эмиссионной полосы в области ~ 73 эВ относится к переходу находящихся в энергетической зоне $3p$ -электронов, энергия которых близка к E_F . Форма L -спектра (рис. 14.8) аналогична зависимости плотности состояний, рассчитанной для алюминия. В области низких энергий спектра видна широкая полоса, которая отвечает переходам из $3s$ -зоны. В области более высоких энергий она перекрывается с другой полосой, которая отвечает переходам из $3p$ -зоны. Яс-

но, что лишь самые нижние уровни $3p$ -зоны заняты электронами.

Рентгеновские эмиссионные спектры содержат информацию об энергетических уровнях ниже E_F . Для изучения структуры энергетических уровней выше E_F проводят исследования рентгеновских спектров поглощения (разд. 3.2.3.6).

14.3. Усовершенствование простой зонной теории.

k -Пространство и зоны Бриллюэна

Дальнейшее развитие представлений о строении энергетических зон в твердых телах основано на рассмотрении процессов дифракции электронов. Свободно перемещающиеся валентные электроны в металле могут в определенных условиях дифрагировать на периодической решетке атомов или ионов в кристалле. Основной закон дифракции — это закон Брэгга (разд. 5.2.2.2). Он связывает длины волн любой природы (для электронов см. разд. 3.2.1.4, для рентгеновских лучей — 3.2.1 и 5.2, для нейтронов — 3.2.1.5) с межплоскостными расстояниями d и углами дифракции θ [уравнение (5.3)]:

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

Проведение структурных исследований с помощью дифракционных методов основано на воздействии излучением (конечно, от внешнего источника) на вещество. Обычно этот источник — монохроматический ($\lambda = \text{const}$), хотя иногда, как, например, в некоторых нейтронографических методиках (разд. 3.2.1.5) или при исследованиях методом ПТСРС, когда применяют синхротронное излучение (разд. 3.2.3.5) источник излучения имеет переменную длину волны.

При рассмотрении внутренней дифракции подвижных валентных электронов на кристаллической решетке твердого тела было найдено, что условия возникновения дифракции накладывают ряд ограничений на длину волны, энергию и свободу перемещения электронов. Более конкретно — запрещается, чтобы на любой стадии движения свободных электронов выполнялся бы закон Брэгга. Свободные электроны в металлах или полупроводниках имеют различную энергию и, следовательно, различную длину волны. При оценке возможности дифракции электронов необходимо учитывать длину волны λ , угол дифракции θ и межплоскостное расстояние d .

Кинетическую энергию такой частицы, как свободный электрон, можно записать в виде

$$E = \frac{mv^2}{2} \quad (14.1)$$

Момент движения mv и длина волны λ связаны друг с другом уравнением Де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (14.2)$$

Для описания распространения волн вводят волновой вектор k . Направление вектора k параллельно направлению распространения волн, а величина обратно пропорциональна длине волны:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (14.3)$$

Комбинация уравнений (14.1)—(14.3) приводит к выражению

$$E = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m} \quad (14.4)$$

На рис. 14.9 изображена квадратичная зависимость энергии электрона от величины волнового вектора.

Возвратимся к закону Брэгга [уравнение (5.3)] и заменим λ волновым вектором k [уравнение (14.3)]:

$$k = \frac{n\pi}{d \sin \theta} \quad (14.5)$$

Таким образом, получены выражения для величин k и, следовательно, E , для которых выполняется условие дифракции Брэгга в любой кристаллической структуре.

Применим, например, уравнение (14.5) к примитивной кубической решетке с параметром элементарной ячейки a . Самым большим межплоскостным расстоянием d в такой структуре является расстояние между плоскостями (100). Для него $d_{100} = a$. Рассчитаем значения k , при которых происходит дифракция электронов на плоскостях (100). Для отражений первого порядка ($n=1$) на плоскостях (100) k может принимать любые значения, равные или большие, чем π/a . Для $k = \pi/a$ $\theta = 90^\circ$, а $\sin \theta = 1$. Это — критическое значение параметров дифракции, при которых электронные волны направлены перпендикулярно плоскости отражения (100). Для $k > \pi/a$ $\sin \theta < 1$ и $\theta < 90^\circ$. Это — общее условие возникновения дифракции при брэгговских углах $\theta < 90^\circ$ (рис. 14.10, а). Проекции плоскостей (100) на рис. 14.10, а изображены вертикалями, поэтому ось x элементарной ячейки горизонтальна.

Дифракционная картина, представленная на рис. 14.10, а, является изображением в реальном пространстве. Ей может быть поставлена в соответствие картина в обратном пространстве или, как говорят, в k -пространстве (рис. 14.10, б). При таком изображении волновой вектор k величиной $\pi/a \sin \theta$,

направленный под углом $(90-\theta)^\circ$ по отношению к оси x , изображается отрезком такой же длины (в соответствующем масштабе) и в том же направлении от некоторой произвольной точки, т. е. от некоторого начала координат. Изображенные на рис. 14.10, б волновые векторы направлены под углами $\theta=45, 60$ и 90° , а также под некоторым произвольным углом θ . Можно показать, что соблюдение соотношения (14.5) и геометрических законов приводит к тому, что все векторы $\mathbf{k}$ заканчиваются

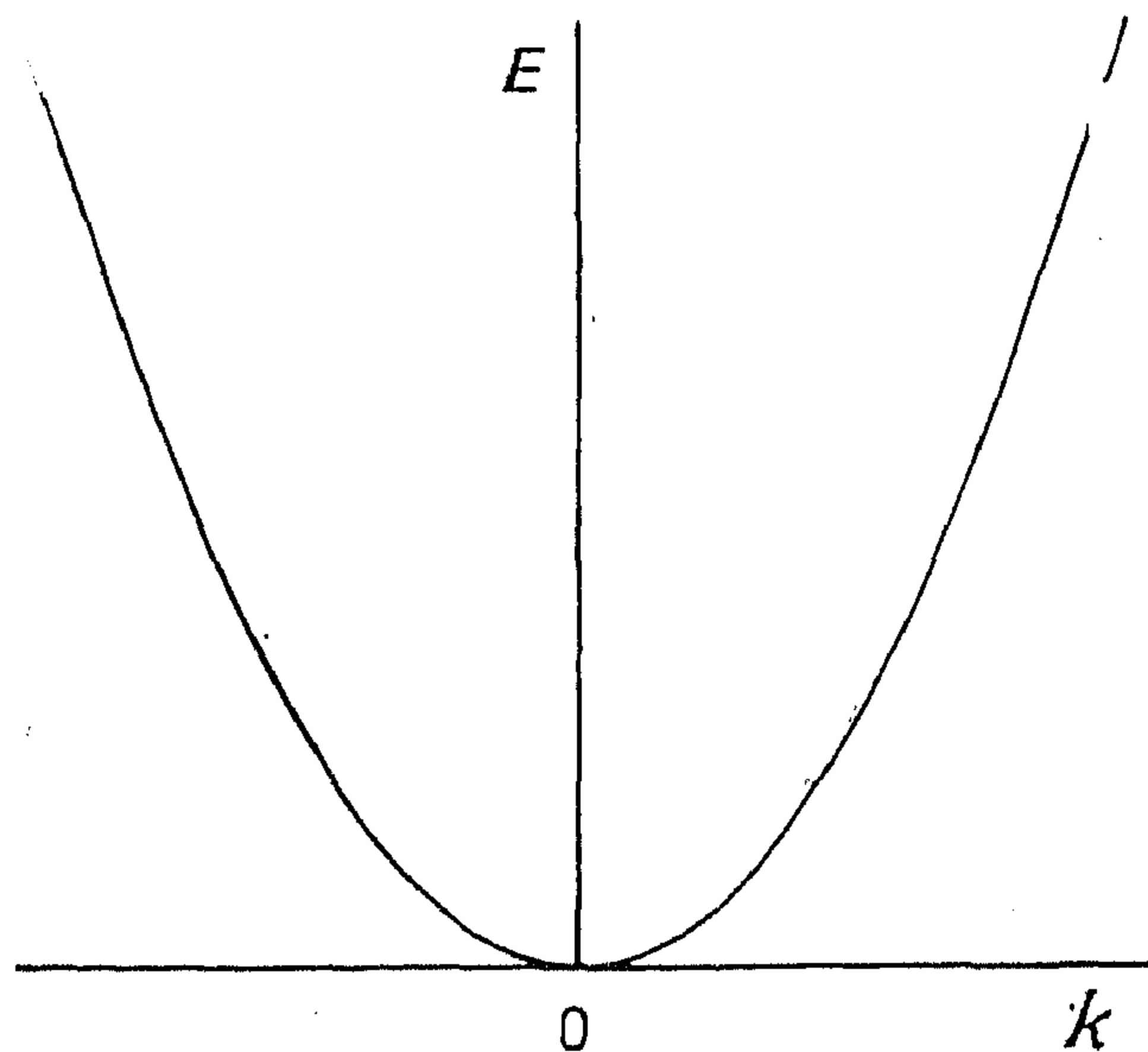


Рис. 14.9. Квадратичная зависимость энергии свободных электронов E от величины волнового вектора k .

на вертикали XU . В трехмерном пространстве линия XU преобразуется в плоскость, которая образует границу зоны Бриллюэна (100). В k -пространстве положение этой границы представляет собой условие, при котором соблюдается закон Брэгга для отражения первого порядка ($n=1$) от плоскости (100) при использовании излучения с различной длиной волны и разными волновыми векторами $\mathbf{k}$.

В трехмерном пространстве для примитивной кубической решетки следует рассматривать семейство плоскостей $\{100\}$, включающее плоскости (100) , $(\bar{1}00)$, (010) , $(0\bar{1}0)$, (001) и $(00\bar{1})$. Каждой из плоскостей соответствует грань зоны Бриллюэна (100). В трехмерном пространстве такая зона имеет форму куба (рис. 14.11). Эта зона называется первой зоной Бриллюэна, так как в примитивной кристаллической решетке она соответствует плоскостям с наибольшим межплоскостным расстоянием d . Эта зона также соответствует наименьшему волновому вектору $\mathbf{k}$ и наименьшим энергиям, так как $k \propto d^{-1}$. Необходимо также отметить, что грани зоны Бриллюэна параллельны плоскостям дифракции $\{100\}$. Это также относится к другим зонам Бриллюэна.

Как отмечалось выше, первая зона Бриллюэна в примитивной кубической решетке соответствует дифракции на плоскостях $\{100\}$. Вторая зона Бриллюэна возникает при дифракции на плоскостях $\{110\}$. В семейство $\{110\}$ входят 12 плоскостей. В этом случае зона Бриллюэна имеет форму правильного

додекаэдра (на рисунке не изображен), который окружает первую зону Бриллюэна кубической формы. Плоские сечения первой и второй зон Бриллюэна показаны на рис. 14.12.

Для веществ с объемноцентрированной кубической решеткой (например, для натрия) первой зоной Бриллюэна является тот самый правильный додекаэдр, о котором говорилось выше. Он соответствует дифракции на плоскостях $\{110\}$. Это объясня-

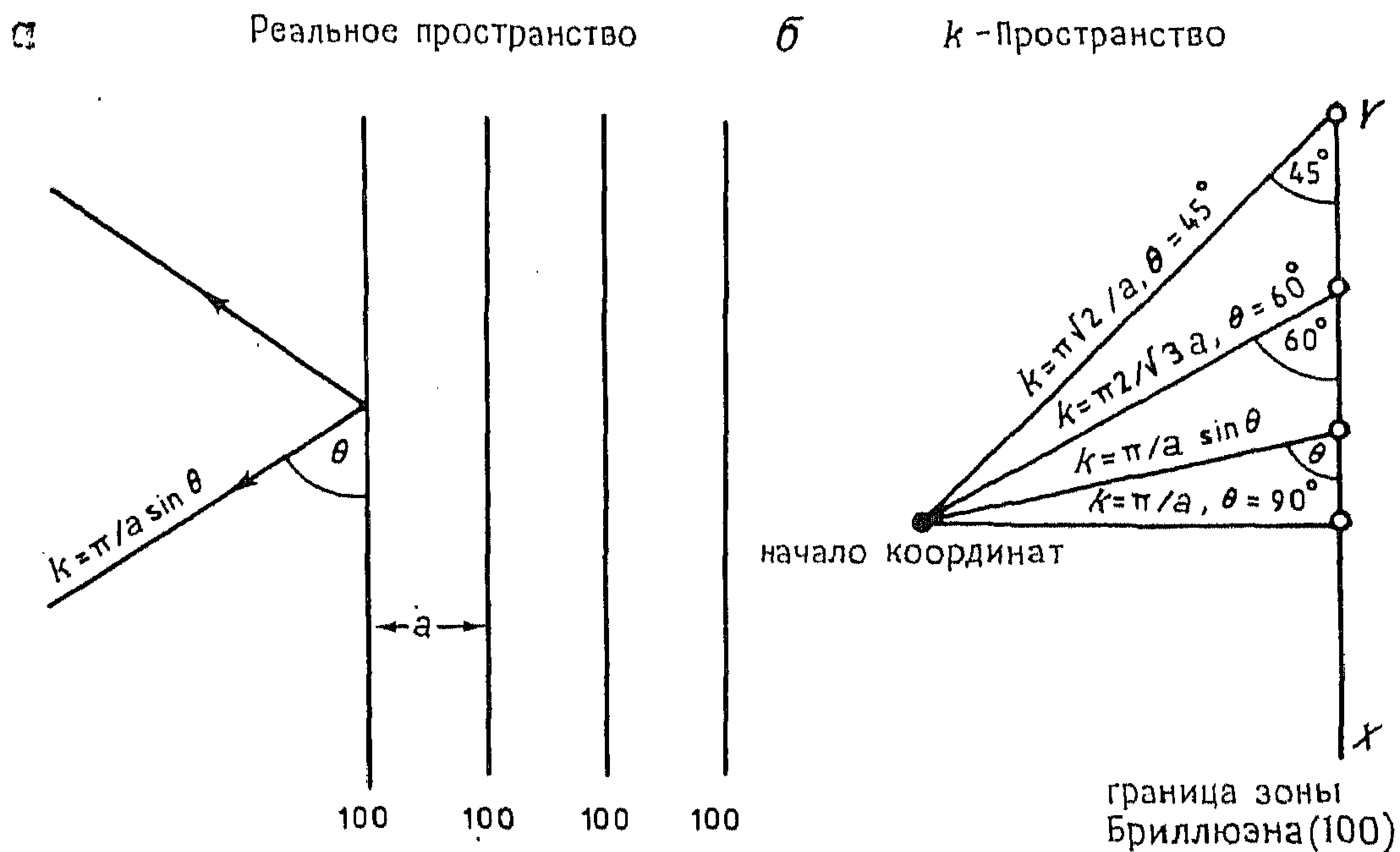


Рис. 14.10. Дифракция электронов на плоскостях (100) в реальном пространстве (а) и возникновение границы зоны Бриллюэна в k -пространстве (б).

ется тем, что на рентгенограммах веществ с объемноцентрированными решетками рефлексы 100 погашаются.

Для веществ с гранецентрированной кубической решеткой (например, для γ -Fe) первая зона Бриллюэна имеет форму усеченного октаэдра с 14 гранями. Причиной этого является то обстоятельство, что дифракция идет как на семействе плоскостей $\{111\}$, так и на семействе плоскостей $\{200\}$. В набор этих плоскостей входят восемь плоскостей $\{111\}$ и шесть $\{200\}$. Усеченный октаэдр можно рассматривать как октаэдр, у которого каждая из шести вершин срезана так, что образовался квадрат.

Рассмотрим энергию валентных электронов и их положение в k -пространстве. Электроны, которые находятся вблизи дна валентной зоны металлов или полупроводников, имеют относительно низкую энергию и низкую величину вектора k . Поэтому в k -пространстве они находятся глубоко внутри первой зоны Бриллюэна и их волновые векторы k заканчиваются, не достигая границы зоны. Поскольку энергия электронов возрастает по

мере заполнения более высоких энергетических уровней внутри валентной зоны, то волновые векторы k постепенно удлиняются, заполняя первую зону Бриллюэна. Однако условия, при которых векторы k заканчиваются на границе зоны, являются запрещенными. Когда энергия электронов становится еще больше, векторы k выходят за границу первой зоны Бриллюэна и попадают во вторую.

Вопрос о запрещенных значениях волновых векторов k , которые заканчиваются на границе зоны, гораздо более сложен, чем кажется на первый

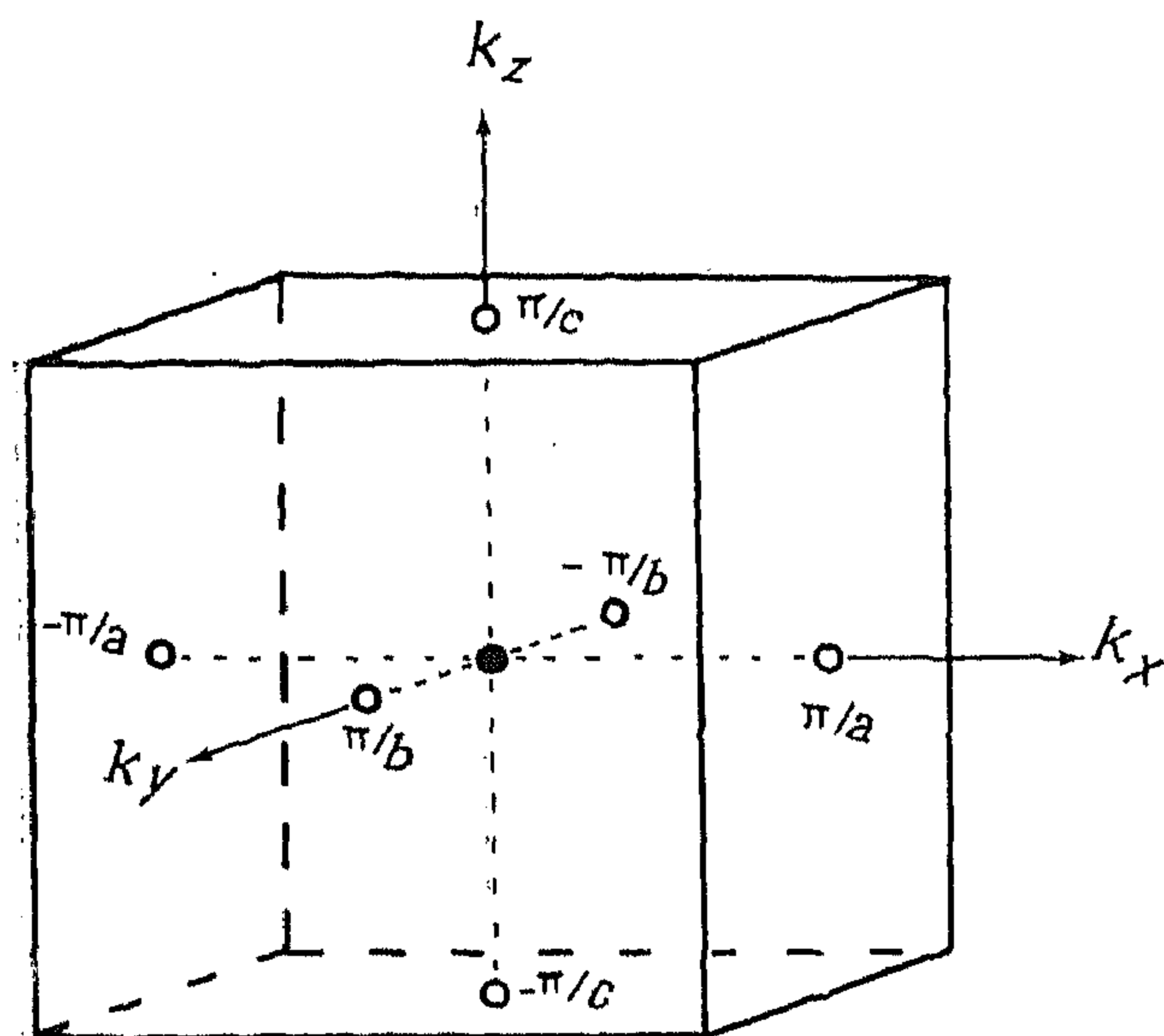


Рис. 14.11. Первая зона Бриллюэна для примитивной кубической решетки.

взгляд. Дело в том, что имеется мало запрещенных значений k , но при этом может существовать большое количество запрещенных энергетических уровней. Более того, в области границы зоны энергия движущегося электрона не связана с волновым вектором уравнением (14.4)! Вместо этого для значений k внутри границ зоны соответствующие энергии меньше тех, которые можно рассчитать по уравнению (14.4). В то же время для значений

k , выходящих за границы зоны, величины энергий больше рассчитываемых по этому уравнению. Следовательно, хотя разрыва в значениях k на границе зоны не происходит, в значениях энергии возникает разрыв. Поэтому квадратичная зависимость E от k на границах зон нарушается (рис. 14.13); кривые $E(k)$ меняют свой ход и становятся горизонтальными, так как здесь достигаются критические значения k . Следовательно, возникает зона запрещенных энергетических уровней.

Математическая интерпретация существования запрещенных энергетических зон весьма сложна. Попробуем, хотя бы качественно, понять, почему энергетические запрещенные зоны в принципе существуют. В гипотетическом кристалле, внутри которого потенциальная энергия постоянна (рис. 14.4), электроны двигались бы свободно, не подвергаясь дифракции на кристаллической решетке. В реальном кристалле, однако, потенциальная энергия внутри кристалла меняется периодически (рис. 14.6). Форма кривой потенциальной энергии, глубина и

ширина минимумов зависят от величины заряда атомных ядер. Речь идет о тех положительно заряженных ядрах, которые обуславливают явление дифракции. Действительно, минимумы потенциальной энергии действуют как вторичные источники, которые повторно излучают сферические электронные волны. Если ядра имеют большой положительный заряд, как, например, в случае многозарядных ионов, потенциальные минимумы глубоки и электроны сильно дифрагируют на них.

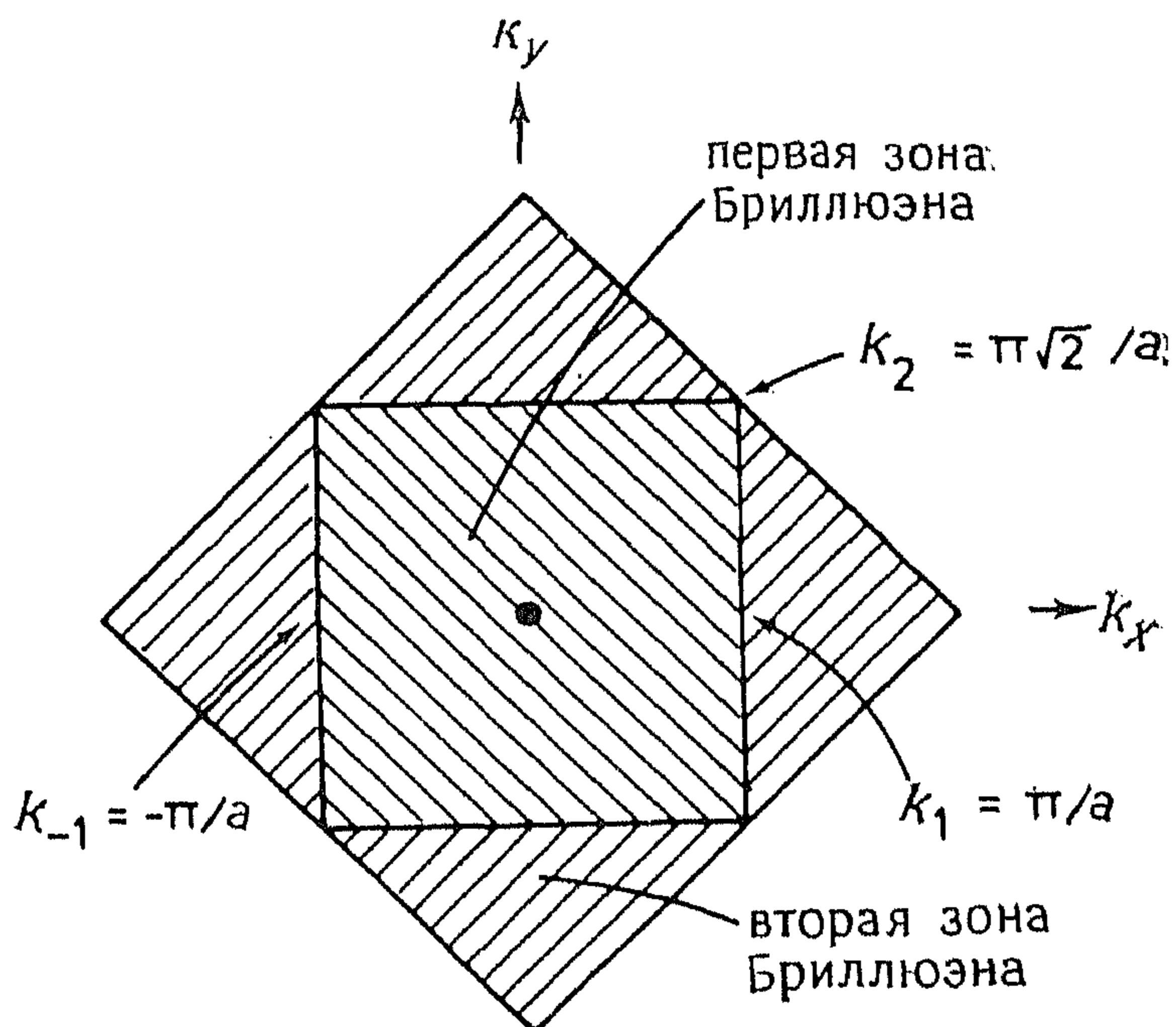


Рис. 14.12. Сечения первой и второй зон Бриллюэна для примитивной кубической решетки.

Эти вторичные электроны интерферируют не только друг с другом, но и с первичной волной движущихся свободных электронов. На краю границы зоны (где дифракционные явления особенно существенны) вторичные электроны, генерируемые соседними слоями положительно заряженных атомных ядер, находятся в фазе и интерферируют друг с другом. Однако результат их интерференции с первичной волной валентных электронов зависит от направления. Если вторичные электроны распространяются в том же направлении, что и валентные электроны, их интерференция приводит к увеличению амплитуды и энергии валентных электронов. Если электроны распространяются в направлении, противоположном движению валентных электронов, то происходит уменьшение амплитуды и энергии последних. Поэтому влияние вторичной дифракции сводится к неизбежному изменению энергии валентных электронов. Следовательно, возникает энергетическая запрещенная зона,

величина которой зависит от степени брэгговского рассеяния, кристаллической структуры вещества и присутствующих в нем элементов.

Теперь можно перейти к рассмотрению зонной структуры различных классов веществ и к анализу ее влияния на электрические свойства материалов. Не станем подробнее вникать в суть зонной теории, поскольку и такого упрощенного и схема-

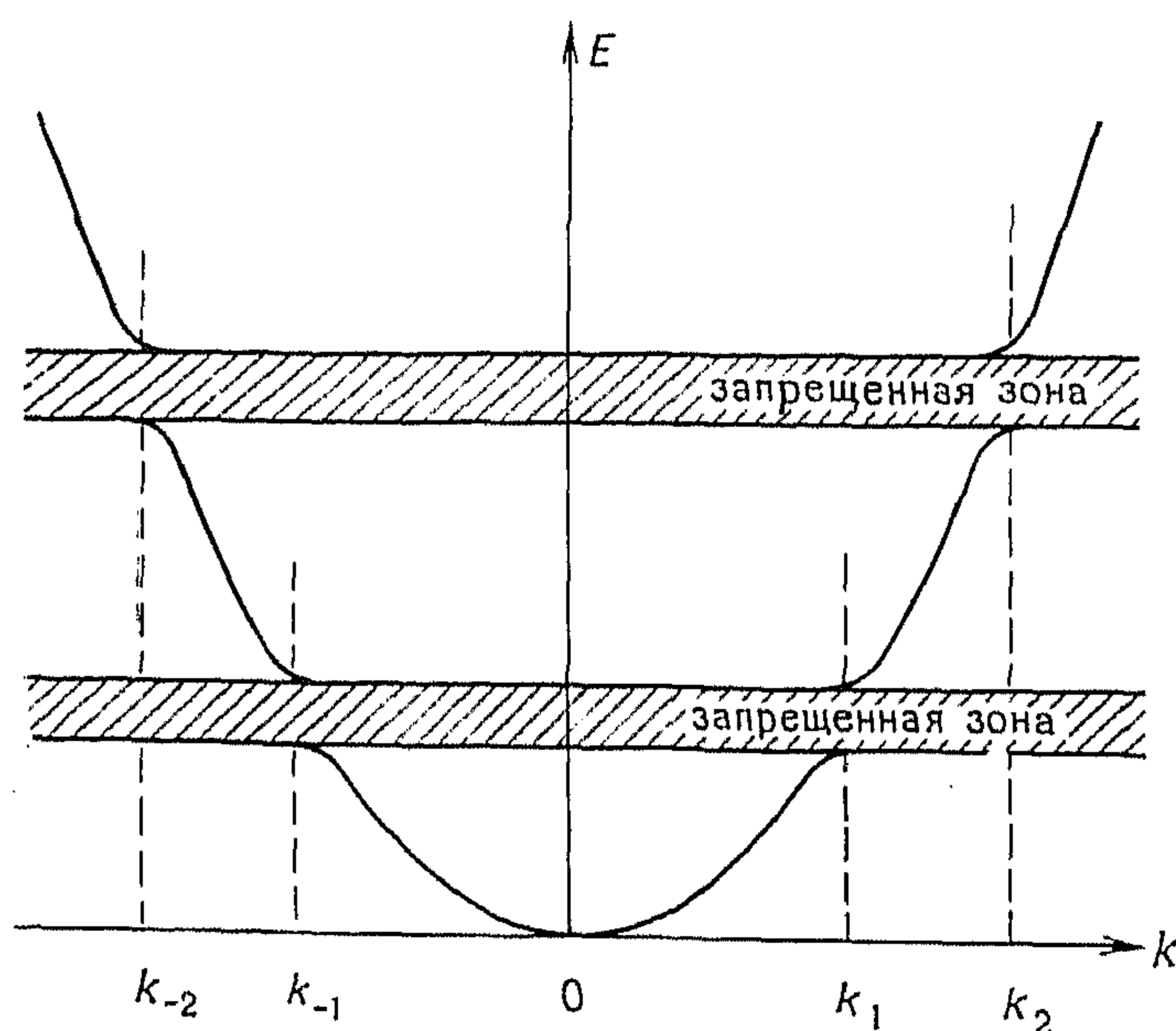


Рис. 14.13. Влияние дифракции электронов на их энергию, приводящее к возникновению запрещенных энергетических уровней. Границы первой и второй зоны обозначены соответственно k_1 , k_{-1} и k_2 , k_{-2} .

тического описания строения разрешенных и запрещенных энергетических зон, как здесь проведено, вполне достаточно для объяснения многих явлений.

14.4. Зонная структура металлов

Для металлов характерна такая зонная структура, когда высшая энергетическая зона, в которой находятся электроны, — валентная зона — заполнена лишь частично (рис. 14.14). Занятые уровни схематически изображены заштрихованной областью. Некоторые энергетические уровни, расположенные несколько ниже уровня Ферми, не заселены, зато часть уровней выше уровня Ферми оказывается занятой. Электроны, находящиеся в однократно занятых состояниях вблизи E_F , способны двигаться, и именно они ответственны за высокую электропроводность металлов.

В некоторых металлах, таких, как натрий, энергетические зоны перекрываются (рис. 14.3). Следовательно, как 3s-, так и

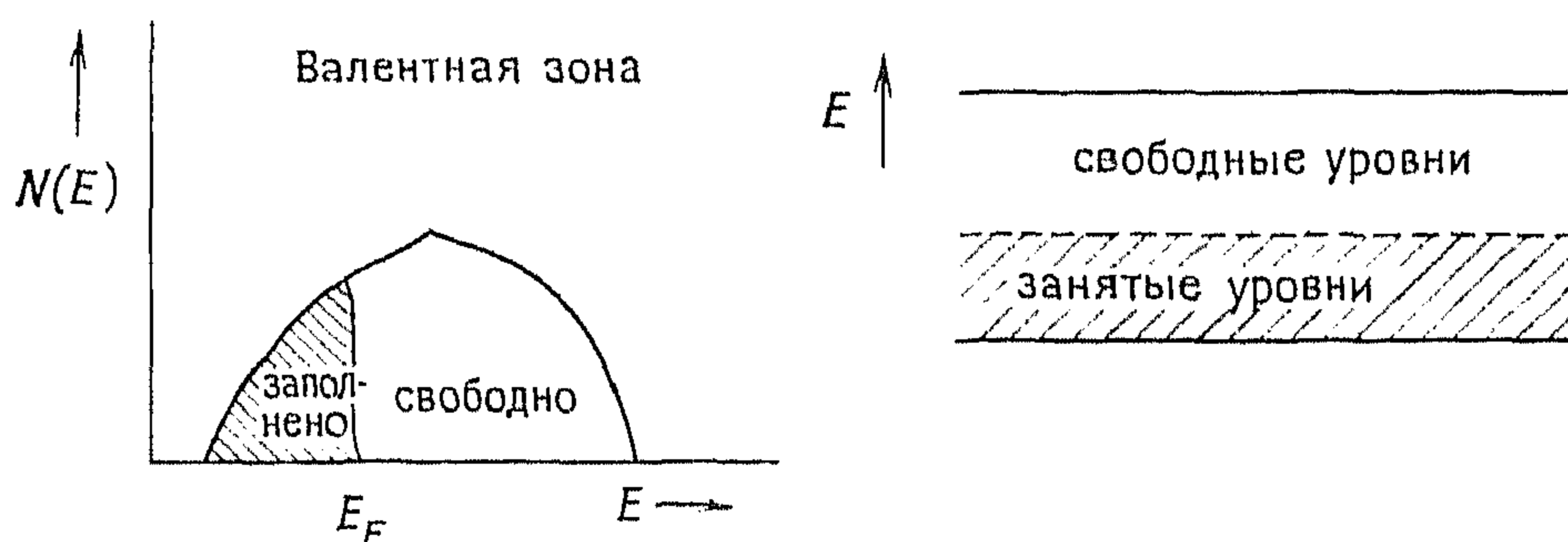


Рис. 14.14. Зонная структура металла.

3p-зоны в натрии содержат электроны. Перекрывание зон объясняет металлические свойства, например, щелочноземельных металлов. Зонная структура бериллия приведена на рис. 14.15. Можно заметить, что зоны 2s и 2p, каждая из которых заполнена лишь частично, перекрываются. Если бы зоны не перекры-

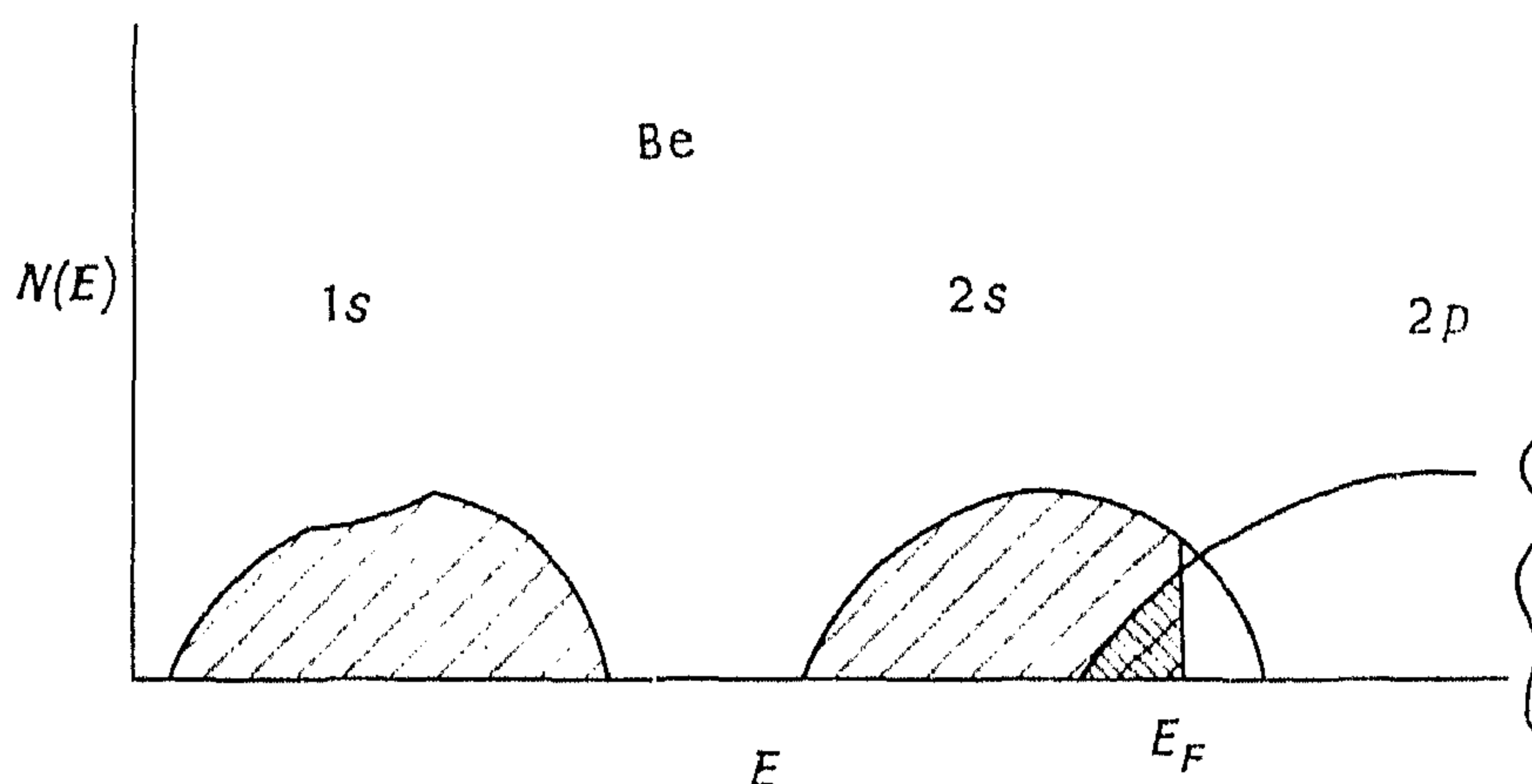


Рис. 14.15. Перекрывание энергетических зон в металлическом бериллии.

вались, то 2s-зона была бы полностью заполненной, а 2p-зона — свободной. В этом случае бериллий не был бы металлом. Такая ситуация наблюдается в изоляторах и полупроводниках.

14.5. Зонная структура диэлектриков

Валентная зона диэлектриков заполнена. Она отделена широкой запрещенной зоной от следующей энергетической зоны, которая свободна (рис. 14.16). Алмаз — превосходный диэлектрик с шириной запрещенной зоны, равной ~ 6 эВ. Лишь небольшое число электронов валентной зоны обладает достаточным запасом тепловой энергии, чтобы переместиться в свободную более высокую энергетическую зону. Следовательно, проводи-

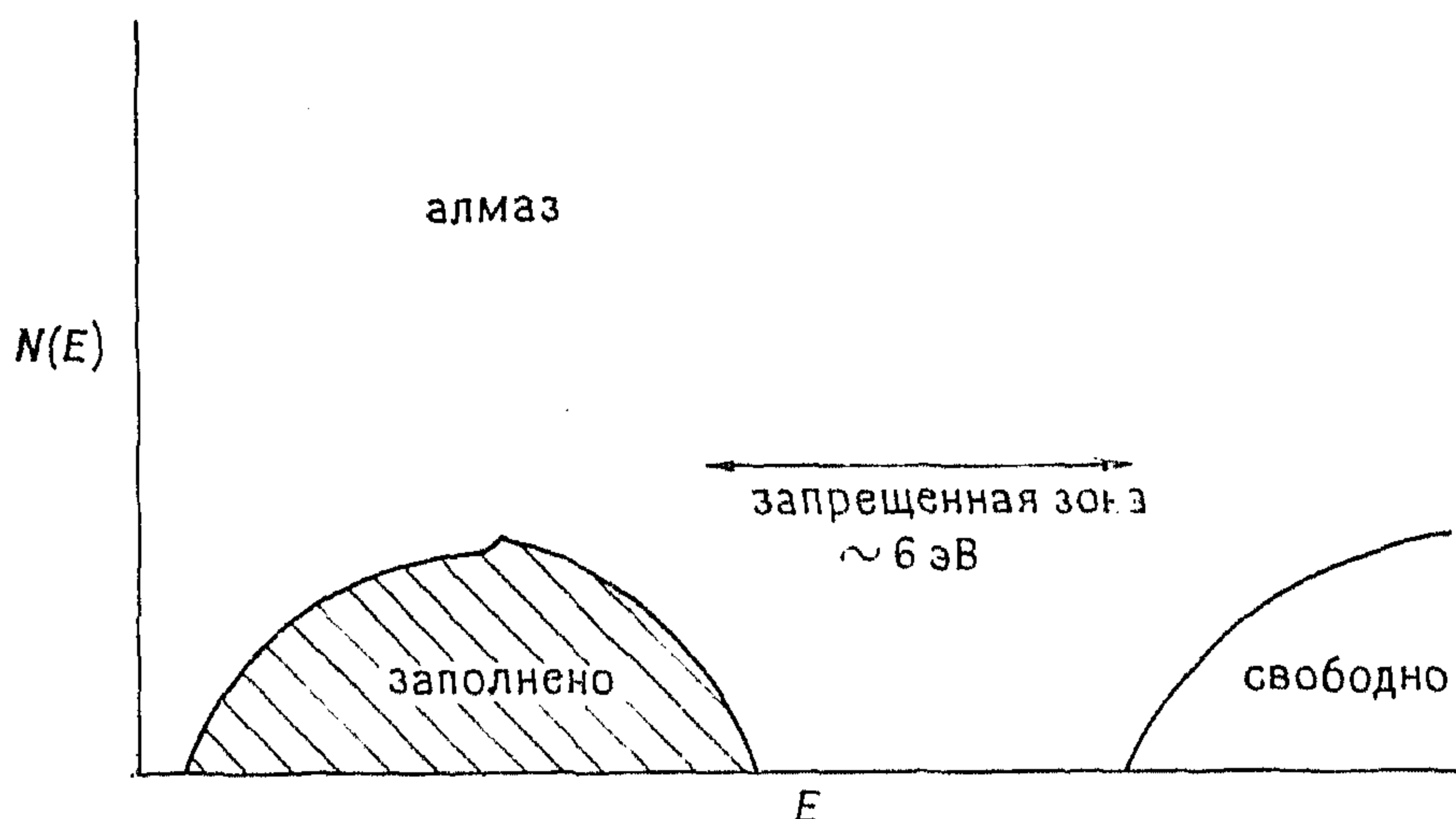


Рис. 14.16. Зонная структура диэлектрика, например углерода (алмаз).

мость пренебрежимо мала. Природа широкой запрещенной зоны в алмазе обсуждается в разд. 14.6. Здесь наблюдается полная аналогия с кремнием.

14.6. Зонная структура полупроводников: кремний

Зонная структура полупроводников аналогична зонной структуре диэлектриков, и лишь ширина запрещенной зоны не так велика. Обычно она составляет 0,5—3,0 эВ. По крайней мере некоторая часть электронов обладает достаточным запасом тепловой энергии, чтобы перейти в пустую зону.

Электрический ток в полупроводниках может переноситься двумя разными типами носителей заряда (рис. 14.17). Любой электрон, который может быть переброшен из валентной зоны в зону проводимости (верхняя пустая зона), является носителем отрицательного заряда. Под действием внешнего электрического поля такой носитель заряда перемещается к положительному электроду. Освободившийся энергетический уровень в валентной зоне называется *дыркой*. Дырка — носитель положительного заряда. Движение

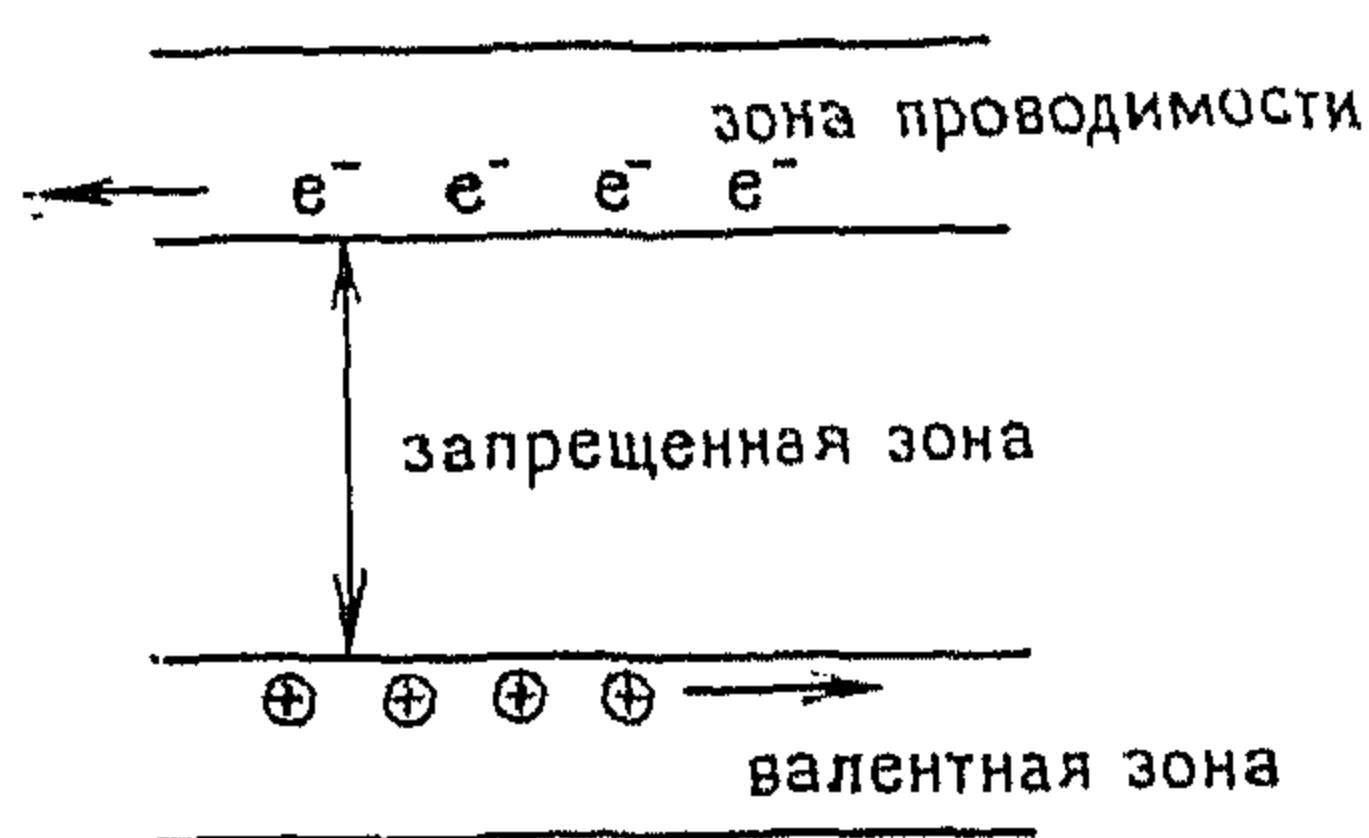


Рис. 14.17. Положительные и отрицательные носители заряда.

дырок может происходить за счет того, что электрон с соседнего энергетического уровня перескакивает в имеющуюся дырку, оставляя незанятым свой собственный уровень, т. е. образуя новую дырку. Такое движение электронов можно рассматривать как движение дырок в направлении, противоположном движению электронов.

Полупроводники можно разделить на два класса:

1) *Собственные полупроводники* — это чистые вещества, зонная структура которых соответствует схеме, изображенной на рис. 14.17. В таких веществах число электронов n в зоне проводимости полностью определяется шириной запрещенной зоны и температурой. Примером собственного полупроводника может служить чистый кремний. В табл. 14.1 приведены значения ширины запрещенной зоны кремния и других элементов IV группы.

Таблица 14.1. Ширина запрещенной зоны элементов IV группы

Элемент	Ширина запрещенной зоны, эВ	Тип материала
C (алмаз)	6,0	Диэлектрик
Si	1,1	Полупроводник
Ge	0,7	»
Серое олово ($> 13^\circ\text{C}$)	0,1	»
Белое олово ($< 13^\circ\text{C}$)	0	Металл
Pb	0	»

Зонная структура кремния и германия резко отличается от той структуры, которую можно было бы ожидать, исходя из зонной структуры натрия и магния. В последних элементах энергетические уровни $3s$ и $3p$ перекрываются, что приводит к возникновению двух широких зон, каждая из которых занята лишь частично. Если бы эта тенденция распространялась на другие элементы, то можно было бы ожидать, что и в кремнии должны существовать две такие же зоны. Тогда эти зоны были бы заполнены в среднем наполовину, и кремний был бы металлом. Известно, что это не так. На самом деле валентная зона и зона проводимости в кремнии разделены запрещенной зоной. В валентной зоне содержится по четыре электрона на один атом кремния. Эта зона полностью заполнена. Если бы запрещенная зона просто разделяла s - и p -зоны, то в s -зоне находилось бы только два электрона на один атом кремния. Это не так. Поэтому такая интерпретация зонной структуры неверна.

Зонная структура кремния может быть интерпретирована с использованием представлений квантовой механики с учетом того, что кристаллическая решетка кремния существенно отличается от кристаллической решетки натрия: натрий имеет кубическую объемноцентрированную решетку (КЧ 8), а кремний — кубическую гранецентрированную решетку (КЧ 4). Попробуем все же упрощенно, без использования математи-

ческого аппарата, представить зонную структуру кремния. Примем, во-первых, что каждый атом кремния образует четыре одинаковые связи и находится в центре тетраэдра, образованного соседними атомами кремния. Каждую из орбиталей кремния можно рассматривать как гибридную sp^3 -орбиталь. Каждая из гибридных орбиталей перекрывается с аналогичной орбиталью соседнего атома кремния, так что возникает пара молекулярных орбиталей: одна связывающая — σ -орбиталь, другая антисвязывающая — σ^* -орбиталь. На каждой из орбиталей находятся два электрона — по одному от каждого атома кремния. И последнее приближение заключается в необходимости предположить, что молекулярные σ -орбитали перекрываются, образуя σ -зону. Эта зона станет валентной зоной. Аналогично перекрываются и σ^* -орбитали, образуя зону проводимости. σ -Зона полностью заполнена, и, следовательно, в ней содержится по четыре электрона на один атом кремния. σ^* -Зона свободна.

2) *Примесные полупроводники* — это материалы, уровень проводимости которых определяется содержанием легирующих компонентов. Кремний может стать примесным полупроводником, если в него ввести элементы III или V групп периодической системы. Рассмотрим вначале влияние малых добавок трехвалентных элементов (например, 10^{-2} ат. % галлия). Пусть атомы галлия замещают атомы кремния в тетраэдрических узлах решетки типа алмаза, образуя твердый раствор замещения. Согласно теории валентных связей, в чистом кремнии все связи Si—Si являются обычными ковалентными связями, так как у кремния четыре валентных электрона, и каждый атом кремния окружен четырьмя другими атомами кремния (рис. 14.18). У галлия лишь три валентных электрона, и при введении галлия в кремний должна образовываться одна электронодефицитная связь Ga—Si. Согласно зонной теории, каждый энергетический уровень, отвечающий одноэлектронной связи Ga—Si, не будет попадать в валентную зону кремния. Вместо этого образуется дискретный энергетический уровень или атомная орбиталь чуть выше потолка валентной зоны. Такой уровень называют *акцепторным уровнем*, поскольку он способен принимать электроны. Энергия этого акцепторного уровня отличается от энергии потолка валентной зоны примерно на 0,1 эВ. Следовательно, термически возбужденные электроны могут легко покидать валентную зону и занимать акцепторные уровни. Если концентрация атомов галлия мала, акцепторные уровни дискретны. Поэтому электроны, находящиеся на акцепторных уровнях, не вносят вклада в проводимость материала. Оставшиеся в валентной зоне положительно заряженные дырки могут двигаться, и, следовательно, легированный галлием кремний относится к *полупроводникам p-типа*.

При обычной (комнатной) температуре концентрация положительно заряженных дырок, возникших при введении атомов галлия, намного выше концентрации дырок, возникших в результате термического возбуждения электронов и перехода их в зону проводимости. Поэтому уровень примесной проводимости существенно выше уровня собственной проводимости. Следовательно, проводимость в этом случае определяется концентрацией атомов галлия. С ростом температуры концентрация собст-

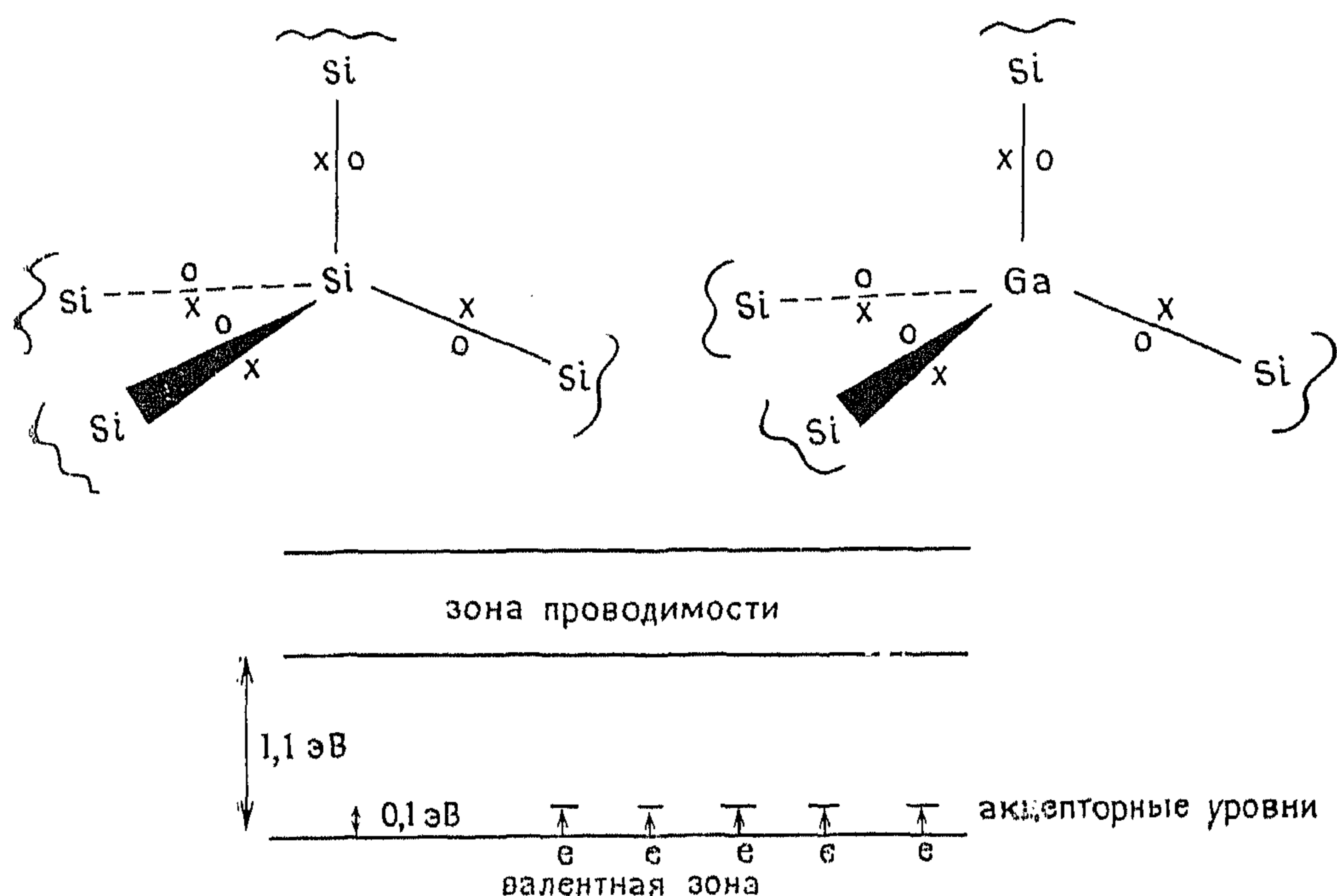


Рис. 14.18. *p*-Проводимость кремния, легированного галлием.

венных носителей заряда быстро растет. При достаточно высоких температурах концентрация собственных носителей заряда может превысить концентрацию примесных носителей. При этом доминирующий вклад в проводимость будут вносить именно собственные носители заряда (см. ниже).

Рассмотрим теперь, к чему приведет введение в кремний атомов пентавалентного элемента, например мышьяка. Атомы мышьяка также будут замещать атомы кремния в решетке типа алмаза. Однако теперь каждый атом мышьяка дает один избыточный электрон по сравнению с теми электронами, которые необходимы для образования четырех ковалентных связей Si—As (рис. 14.19). В рамках зонной теории это означает, что избыточный электрон занимает дискретный уровень, расположенный примерно на 0,1 эВ ниже дна зоны проводимости. Как и в предыдущем случае, электроны на этих уровнях не могут двигаться, поскольку их концентрация недостаточна, чтобы образовать зону делокализованных состояний. Такие уровни

называются *донорными уровнями*, поскольку находящиеся на них электроны легко переходят в зону проводимости за счет термического возбуждения, где они могут свободно перемещаться. Такие материалы называются *полупроводниками n-типа*.

Сформулируем различия между собственными и примесными полупроводниками.

1) Уровень проводимости в примесных полупроводниках при комнатных температурах гораздо выше уровня проводимости собственных полупроводников. Например, при 25°C чистый кремний имеет собственную проводимость $\sim 10^{-2} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$.

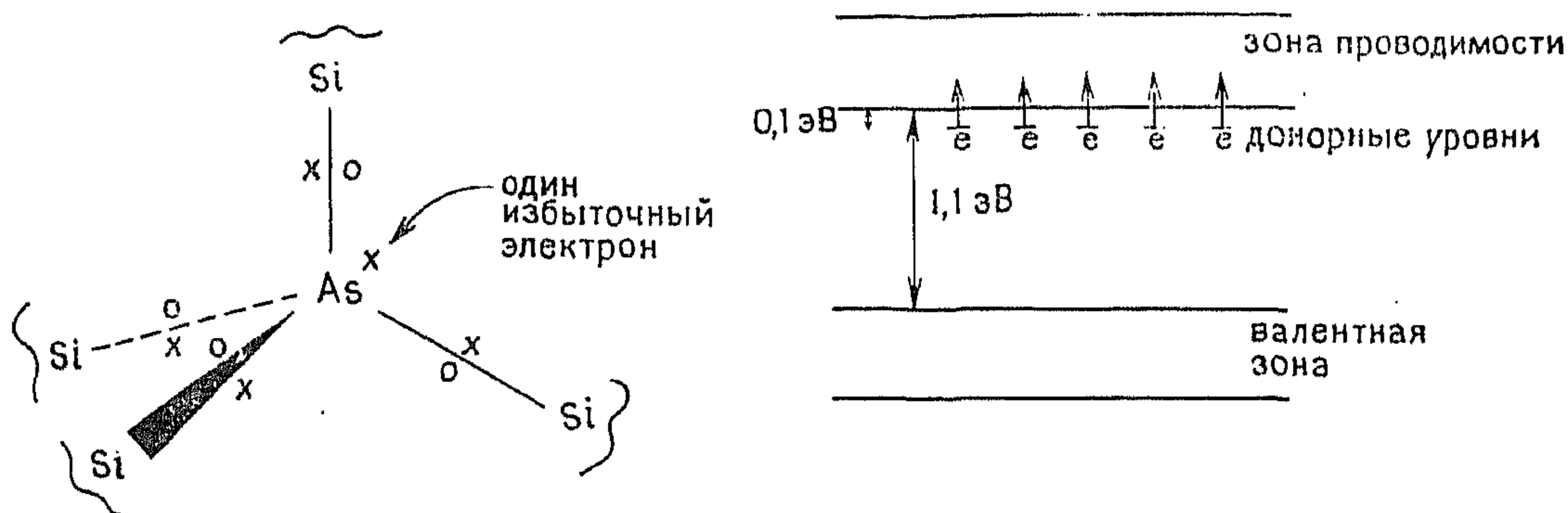


Рис. 14.19. *n*-Проводимость кремния, легированного мышьяком.

При соответствующем легировании его проводимость возрастает на несколько порядков.

2) Уровень проводимости примесных полупроводников может точно определяться концентрацией вводимой примеси. Это используют при синтезе материалов с определенным уровнем проводимости. Что касается собственных полупроводников, то уровень их проводимости существенно зависит от температуры и наличия случайных примесей.

На рис. 14.20 приведена температурная зависимость концентрации носителей и уровень проводимости полупроводниковых материалов, которые при низких температурах являются примесными полупроводниками, а при высокой температуре — собственными. При низких температурах (область 1) концентрация носителей зависит от температуры, так как относительно небольшое различие в энергиях ($\sim 0,1$ эВ) между акцепторными (донорными) уровнями и краем валентной зоны (зоны проводимости) могут преодолеть лишь немногие электроны. При возрастании температуры обе зависимости выходят на насыщение (область 2), когда концентрация примесных носителей принимает максимальное значение. На этом участке кривой концентрация носителей не зависит от температуры и проводимость несколько уменьшается с ростом температуры за счет понижения подвижности носителей из-за взаимодействия с кристаллической

решеткой. В области высоких температур (область 3) концентрация собственных носителей превышает концентрацию примесных носителей. Здесь наблюдается резкий рост как концентрации носителей, так и проводимости.

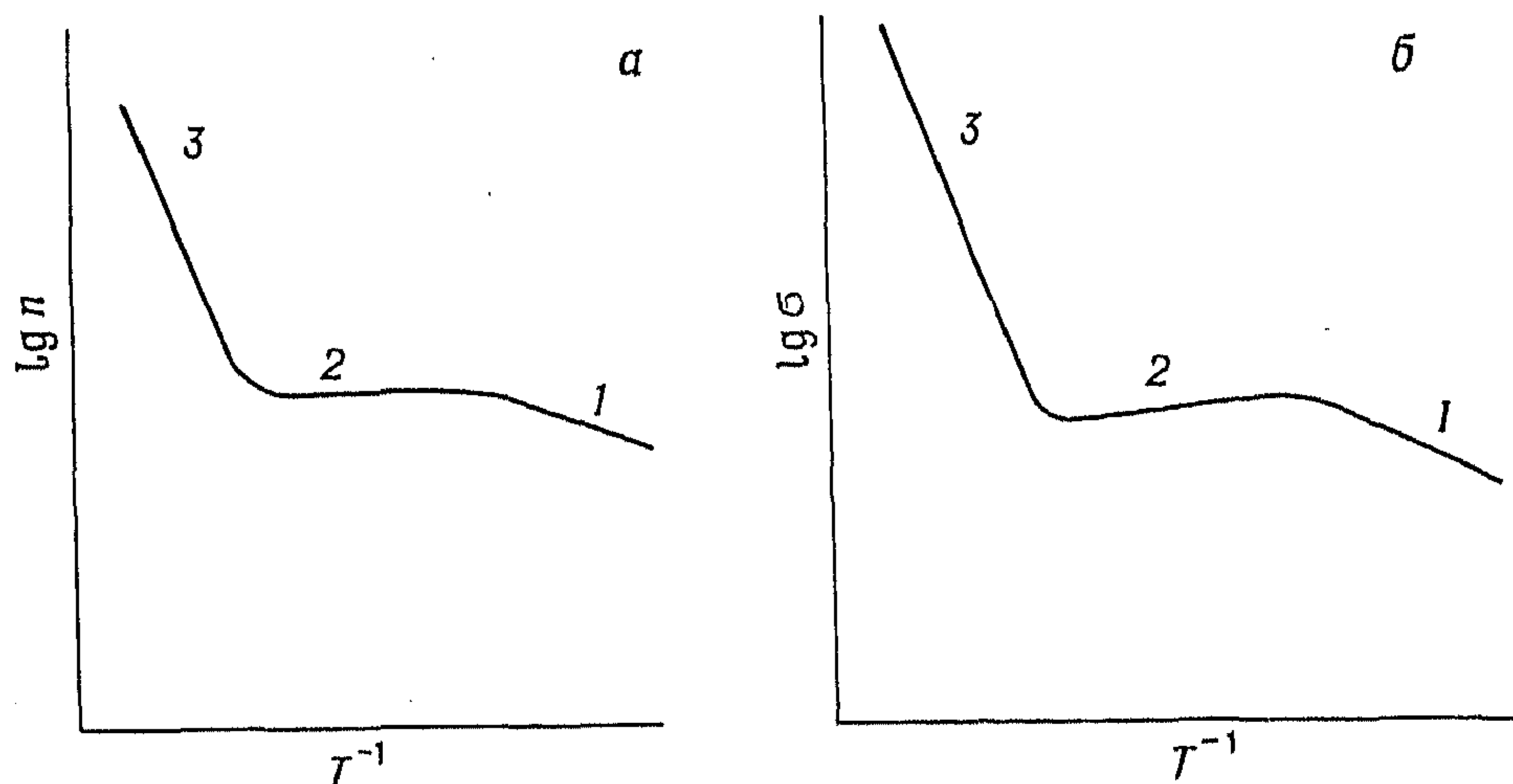


Рис. 14.20. Температурные зависимости электропроводности (б) и концентрации носителей заряда (а) в полупроводниках. 1 — область примесной проводимости; 2 — область насыщения; 3 — область собственной проводимости.

Для надежного использования полупроводниковых приборов было бы желательно, чтобы проводимость применяемых в них полупроводниковых материалов была бы менее чувствительна к изменению температуры (область 2). Чтобы область насыщения 2 была как можно более широкой, на практике используют два приема:

- 1) выбирают материалы с широкой запрещенной зоной;
- 2) вводят в полупроводники такие легирующие добавки, чтобы возникшие акцепторные (или донорные) уровни находились вблизи края валентной зоны (или зоны проводимости). В этих случаях область 1 смещается в сторону более низких температур, а область 3 — в сторону более высоких.

14.7. Полупроводники с контролируемой валентностью

Некоторые соединения переходных металлов, содержащие элементы с несколькими степенями окисления, являются проводниками электрического тока. Хорошим примером таких веществ может служить доокисленный оксид никеля. Чистый оксид никеля NiO^* — твердое вещество бледно-зеленого цвета, характе-

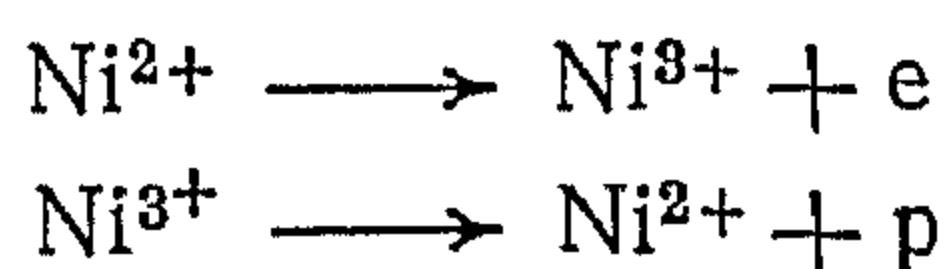
* Имеется в виду оксид никеля, полученный (или отожженный) при высоких температурах ($\gg 1000^\circ\text{C}$) или в среде с пониженным по сравнению с воздухом парциальным давлением кислорода ($P_{\text{O}_2} \ll 0,21$ атм.) — Прим. ред.

ризующееся низкой электропроводностью. Это собственный полупроводник. Его цвет определяется внутренними $d-d$ -переходами в ионах Ni^{2+} , имеющих октаэдрическое окружение.

Доокисление NiO на воздухе при температуре, например, 1000°C ведет к незначительному приросту массы благодаря введению избыточного кислорода. Вещество приобретает черный цвет, а его электропроводность увеличивается. При такой обработке ионы Ni^{2+} частично окисляются до Ni^{3+} и состав продукта окисления можно отразить формулой



Встраивающиеся из газовой фазы в кристаллическую решетку ионы кислорода концентрируются вблизи поверхности кристалла NiO , а затем часть никеля диффундирует к поверхности, чтобы сбалансировать избыточный электрический заряд. При этом в объеме кристалла возникают вакансии. Черный оксид никеля проводит электрический ток*, так как электроны могут легко переходить от Ni^{2+} к Ni^{3+} :

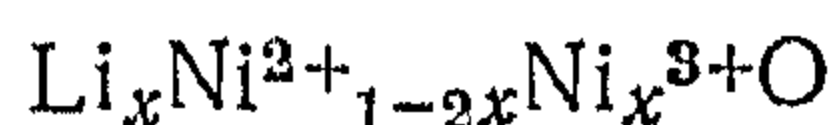


Благодаря этим электронным переходам происходит как бы движение ионов Ni^{3+} , и черный оксид никеля надо рассматривать как полупроводник p -типа. В отличие от механизма проводимости легированного галлием кремния, также полупроводника p -типа, проводимость черного оксида никеля NiO имеет *прыжковый механизм*. Причина этого заключается в том, что обмен электронами в системе $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ является термически активируемым процессом и, следовательно, существенно зависит от температуры. В рамках зонной модели это может быть объяснено тем, что d -орбитали никеля перекрываются слабо, а потому образуется узкая d -зона (d -орбитали локализованы на отдельных ионах никеля). Более подробное обсуждение этого вопроса проведено в разд. 14.9.

Недостаточно широкое применение NiO в качестве полупроводникового материала объясняется тем, что его проводимость трудно задать контролируемым способом: она существенно зависит как от температуры, так и от парциального давления кислорода. Чтобы преодолеть эти трудности, Вервей (1948 г.) предложил полупроводники с контролируемой валентностью. Тогда в оксиде никеля концентрация ионов Ni^{3+} будет в основном зависеть не от температуры, а от введения контролируемого количества легирующих добавок.

* Правильнее назвать его полупроводником с узкой полосой запрещенных энергий. — Прим. ред.

Оксид лития может вступать в реакцию с оксидом никеля и кислородом с образованием твердых растворов состава



В таких твердых растворах концентрация ионов Ni^{3+} , а следовательно, и проводимость зависят от концентрации ионов Li^+ . При 25°C величина проводимости меняется очень резко с изменением состава: от $\sim 10^{-10} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ (при $x=0$), до $10^{-1} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ (при $x=0,1$).

14.8. Применение полупроводников

Главной областью применения полупроводников являются такие устройства, как транзисторы, интегральные схемы, фотоэлементы и т. п. В настоящем разделе основное внимание уделено такому явлению, как *n—p-переход*, использование которого лежит в основе работы многих полупроводниковых приборов.

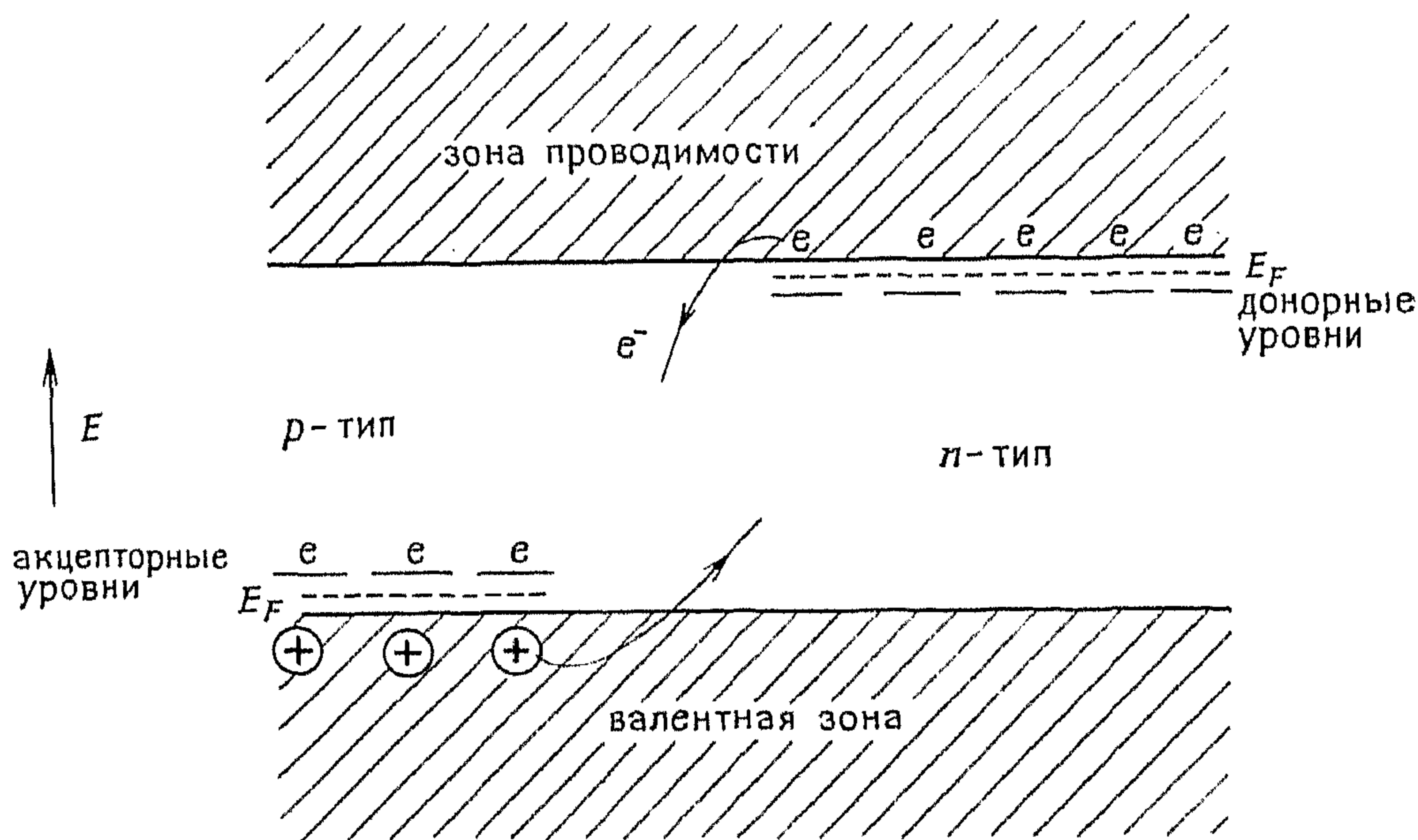


Рис. 14.21. *n—p*-Переход.

Так, полупроводниковый диод представляет собой полный аналог лампового выпрямителя. Предположим, что монокристалл полупроводникового материала, например кремния, легирован таким образом, что он является наполовину полупроводником *n*-типа, а наполовину полупроводником *p*-типа. Зонная структура такого полупроводникового материала изображена на рис. 14.21. Положение уровня Ферми в различных половинах полупроводника различно. Следовательно, электроны имеют возможность самостоятельно переходить из области с *n*-проводимостью

в область с p -проводимостью через область n — p -перехода. Энергия Ферми электронов в данном случае выполняет роль электрохимического потенциала: до тех пор пока существует разность уровней Ферми (электрохимических потенциалов электронов), будет происходить самопроизвольный переход из области с более высокой энергией Ферми (с более высоким электрохимическим потенциалом) в область с более низкой энергией Ферми.

В отсутствие внешнего поля в течение некоторого времени будет наблюдаться движение части электронов слева направо через область n — p -перехода, но вскоре зонная структура кристалла перестроится таким образом, что E_F станет одинаковой во всех частях кристалла. Другое объяснение этому явлению можно дать с использованием представлений о слоях объемных зарядов, которые быстро перемещаются в области n — p -перехода благодаря тому, что электроны переходят из одной половины кристалла в другую. После этого объемный заряд служит барьером для дальнейшего движения электронов.

Совсем другие явления наблюдаются тогда, когда полупроводниковый материал находится во внешнем электростатическом поле, положительный полюс которого расположен со стороны p -области полупроводника, а отрицательный — со стороны n -области. В этом случае в цепи течет постоянный электрический ток. Электроны поступают в кристалл с правого электрода, затем проходят через зону проводимости n -области, через область n — p -перехода попадают в валентную зону p -области и перемещаются здесь до границы кристалла за счет дырочной проводимости, пока не попадут в левый электрод. В противоположном направлении электрический ток течь не может, так как при достаточно низком потенциале внешнего электрического поля электроны не могут преодолеть барьер в области n — p -перехода и, следовательно, не могут перемещаться слева направо. Такой кристалл работает как выпрямитель электрического тока, пропускающий только ток определенного направления. Его можно использовать для преобразования переменного тока в постоянный. В настоящее время выпрямители на основе кремния все больше вытесняют ламповые диоды.

Более сложная картина наблюдается в случае p — n — p - или n — p — n -переходов. Полупроводниковые кристаллы с такими переходами используются в качестве усилителей напряжения. В современной технике полупроводниковые транзисторы все больше вытесняют ламповые.

Полупроводники с контролируемой валентностью находят применение в качестве *термисторов*, т. е. сопротивлений, чувствительных к температуре окружающей среды. Их действие основано на резком изменении проводимости с температурой,

поскольку в них механизм проводимости имеет прыжковый характер. Например, в полупроводниках $\text{Li}_{0,05}\text{Ni}_{0,95}\text{O}$ в широком температурном интервале (до $\sim 200^\circ\text{C}$) проводимость возрастает по закону Аррениуса с энергией активации $\sim 0,15$ эВ. Если температурный ход проводимости хорошо воспроизводится, то такого типа полупроводники можно использовать для контроля и измерения температуры. Для достижения хорошей воспроизводимости необходимо использовать материалы, в которых уровень проводимости мало меняется при введении легирующих добавок, например NiO , легированный Fe_3O_4 , Mn_2O_3 и Co_2O_3 , а также некоторые шпинели.

Некоторые полупроводники обладают *фотопроводимостью*, т. е. их проводимость сильно растет под действием света. Прекрасным фотопроводником является аморфный селен. Его используют как основной компонент в фотокопировальных установках (гл. 18). Классическая зонная теория не может быть использована для объяснения свойств аморфных материалов, таких, как аморфный селен, поскольку в них отсутствует дальний порядок.

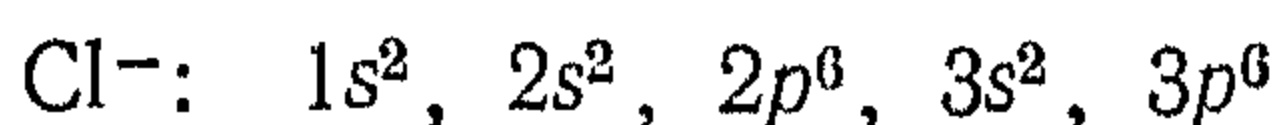
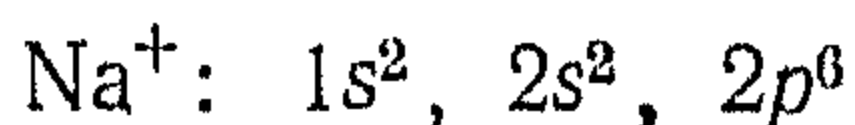
14.9. Зонная структура неорганических твердых тел

В предыдущих разделах обсуждались материалы, которые являются проводниками электрического тока. Однако зонная теория с успехом может быть применена для объяснения поведения любых неорганических твердых тел независимо от того, проводят они ток или нет. Зонная теория позволяет по-новому взглянуть на структуру, природу химической связи и свойства неорганических твердых тел. Она дополняет информацию, получаемую при применении моделей ионной и ковалентной связи. Большинство неорганических веществ имеют более сложную структуру, чем металлы и полупроводники. Им меньше уделяют внимания и при проведении теоретических расчетов зонной структуры. Следовательно, зонная структура многих неорганических соединений известна весьма приблизительно.

Выше обсуждалась зонная структура элементов IV группы периодической системы, в частности кремния, и ряда соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, таких, как GaP. Последняя группа веществ имеет то же количество валентных электронов, что и элементы IV группы. Сделаем шаг вперед и рассмотрим соединения типа $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VII}}$ (например, NaCl) и $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ (например, MgO).

Характер связи в этих соединениях в основном ионный. Они представляют собой вещества белого цвета с низким уровнем электронной проводимости. Введение добавок приводит к повышению ионной, а не электронной проводимости (гл. 13). Будем предполагать, что в NaCl реализуется чисто ионный характер

связи и ионы имеют следующее строение электронных оболочек:



Следовательно, валентная оболочка иона Cl^- ($3s, 3p$) заполнена, а оболочка иона Na^+ пустая. В NaCl соседние ионы Cl^- практически касаются друг друга и их $3p$ -орбитали могут перекрываться с образованием узкой валентной зоны ($3p$ -зона). Эта зона состоит только из орбиталей анионов. $3s$ - и $3p$ -Орбитали Na^+ могут также перекрываться и образовывать зону, которая является зоной проводимости. Эта зона образована только орбиталями катионов. В обычных условиях она полностью свободна, так как ширина запрещенной зоны велика (~ 7 эВ). Зонная структура NaCl аналогична зонной структуре изоляторов (рис. 14.16). Особенность зонной структуры NaCl заключается в том, что валентная зона состоит из орбиталей анионов, а зона проводимости — исключительно из орбиталей катионов. Переход электрона из валентной зоны в зону проводимости можно рассматривать как обратную передачу заряда от иона Cl^- иону Na^+ .

Последний вывод дает основание ожидать, что существует определенная корреляция между величиной ширины запрещенной зоны и разностью электроотрицательностей аниона и катиона. Большая разность электроотрицательностей способствует образованию ионных связей. В таких случаях обратного переноса заряда от аниона к катиону ожидать трудно, и это хорошо коррелирует с тем, что ионные твердые тела имеют широкую запрещенную зону. Ширина запрещенной зоны ряда неорганических соединений приведена в табл. 14.2. Количественное соотношение между шириной запрещенной зоны и степенью ионности связи предложено Филиппсом и Ван Фехтенем [уравнение (8.31)]. Можно считать, что запрещенная зона состоит из двух частей: «гомополярная» часть запрещенной зоны — это такая запрещенная зона, которая существовала бы в отсутствие разности электроотрицательностей составляющих данное вещество компонентов, и часть, определяемая степенью ионности связи. Подробнее такие корреляции обсуждаются в разд. 8.4.

В соединениях переходных металлов дополнительным фактором, имеющим огромное значение, является наличие частично заполненных d -орбиталей ионов металла. В ряде случаев их перекрывание приводит к образованию d -зоны или нескольких d -зон. Тогда материал имеет высокую электропроводность. Возможно также, что d -орбитали перекрываются весьма ограниченно, т. е. они как бы локализованы на отдельных атомах. Примером последнего является стехиометрический оксид нике-

ля* NiO. Его слабо-зеленая окраска определяется электронными переходами между отдельными ионами Ni^{2+} . Он имеет крайне низкую проводимость ($\sim 10^{-14}$ (Ом·см) $^{-1}$ при 25°C). Нет никаких доказательств того, что d -орбитали никеля заметно перекрываются с образованием частично заполненной d -зоны. Противоположным примером являются TiO и VO. Их кристаллические решетки (как и NiO) относятся к структурному типу

Таблица 14.2. Ширина запрещенной зоны (эВ) некоторых неорганических твердых тел

Соединения A ^I B ^{VII}		Соединения A ^{II} B ^{VI}		Соединения A ^{III} B ^V	
LiF	11	ZnO	3,4	AlP	3,0
LiCl	9,5	ZnS	3,8	AlAs	2,3
NaF	11,5	ZnSe	2,8	AlSb	1,5
NaCl	8,5	ZnTe	2,4	GaP	2,3
NaBr	7,5	CdO	2,3	GaAs	1,4
KF	11	CdS	2,45	GaSb	0,7
KCl	8,5	CdSe	1,8	InP	1,3
KBr	7,5	CdTe	1,45	InAs	0,3
KI	5,8	PbS	0,37	InSb	0,2
		PbSe	0,27	β -SiC	2,2
		PbTe	0,33	α -SiC	3,1

^a Некоторые из приведенных величин (в частности, для галогенидов щелочных металлов) носят оценочный характер.

поваренной соли, однако в отличие от NiO d -орбитали (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} — см. разд. 8.6.1) ионов M^{2+} сильно перекрываются, образуя широкую t_{2g} -зону. Эта зона лишь частично заполнена электронами. Следовательно, характер проводимости в TiO и VO почти чисто металлический (при 25°C проводимость $\sim 10^3$ (Ом·см) $^{-1}$).

Различие между TiO и NiO состоит еще и в том, что t_{2g} -зона, в которой может содержаться до шести электронов на один атом металла, в случае NiO должна быть полностью

* Строго говоря, монооксид никеля даже в равновесии с металлическим никелем нестехиометричен и имеет некоторый дефицит металла по отношению к стехиометрическому составу NiO. См., например, Третьяков Ю. Д. «Химия нестехиометрических окислов». — М.: Изд-во МГУ, 1974. — Прим. ред.

заполнена. Два других d -электрона иона Ni^{2+} находятся на e_g -уровнях (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$). Эти e_g -орбитали локализованы непосредственно над ионами кислорода (рис. 14.22, б). Поскольку ионы кислорода находятся между ионами никеля, e_g -орбитали соседних ионов Ni^{2+} не могут перекрываться и, следовательно, не может образовываться соответствующая зона. Таким образом, e_g -орбитали остаются локализованными на отдельных ионах Ni^{2+} .

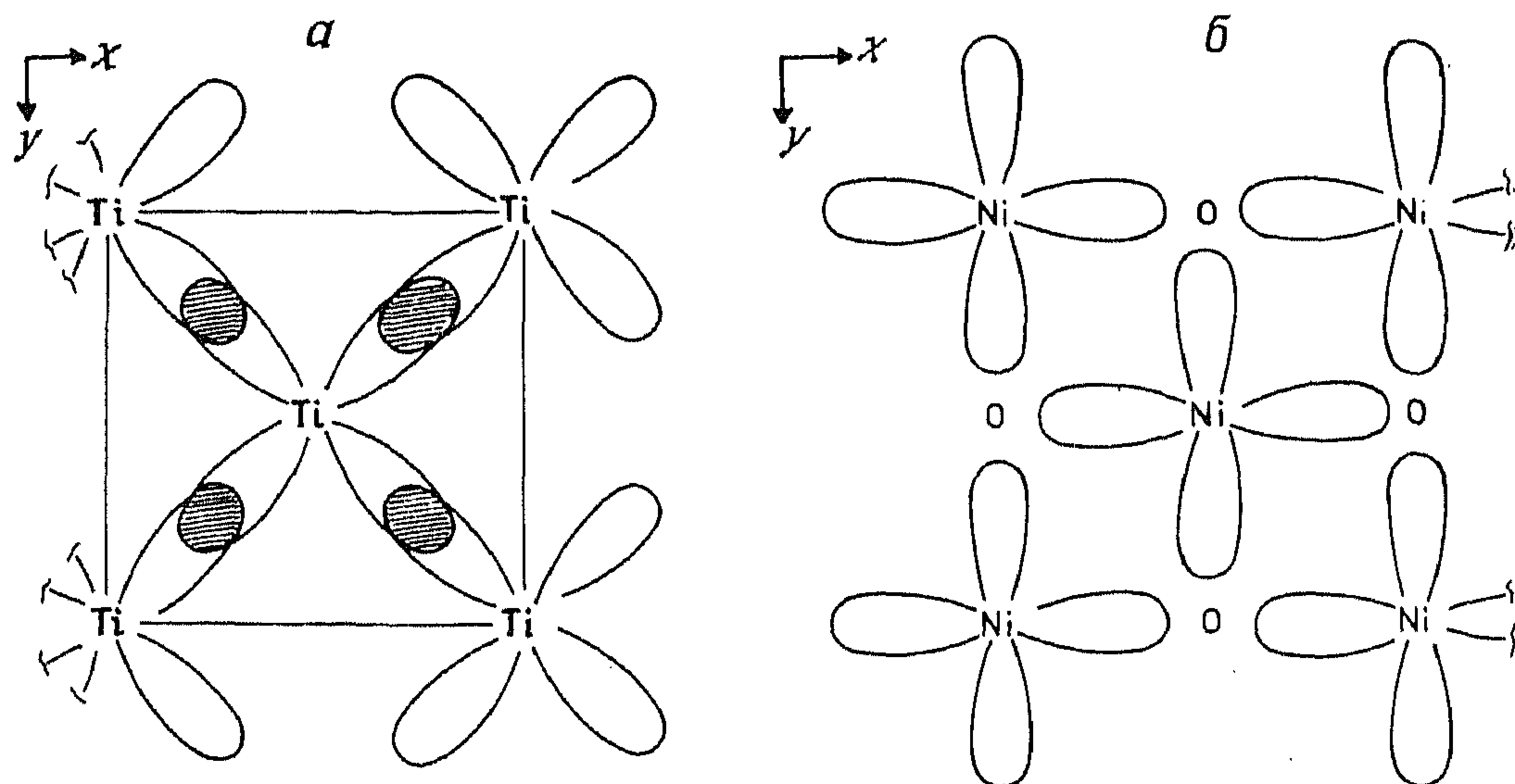


Рис. 14.22. а — сечение структуры TiO , параллельное грани элементарной ячейки. Изображено только положение ионов Ti^{2+} (см. рис. 5.8). Перекрывание d_{xy} -орбиталей соседних ионов Ti^{2+} , а также соответственно d_{xz} - и d_{yz} -орбиталей приводит к образованию t_{2g} -зоны. б — структура NiO . Изображенные $d_{x^2-y^2}$ -орбитали расположены над кислородными ионами, что препятствует их перекрыванию и образованию e_g -зоны.

Филиппс и Уильямс [5] сформулировали некоторые общие правила возможности перекрывания d -орбиталей. Согласно этим правилам, образование d -зоны весьма вероятно, если:

- 1) формальный заряд катиона невелик;
- 2) катион имеет небольшое число d -электронов;
- 3) катион принадлежит группе переходных элементов 4- и 5-го периодов периодической системы;
- 4) электроотрицательность аниона не слишком велика.

Соображения, лежащие в основе этих правил, весьма просты. Они абсолютно такие же, как рассуждения, используемые в теории поля лигандов. Первое, второе и третье правила отражают необходимость того, чтобы d -орбитали занимали как можно большее пространство кристалла и «не ощущали» положительного заряда ядер соседних переходных металлов. Четвертое правило связано с необходимостью понижения степе-

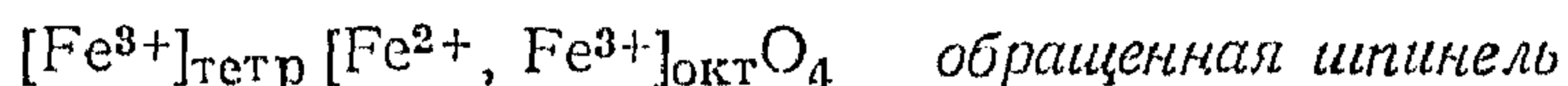
ни ионности химической связи и уменьшения ширины запрещенной зоны, о чем писалось выше в настоящем разделе.

Каждое правило можно проиллюстрировать на ряде примеров:

<i>Первое правило:</i>	TiO обладает металлической проводимостью, а TiO ₂ — диэлектрик, Cu ₂ O и MoO ₂ — полупроводники, а CuO и MoO ₃ — диэлектрики.
<i>Второе правило:</i>	TiO и VO обладают металлической проводимостью, в то время как уровень проводимости NiO и CuO едва достигает полупроводникового уровня.
<i>Третье правило:</i>	Cr ₂ O ₃ — плохой проводник, в то время как низшие оксиды Mo и W — хорошие проводники.
<i>Четвертое правило:</i>	NiO — плохой проводник, а NiS, NiSe, NiTe — хорошие.

Структура системы *d*-орбиталей переходных металлов сильно зависит от кристаллической структуры твердых соединений в состав которых входят данные металлы, а также от степени окисления переходных металлов. Приведем некоторые интересные примеры свойств сложных оксидов со структурой шпинели.

1) Хотя как Fe₃O₄, так и Mn₃O₄ имеют структуру шпинели, Mn₃O₄ — фактически диэлектрик, а Fe₃O₄ обладает почти металлической проводимостью. Структуру Fe₃O₄ можно изобразить в виде



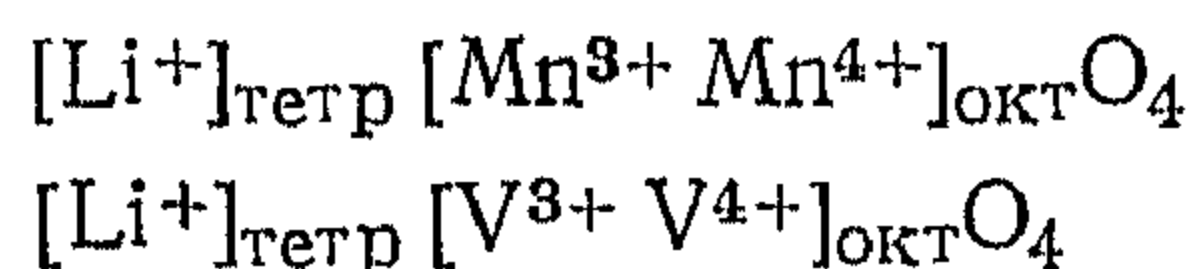
а структуру Mn₃O₄ можно представить



Поскольку Fe₃O₄ имеет структуру обращенной шпинели, ионы Fe²⁺ и Fe³⁺ распределены по октаэдрическим позициям. Эти октаэдрические позиции находятся близко друг к другу, так как они принадлежат соседним сочлененным ребрам октаэдрам. Следовательно, положительно заряженные дырки могут легко мигрировать от ионов Fe²⁺ к ионам Fe³⁺ и Fe₃O₄ — хороший проводник.

Mn₃O₄ имеет структуру нормальной шпинели. Это означает, что расположенные по соседству друг с другом октаэдрические позиции занимают только ионы Mn³⁺. Тетраэдрические позиции, занимаемые ионами Mn²⁺, сочленяются лишь вершинами с октаэдрами. Расстояния между ионами Mn²⁺ и Mn³⁺ больше, чем между Fe²⁺ и Fe³⁺ в магнетите, поэтому процесс обмена электронами затруднен.

2) Аналогичный пример — литиевые шпинели LiMn₂O₄ и LiV₂O₄. Здесь можно хорошо проследить выполнение второго правила перекрывания *d*-орбиталей. Структура этих шпинелей одинакова



И в той и в другой шпинели в октаэдрических позициях находятся как ионы со степенью окисления +3, так и ионы со степенью окисления +4. Однако поскольку перекрывания *d*-орбиталей в случае ванадия больше, чем в случае марганца, это отражается на электрических свойствах: LiMn₂O₄ — полупроводник с прыжковым характером проводимости, а LiV₂O₄ характеризуется металлической проводимостью.

14.10. Цветность неорганических твердых тел

Окрашивание твердых тел в тот или иной цвет связано с их взаимодействием с видимой частью спектра электромагнитных волн. Чаще всего, если окрашенное твердое тело облучать белым светом, часть облучения из видимой области спектра поглощается этим веществом. Возникающая при этом окраска вещества отвечает непоглощенной части облучения и соответствующим ей длинам электромагнитных волн.

Часто, но далеко не всегда, окраска определяется присутствием в твердом теле ионов переходных металлов. В молекулярных соединениях существуют две возможные причины появления окраски. Электронные переходы между d -орбиталями ионов переходных металлов ($d-d$ -переходы) — основная причина возникновения многих распространенных типов окраски неорганических соединений. С этими явлениями, например, связаны различные оттенки голубого и зеленого цвета комплексных соединений меди(II). Эффекты переноса заряда между анионом и катионом также часто сказываются на интенсивности окраски соединений, например перманганаты (фиолетовый цвет) и хроматы (желтый цвет). В твердых телах существует еще один источник возникновения окраски — возможные электронные переходы между энергетическими зонами.

Цветность соединений можно изучать количественно спектроскопическими методами (гл. 3). В ходе таких исследований регистрируются испускание или поглощение излучения образцом в зависимости от частоты или длины волны. Этими методами можно также обнаруживать электронные переходы и другие эффекты, которые проявляются за границами видимой области спектра — в инфракрасной и ультрафиолетовой частях спектра. На рис. 14.23 схематически изображен спектр электромагнитных волн, который охватывает ИК- и УФ-области. На нем видны пики поглощения в ИК-области, которые отвечают колебаниям кристаллической решетки. В области больших частот возможны электронные переходы, связанные с расщеплением d -уровня, присутствием примесных ионов, дефектов кристаллической решетки и др. Многие такие спектральные эффекты можно обнаружить в видимой части спектра, и они определяют окраску соединений.

Важную роль играют электронные переходы через запрещенную зону. Они оказывают влияние не только на проводимость, но и на окраску твердых тел. Кроме того, отвечающие этим переходам частоты представляют собой границу, за которой твердые тела больше не прозрачны для облучения.

Приведенный на рис. 14.23 пример спектра поглощения относится к веществам, у которых ширина запрещенной зоны велика (несколько электрон-вольт) и переходы через нее регистрируются в УФ-области спектра. Поэтому такие твердые тела — плохие электронные проводники. К тому же они бесцветны, так как электронные переходы между дискретными энергетическими уровнями находятся вне видимой области спектра. В качестве примера здесь можно привести TiO_2 , имеющий белую окраску (ширина запрещенной зоны 3,2 эВ); в то же время Cr_2O_3 (ширина запрещенной зоны 3,4 эВ) зеленого цвета, так как для ионов Cr^{3+} характерны $d-d$ -переходы. Аналогично из-за $d-d$ -переходов зеленую окраску имеет и NiO (ширина запрещенной зоны 3,7 эВ).

У некоторых твердых тел ширина запрещенной зоны составляет 1,7—3,0 эВ, поэтому электронные переходы через нее отвечают линиям в видимой части спектра, что находит свое отражение в окраске этих соединений. Примером таких веществ может служить CdS желтого цвета (ширина запрещенной зоны 2,45 эВ).

Если ширина запрещенной зоны меньше $\sim 1,7$ эВ, твердое тело имеет темную окраску, так как оно поглощает белый свет, например PbS (ширина запрещенной зоны 0,37 эВ) и CuO (ширина запрещенной зоны 0,6 эВ).

черного цвета. Такие вещества обладают заметной или даже очень высокой проводимостью.

Экспериментальное определение ширины запрещенной зоны проводят путем изучения спектров соединений (рис. 14.23). Определенные трудности здесь могут возникать (особенно при изучении твердых веществ с широкой запрещенной зоной), если экситонные переходы лежат в области частот, несколько меньших, чем электронные переходы через запрещенную зону. Это относится к переходам на дискретные энергетические уровни, которые лежат чуть ниже дна зоны проводимости. В этом случае трудно точно отличить экситонные переходы от переходов через запрещенную зону.

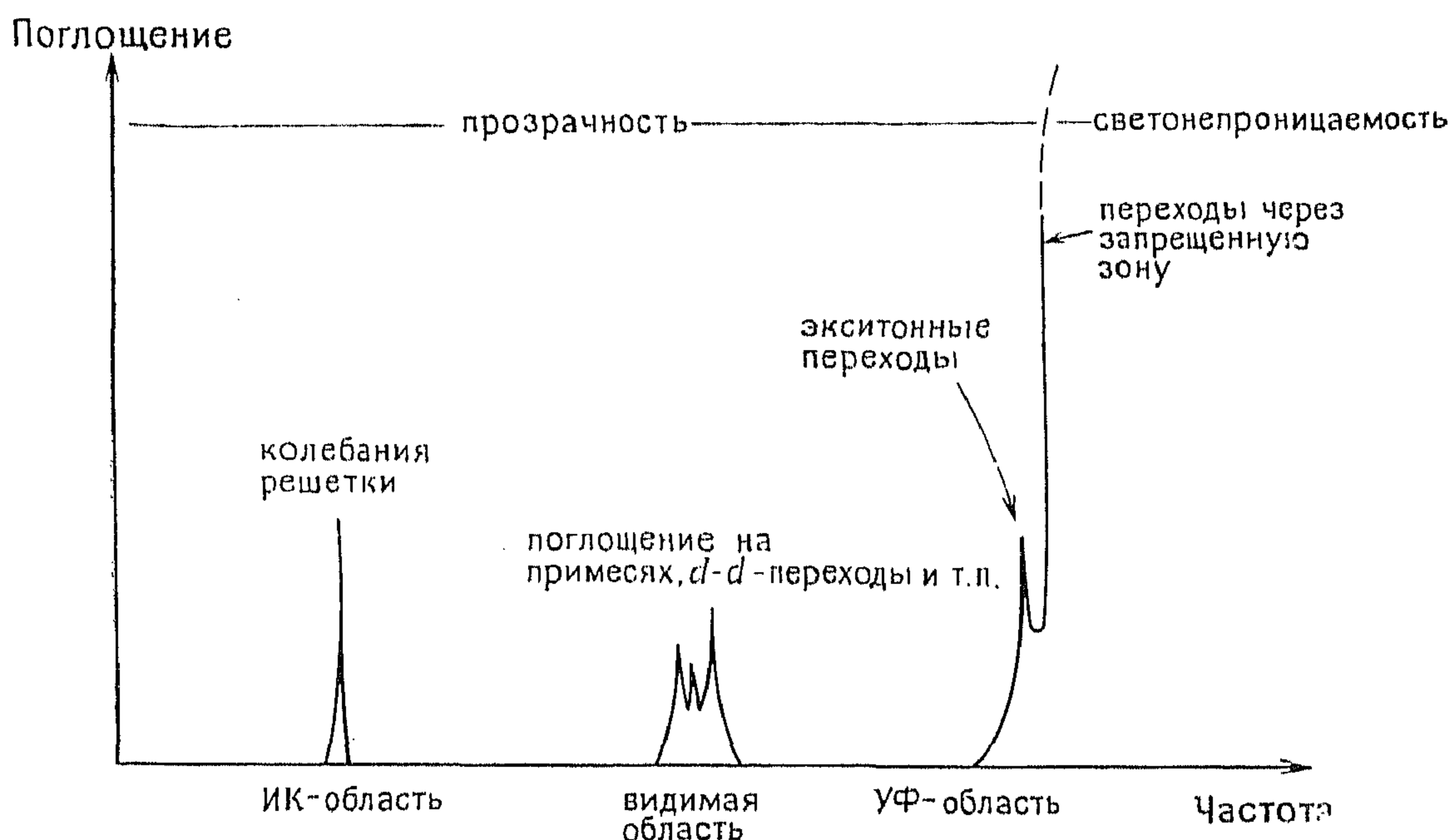


Рис. 14.23. Схематическое изображение спектра поглощения неметаллических твердых веществ.

Некоторые из упоминавшихся выше твердых веществ используют в приборах для обнаружения излучения (детекторы излучения). С помощью них можно обнаружить излучение такой частоты, которая близка к положению полос в спектре поглощения детектора, отвечающих переходам через запрещенную зону. Так, PbS , PbSe , PbTe , у которых ширина запрещенной зоны $\sim 0,3$ эВ (ИК-область спектра), можно использовать в качестве детектора ИК-излучения, а халькогениды кадмия, ширина запрещенной зоны которых отвечает области видимого света, — для измерения интенсивности видимого света.

14.11. Энергетические зоны или химическая связь.

Заключительные замечания

В неорганических твердых веществах существуют три типа химических связей — ионная, ковалентная и металлическая. Можно привести множество примеров веществ, в которых преобладает тот или иной тип связи. Однако часто химическая связь в данном конкретном соединении не может быть с полной

определенностью отнесена к одному из этих типов. Не будем здесь останавливаться на всех возможных вариантах химической связи, имеющих место в твердых телах. Некоторые из них, в частности образование смешанных ионно-ковалентных связей, уже были обсуждены в гл. 8. Вместо этого сделаем некоторые замечания относительно случаев, когда использование зонной модели имеет определенные преимущества перед применением модели химических связей при описании структуры твердых тел.

Применение зонной модели более предпочтительно при описании тех систем, где существуют подвижные свободные электроны (например, металлы и некоторые полупроводники). Экспериментальные методы измерения подвижности носителей заряда в этих веществах подтверждают их высокую подвижность и делокализованность в кристаллической решетке. Для других полупроводников, например, таких, как легированный NiO, зонная модель, по-видимому, не слишком пригодна для объяснения электрических свойств. Существуют доказательства того, что механизм проводимости в таких веществах прыжкового типа и подвижность электронов здесь не очень высока. Поэтому, видимо, более уместно в данном случае рассматривать систему *d*-электронов, занимающих дискретные орбитали ионов никеля. Важно, однако, напомнить, что проводимость оксида никеля не определяется положением лишь одного или двух энергетических уровней. Оксид никеля, как и другие соединения, имеет несколько наборов энергетических уровней. Более низлежащие уровни полностью заполнены электронами. Они дискретны и принадлежат отдельным анионам и катионам. Более высокие энергетические уровни — это различные возбужденные уровни, которые в обычном состоянии почти полностью не заняты электронами. Однако эти уровни могут перекрываться с образованием энергетических зон. Чтобы ответить на вопрос, какая из теорий (зонная модель или модель химических связей) лучше всего подходит для описания тех или иных твердых тел, необходимо выяснить особые свойства отдельных энергетических уровней или совокупности этих уровней. Так, многие твердые вещества с ионным характером связи под действием УФ-излучения проявляют электронную проводимость, которую лучше всего описывать с использованием зонной теории.

Упражнения

14.1. Электронная конфигурация кальция $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. Объясните, почему кальций обладает металлической проводимостью.

14.2. Нарисуйте структуру энергетических зон кремния с шириной запрещенной зоны 1,1 эВ. Какие элементы можно вводить в кремний, чтобы он стал полупроводником *p*-типа? Нарисуйте получающуюся при этом

структуру энергетических уровней с акцепторными уровнями, расположенными на 0,01 эВ выше потолка валентной зоны. Какая доля акцепторных уровней будет заполнена при комнатной температуре? Предположим, что вероятность возбуждения электронов пропорциональна $\exp(-E/kT)$. Какова концентрация носителей заряда, образующихся в результате введения 10^{-4} ат. % примесей? Какова была бы концентрация собственных носителей заряда при комнатной температуре в отсутствие примесей? При какой температуре концентрация собственных носителей заряда станет равной концентрации примесных носителей?

14.3. Ответьте на предыдущие вопросы для германия, у которого ширина запрещенной зоны 0,7 эВ.

14.4. Почему в полупроводниковых приборах целесообразно использовать материалы с широкой запрещенной зоной между валентной зоной и зоной проводимости, но с близко расположенными у потолка валентной зоны (или у дна зоны проводимости) примесными уровнями?

14.5. Все галогениды калия прозрачны для белого света. Рассчитайте длину волны, при которой они становятся прозрачными. Данные о ширине запрещенной зоны соответствующих соединений приведены в табл. 14.2.

Литература

Существует множество книг, посвященных вопросам зонной теории, физики и химии полупроводников. В приведенном списке литературы указаны лишь те из них, в которых эти проблемы обсуждаются без привлечения серьезного математического аппарата.

1. Barrett C., Massalski T. B., Structure of Metals, Pergamon, 1982.
2. Goodenough J. B., Hong H. Y-P., Kafalas J. A., Fast Na^+ ion Transport in Skeleton Structures, Mat. Res. Bull., 11, 203 (1976).
3. Moore W. J., Seven Solid States, Benjamin W. A., 1967.
4. Pascoe K. J., Properties of Materials for Electrical Engineers, Wiley, 1973.
5. Philips C. S. G., Williams R. J. P., Inorganic Chemistry, Oxford, 1965.
6. Rose R. M., Shepard L. A., Wulff J., The Structure and Properties of Materials. IV. Electronic Properties, Wiley, 1966.
7. Уэрт Ч., Томпсон Р. Физика твердого тела. — М.: Мир, 1969.
8. Wright D. A. Semiconductors, Methuen, 1966.

Дополнительная литература. Джонс Г. Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах. — М.: Мир, 1968; Иоффе А. Ф. Физика полупроводников. — М. — Л.: Изд-во АН СССР, 1957; Соколовская Е. М., Гузей Л. С. Металлохимия. — М.: Изд-во МГУ, 1986, гл. 1; Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. — Л.: Наука, 1972, ч. 2; Шульце Г. Металлофизика. — М.: Мир, 1971, гл. 11.

Глава 15

ДРУГИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Наряду с электропроводностью, которой были посвящены гл. 13 и 14, твердые тела обладают рядом других электрических свойств, наиболее важные из которых рассмотрены в настоящей главе.

15.1. Термоэлектрические явления

В месте контакта двух разнородных металлов возникает э. д. с., величина которой зависит от а) природы металлов и б) температуры. Если металлический стержень находится в зоне с градиентом температуры, то в нем возникает э. д. с., величина которой также зависит от а) природы металла и б) величины температурного градиента. Подобные явления подразделяются на ряд разновидностей, составляющих в целом группу термоэлектрических явлений, на которых основана работа термопар, используемых для измерения температуры, термоэлектрических холодильных установок и термоэлектрических источников энергии.

15.1.1. Эффект Томсона

Наличие градиента температуры вдоль однородного проводника, например металлического стержня, приводит к возникновению градиента потенциала ΔV . Происхождение этого явления, известного под названием эффекта Томсона, можно понять, рассматривая электроны проводимости в металле как частицы, подвижность и кинетическая энергия которых возрастает с температурой. При установившемся температурном градиенте тепловая энергия электронов на горячем конце стержня больше, чем на холодном, и таким образом от горячего конца к холодному переходит большее количество носителей заряда, чем в обрат-

ном направлении. В итоге на холодном конце возникает избыток электронов и, следовательно, отрицательный полюс разности потенциалов.

Эффект Томсона можно объяснить также на основе зонной теории (рис. 15.1). На горячем конце электроны проводимости распределены в некотором интервале энергетических уровней, расположенных по обе стороны уровня E_F (рис. 15.1, а); подобное распределение устанавливается и на холодном конце, но интервал энергетических уровней в этом случае уже (рис.



Рис. 15.1. Эффект Томсона.

15.2, б). «Самые горячие» электроны (т. е. обладающие наибольшей энергией) занимают на горячем конце более высокие уровни энергии, чем на холодном, поэтому от горячего к холодному концу возникает дрейф электронов, величина которого зависит от ΔT . Результирующая э. д. с. задается соотношением

$$E = \sigma \Delta T \quad (15.1)$$

в котором коэффициент пропорциональности σ носит название коэффициента Томсона. Обычно E по порядку величины составляет несколько милливольт.

Эффект Томсона наблюдается и в полупроводниках. По знаку термо-э. д. с. можно различить полупроводники с n - и p -типом проводимости. В полупроводниках n -типа, как и в металлах, «холодный» конец приобретает отрицательный знак. Для полупроводников p -типа в области собственной проводимости (рис. 14.20) носителями заряда являются положительные дырки и холодный конец заряжен положительно. Происходит это потому, что на горячем конце из валентной зоны на акцепторные уровни переходит большее количество электронов, чем на холодном конце стержня. Избыток концентрации положительных дырок, возникающий на горячем конце, приводит к тому, что некоторые из них перемещаются к холодному концу и сообщают ему положительный заряд.

Как таковой эффект Томсона трудно использовать для получения энергии. В частности, с его помощью нельзя получить электрический ток по замкнутому контуру, так как при создании разности температур в двух точках однородного металлического контура в двух его ветвях, соединяющих горячую и холодную точки, создаются равные, но противоположно направленные э. д. с. (рис. 15.1, в). Если же ветви контура изготовлены из различающихся металлов, то как показано ниже, в местах их контактов возникают дополнительные термоэлектрические эффекты.

15.1.2. Эффект Пельтье

При пропускании электрического тока в определенном направлении на границе двух разнородных проводников, например железа и меди, выделяется теплота. При перемене направления тока происходит поглощение тепла. Когда два разнородных металла просто приведены в контакт друг с другом, то электроны одного из этих металлов переходят в другой до тех пор, пока не будет достигнута такая величина электрического поля (или «пространственного заряда»), которая препятствует дальнейшему переходу электронов. Процесс перехода электронов возникает вследствие разного положения уровней Ферми в различных металлах. Контакт разнородных металлов таким образом становится источником э. д. с., называемой э. д. с. Пельтье и обозначаемой буквой π ; величина этой э. д. с. зависит от природы контактирующих металлов и температуры контакта. Э. д. с. Пельтье, как правило, составляет несколько милливольт. Наибольшие значения получены для пары олово — висмут и некоторых полупроводниковых соединений.

Зонная структура контакта металл — полупроводник n -типа схематически изображена на рис. 15.2. При установившемся равновесии в каждом таком контакте уровни Ферми по обе стороны находятся на одинаковой высоте. Для достижения равновесия, однако, необходимо некоторое изменение зонной структуры на поверхности полупроводника (похожие явления наблюдаются на поверхностях полупроводник — воздух: в приповерхностном слое создается пространственный заряд, влияющий на зонную структуру). В полупроводнике n -типа уровень Ферми расположен на глубине U ниже дна зоны проводимости. Для того чтобы электроны перемещались через контакт слева направо, им необходима энергия, позволяющая перейти из валентной зоны металла в зону проводимости полупроводника, и дополнительная энергия, равна $\frac{3}{2}kT$, соответствующая кинетической энергии свободных электронов. Таким образом, каждый электрон, который осуществляет переход в указанном направ-

лении, «черпает» энергию из металла, что приводит в итоге к охлаждению контакта. Наоборот, если электронный ток I направлен справа налево, то на контакте выделяется теплота

$$Q = \pi I = I/e_0 \left(U + \frac{3}{2} kT \right) \quad (15.2)$$

15.1.3. Эффект Зеебека

Рассмотрим замкнутый контур, образованный разнородными проводниками А и В (рис. 15.3), контакты которых находятся при температурах T_1 и T_2 . Градиенты температуры устанавливаются в обоих металлах, и соответственно в каждом из них возникает э. д. с. Томсона. В обоих контактах возникают э. д. с. Пельтье, но они различны по величине вследствие различия

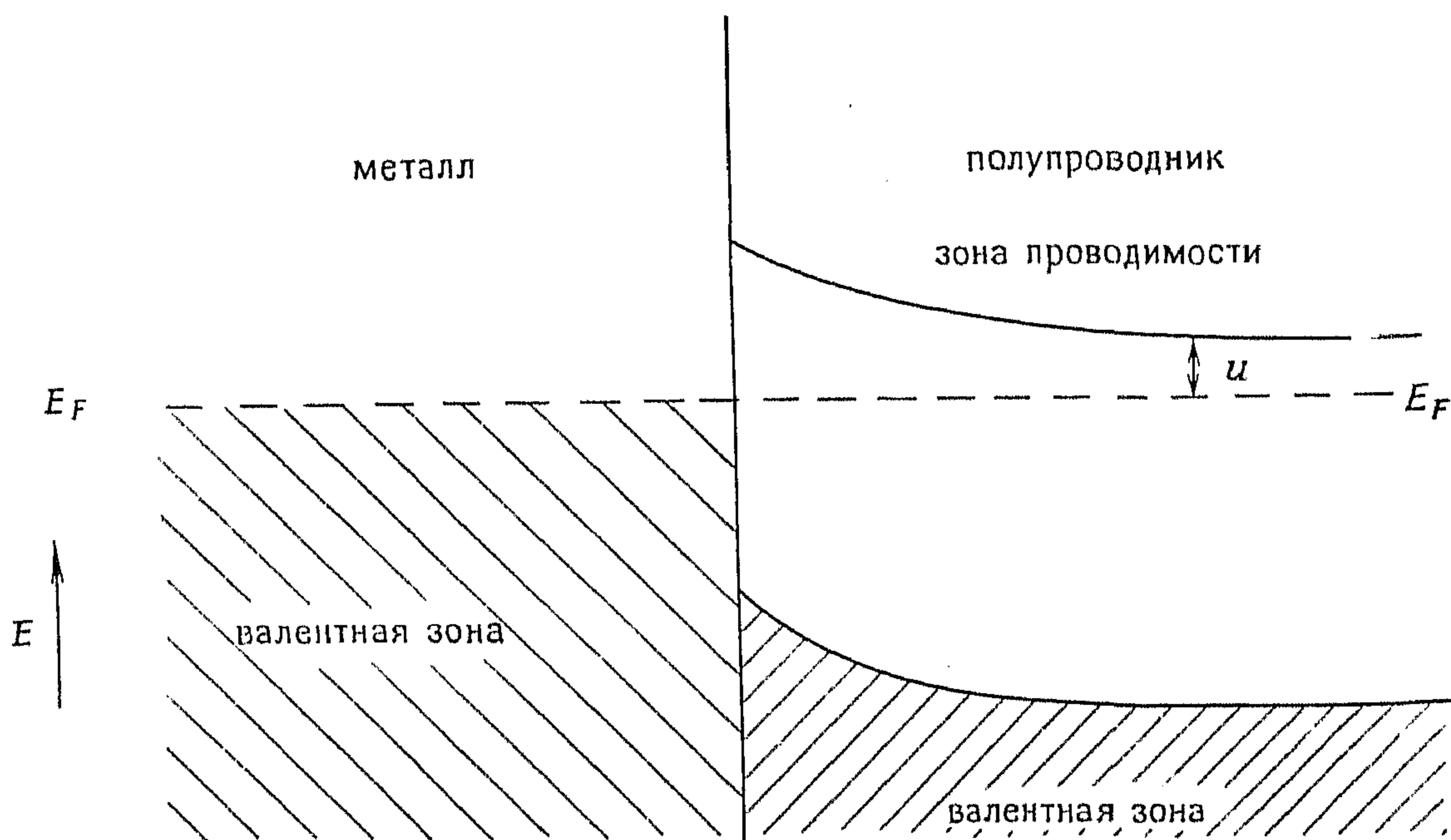


Рис. 15.2. Зонная структура на границе металл — полупроводник, приводящая к возникновению э. д. с. Пельтье.

температур контактов. Результирующая по всему контуру э. д. с. равна алгебраической сумме двух э. д. с. Томсона и двух э. д. с. Пельтье и, как правило, отлична от нуля

$$E = (\sigma_A - \sigma_B) \Delta T + (\pi_{AB_{T_2}} - \pi_{AB_{T_1}}) \quad (15.3)$$

Направления (знаки) отдельных составляющих э. д. с. указаны на рис. 15.3. Ток будет идти по контуру все время, пока поддерживается разность температур контактов двух проводников. Это явление, называемое эффектом Зеебека, лежит в основе

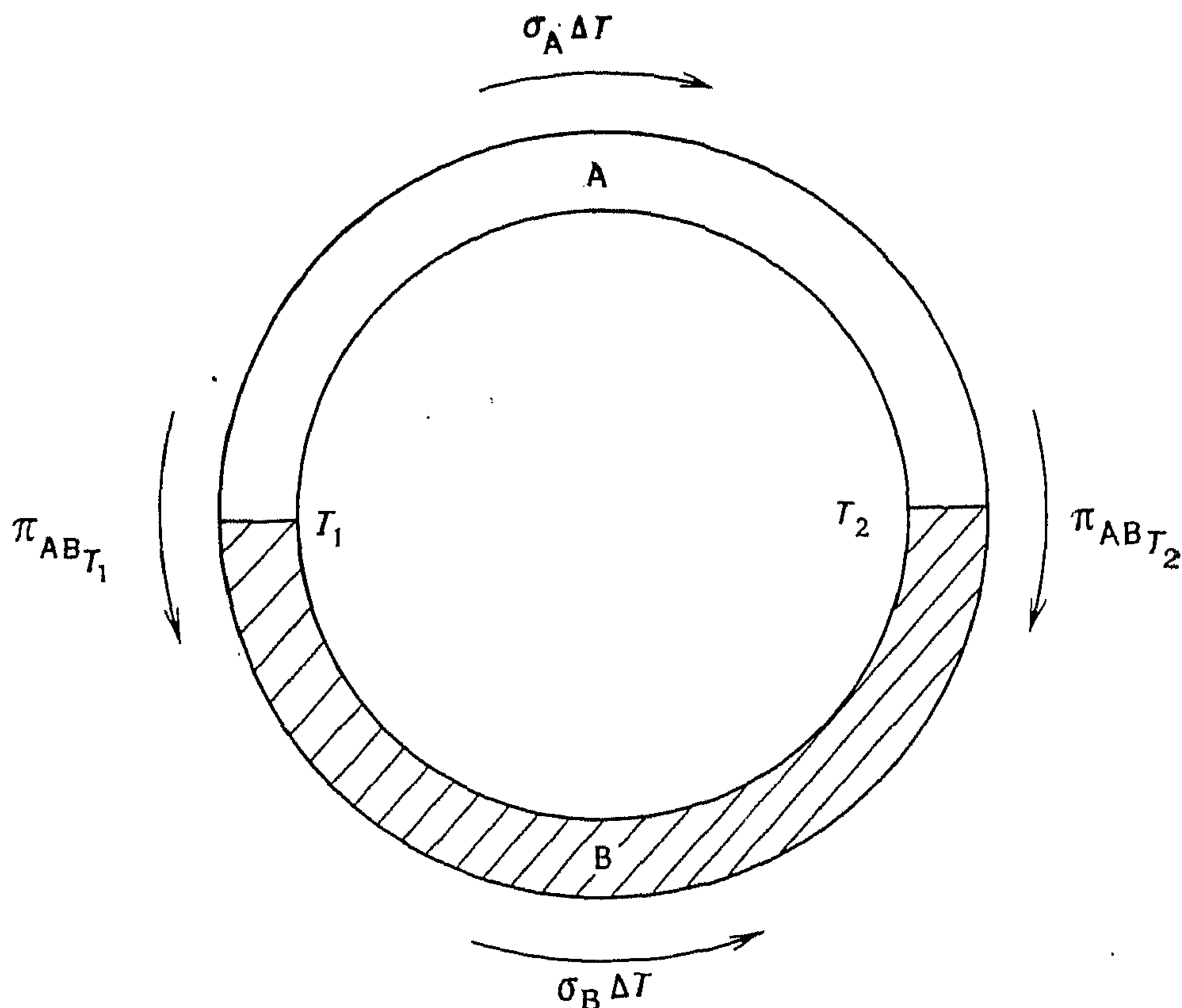


Рис. 15.3. Эффект Пельтье и Томсона в термопаре.

действия термопар. Коэффициент термо-э. д. с. (или коэффициент Зеебека) α определяется соотношением

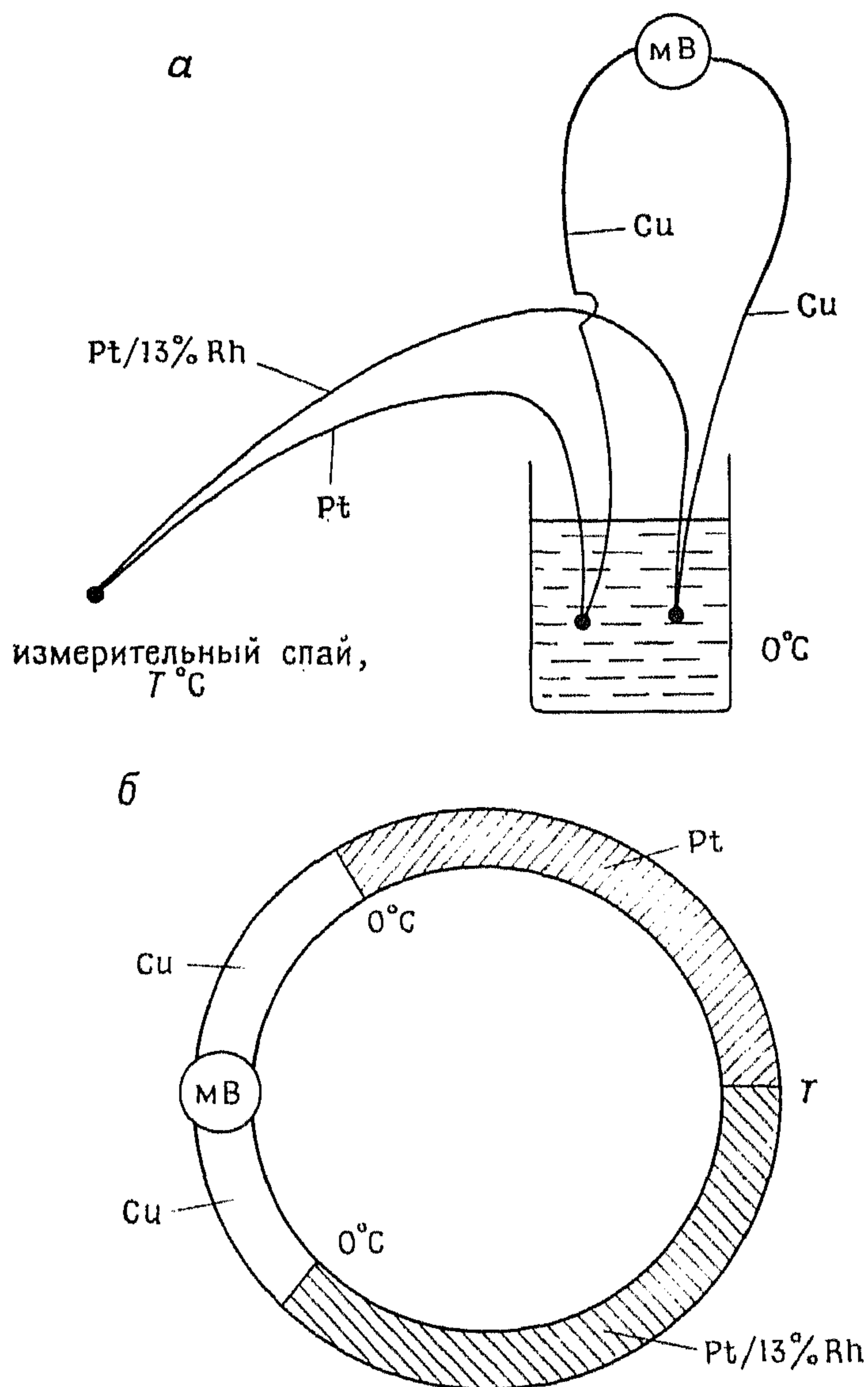
$$\alpha = \pi/T \quad (15.4)$$

Как правило, $\alpha \approx 10^{-6}$ В/град, но для цепей с некоторыми полупроводниками значения α достигают ~ 1 мВ/град.

15.1.4. Термопары

Термопары являются незаменимыми устройствами при измерениях температуры. Они используются в чрезвычайно широком температурном интервале, ограниченном сверху плавлением используемых металлов (для платиновых сплавов, например, предельные температуры достигают $\sim 1700^\circ\text{C}$).

Термопара изготавливается из проволок двух разнородных материалов, соединенных на концах и образующих замкнутый контур, в который включают также прибор для измерения напряжения. Если спаи (места контакта проволок) находятся при разных температурах, то возникает э. д. с. (рис. 15.4). Во время измерений температуру одного из спаев (спай сравнения) поддерживают постоянной (обычно равной 0°C). Э. д. с. зависит,



$$\text{при } 0^{\circ}\text{C} : \pi_{\text{Pt,Cu}} - \pi_{\text{Pt/13\%Rh,Cu}} = \pi_{\text{Pt,Pt/13\%Rh}}$$

Рис. 15.4. Схема цепи с термопарой.

таким образом, только от температуры другого (рабочего) спая термопары. Для перевода термо-э. д. с. в значения температуры пользуются справочными таблицами, а для измерения э. д. с., составляющих, как правило, несколько милливольт, применяют вольтметры с высоким входным сопротивлением или потенциометры. Чтобы напряжение на клеммах регистрирующего прибора было равно э. д. с. термопары, необходимо проводить измерения в «бестоковом» режиме; это позволяет избежать возникновения в контуре потерь на нагревание, пропорциональных I^2R .

Схема цепи для измерения температуры изображена на рис. 15.4. Металлами в данном случае являются платина и сплав Pt/13% Rh. Для соединения в цепи использован еще и третий металл, им, как правило, бывает медь; оба спая Pt—Cu и Pt/13% Rh—Cu находятся при 0°C. Наличие медных проводников не сказывается на э. д. с. термопары, поскольку их спаи с металлами, образующими термопару, находятся при одной и той же температуре (рис. 15.4, б). Электродвижущая сила такой цепи, измеряемая на концах медных проводников, равна э. д. с. пары Pt—Pt/13% Rh, спаи которой находятся при температурах 0 и T°C.

Температурная зависимость э. д. с. достаточно хорошо описывается выражением

$$E = a_{AB}(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b_{AB}(T_2^2 - T_1^2) \quad (15.5)$$

где a и b — термоэлектрические коэффициенты металлов А и В, а T_1 и T_2 — температуры спаев. Для сопоставления значений a и b различных металлов, необходимо было выбрать некий ме-

Таблица 15.1. Термоэлектрические коэффициенты

Металлы или сплавы	a	b
Сурьма	+35,6	+0,145
Железо	+16,7	—0,0297
Медь	+2,71	+0,0079
Платина	—3,03	—3,25
Никель	—19,1	—3,02
Константан (60% Cu, 40% Ni)	—38,1	—0,0888
Висмут	—74,4	+0,032

талл сравнения и принять его коэффициенты равными нулю; таким металлом условились считать свинец. Подобным же образом окислительно-восстановительные потенциалы табулированы по отношению к водородному электроду ($\frac{1}{2}\text{H}_2/\text{H}^+$), потенциал которого принят равным нулю. Термоэлектрические коэффициенты некоторых металлов приведены в табл. 15.1. Для любой пары АВ термоэлектрические коэффициенты равны разностям соответствующих коэффициентов для индивидуальных металлов:

$$a_{AB} = a_A - a_B \quad \text{и} \quad b_{AB} = b_A - b_B$$

Те термопары, которым соответствует большое значение коэф-

фициента α_{AB} (например, для пары железо — константан $\alpha = 16,7 - (-38,1) = 54,8$), характеризуются высокой чувствительностью. Термопары на основе платины и ее сплавов характеризуются небольшими значениями α , однако они имеют то преимущество, что их можно использовать при очень высоких температурах.

Из уравнения (15.5) следует, что зависимость E от T_2 является параболической (рис. 15.5). При $T_2 = T_1$ э. д. с. равна

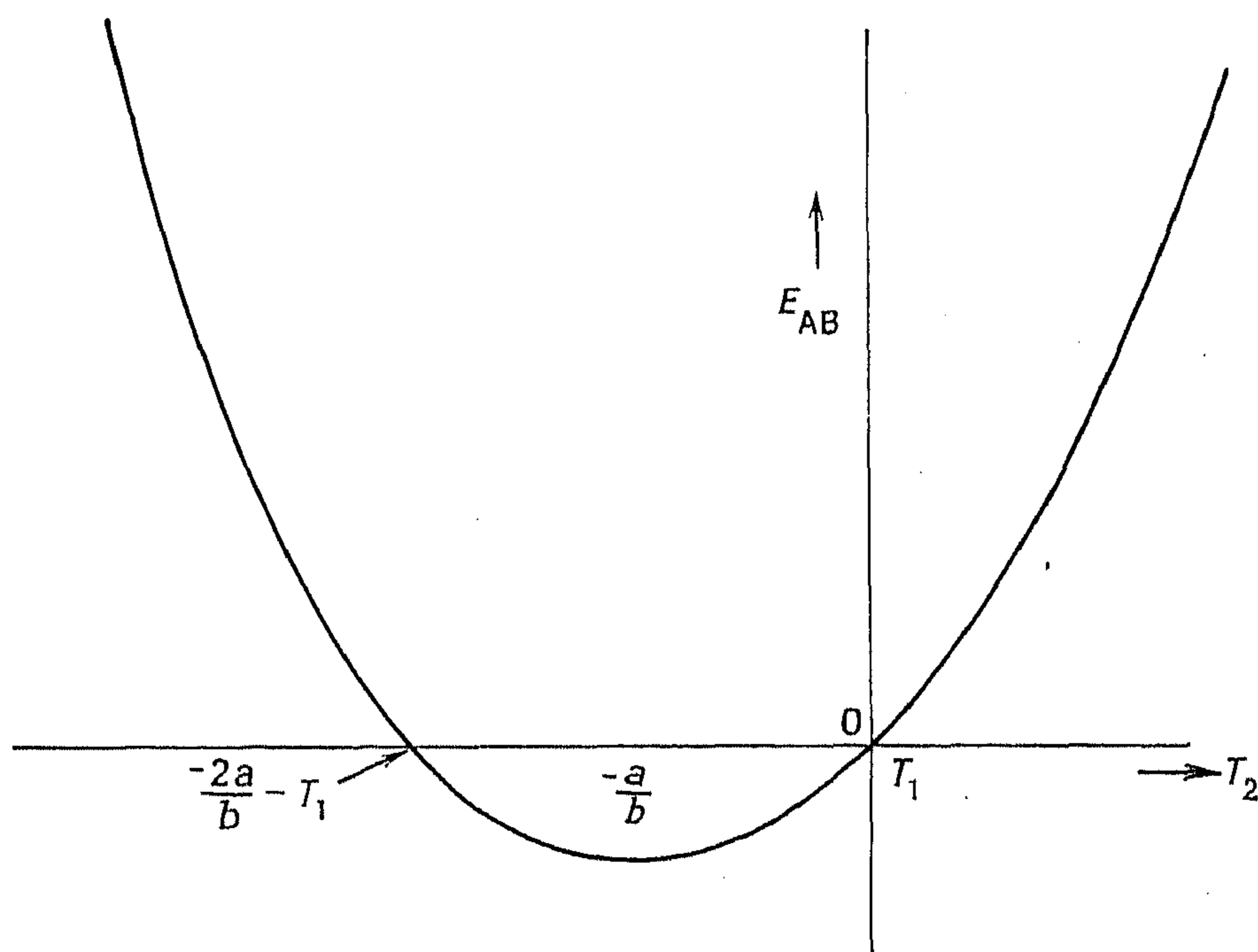


Рис. 15.5. Зависимость э. д. с. термопары от температуры.

нулю, при $T_2 = -a/b$ проходит через минимум, а при $T_2 = -2(a/b) - T_1$ вновь становится равной нулю. Для большинства практических применений термопар $T_2 \gg T_1$, так что зависимость э. д. с. от температуры, как правило, соответствует высокотемпературной ветви параболы.

Применение термоэлектрических эффектов весьма разнообразно. Набор из n последовательно соединенных термопар образует термобатарею, э. д. с. которой соответственно в n раз больше, чем э. д. с. одной термопары. Такие термобатареи используют для преобразования солнечной энергии, а также в астрономии при исследованиях излучения звезд. Материалы, имеющие большие коэффициенты Пельтье и Зеебека, могут быть использованы в термоэлектрических источниках энергии и термоэлектрических системах охлаждения. Полупроводники обычно характеризуются гораздо большими значениями коэффициентов, чем металлы, однако материалы с большими α и π

имеют, как правило, низкую электропроводность σ , что вызывает затруднения при их использовании: при прохождении тока через высокоомные полупроводники возникают большие потери на выделение джоулева тепла, а это существенно понижает к. п. д. полупроводниковых устройств. Оптимальные условия для работы достигаются при максимальной величине Z

$$Z = \alpha^2 \sigma / K$$

где K — теплопроводность материала. Найдено, что наибольшие значения Z характерны для некоторых полупроводниковых соединений с большой молекулярной массой (например, Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и PbTe). Одну ветвь термопары изготавливают из полупроводника n -типа, а другую — из полупроводника p -типа. Таким образом, удастся увеличить разность уровней Ферми в зоне контакта соединяемых материалов и достигнуть больших значений π . Термоэлектрические охлаждающие устройства с применением термопар из полупроводников системы $\text{Bi}-\text{Te}-\text{Se}$ способны давать температуру примерно на 70°C ниже комнатной, что используется в конструкциях небольших и бесшумных холодильников.

15.2. Эффект Холла

Важный источник информации о механизме проводимости в твердых телах, и особенно полупроводниках, связан с изучением эффекта Холла. Поскольку в уравнении (13.1) проводимость определяется произведением числа носителей (электронов или дырок) n на их подвижность μ , то из одних экспериментов по электропроводности невозможно установить эти величины по отдельности. Это удастся сделать, комбинируя измерения электропроводности с измерением разности потенциалов, возникающей в эффекте Холла.

Обратимся к рис. 15.6. Если через образец в указанном направлении проходит ток с силой I , а перпендикулярно ему действует магнитное поле напряженностью H , то на противоположных сторонах образца возникает разность потенциалов, направление которой перпендикулярно направлению тока и магнитного поля. Возникает это потому, что магнитное поле вынуждает электроны отклоняться от прямолинейного пути и в результате одна сторона проводника «обогащается» электронами по сравнению с противоположной стороной. Различная концентрация электронов в поперечном сечении образца вызывает возникновение электрического поля. Равновесие наступает тогда, когда сила, отклоняющая электроны от прямолинейного пути, уравновешивается холловской разностью потенциалов, действующей в противоположном направлении. Коэффициент

Холла R , характеризующий данный материал, равен градиенту потенциала, возникающему при единичных значениях поля H и тока I . Направление R определяется знаком носителей тока и, следовательно, различно в случае электронной и дырочной проводимости. На рис. 15.6 при потоке электронов, направленном слева направо, полюс A положителен. При действии маг-

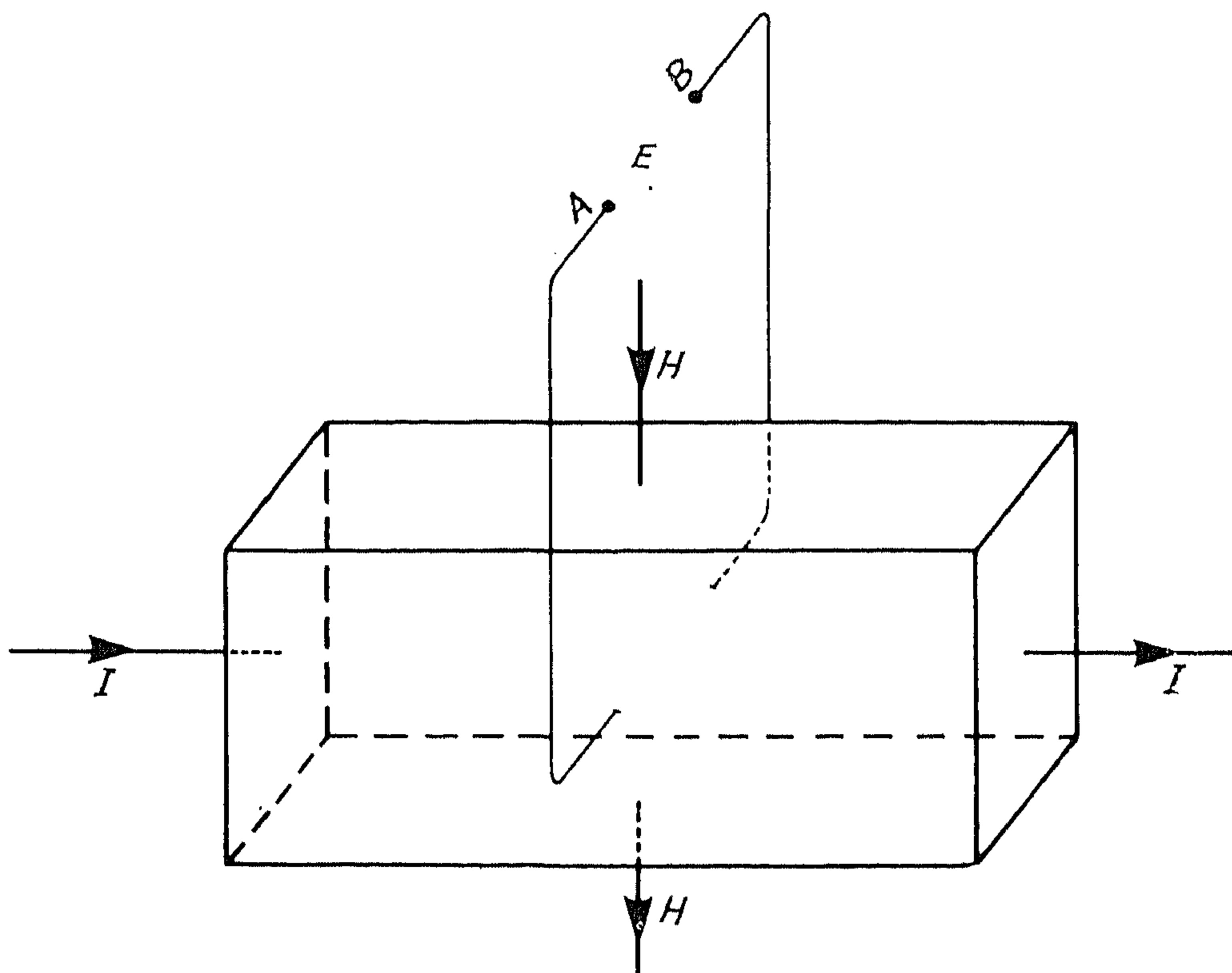


Рис. 15.6. Схема, поясняющая возникновение эффекта Холла в проводнике.

нитного поля с напряженностью H на образец, через который проходит ток с плотностью σ , отклоняющая сила F_1 , действующая на подвижные заряды, определяется соотношением

$$F_1 = He\mu \quad (15.6)$$

где μ — подвижность (или средняя скорость дрейфа) электронов, а e — их заряд.

Холловская разность потенциалов E действует на отклоняемые электроны с равной и противоположно направленной силой F_2 , определяемой выражением

$$F_2 = Ee = H\sigma Re = Hne\mu Re \quad (15.7)$$

Из равенства F_1 и F_2 следует

$$R = 1/ne \quad (15.8)$$

Таким образом, измеряя э. д. с. Холла при известных I и H , можно рассчитать R и далее n . Если известна проводимость σ , то можно определить и подвижность μ .

Большинство металлов имеет отрицательные коэффициенты Холла R , а значит, носителями тока в них являются электроны; однако некоторые металлы, в частности Zn и Cd, в этом отношении аномальны: для них коэффициенты Холла R — положительные величины. Особое положение цинка и кадмия можно качественно объяснить на основе зонной теории; проводимость в цинке и кадмии осуществляется главным образом положительными дырками (электронными вакансиями), уровень которых находится ниже уровня Ферми E_F (подобно проводимости в полупроводниках p -типа). В собственных полупроводниках число свободных электронов равно числу дырок и при равенстве подвижностей обоих типов носителей заряда результирующая э. д. с. Холла должна быть равной нулю. В действительности же электроны в большинстве случаев более подвижны, чем положительные дырки, в результате чего в собственных полупроводниках возникает результирующая э. д. с. Холла, свидетельствующая о проводимости n -типа. В этих случаях концентрация носителей n , получаемая из коэффициента R , ошибочна, несмотря на то что при большом значении соотношения подвижностей электронов и дырок проводимость действительно целиком определяется одним типом носителей. В области перехода к собственной проводимости температурные зависимости R для полупроводников n - и p -типа различны. Эти факты говорят о необходимости осторожного отношения к интерпретации величин R , наблюдаемых в полупроводниках.

Ионные проводники имеют обычно слишком низкие значения n и μ , что не дает возможности наблюдать в них эффект Холла. Однако в некоторых электролитах, в частности в RbAg_4I_5 , проявляющем высокую Ag^+ -ионную проводимость ($\sigma \approx \approx 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C), этот эффект был обнаружен.

15.3. Диэлектрики

Диэлектрики — это материалы, не проводящие электрического тока. Они находят применения при изготовлении конденсаторов и электрических изоляторов. Основные требования, предъявляемые практикой к диэлектрикам, сводятся к следующему:

1) высокая *диэлектрическая прочность*, т. е. способность противостоять высоким напряжениям без деградации и перехода в проводящее состояние;

2) низкие *диэлектрические потери*, т. е. потери энергии переменного электрического поля, выделяющейся в виде тепла.

Рассмотрим в первую очередь поведение диэлектриков в

переменном электрическом поле. Несмотря на то что в диэлектриках смещение ионов или электронов на большие расстояния невозможно, приложение разности потенциалов к противоположным сторонам образца диэлектрика приводит к поляризации зарядов внутри него. При выключении поля поляризация исчезает. Сегнетоэлектрические материалы, которые наряду с пиро- и пьезоэлектриками более детально рассматриваются в последующих разделах, представляют собой особый тип диэлектриков в том отношении, что они сохраняют большую остаточную поляризацию и после выключения электрического поля (разд. 15.4).

Диэлектрические свойства определяют по поведению материала в плоском конденсаторе, представляющем собой две параллельно расположенные проводящие пластины, находящиеся друг от друга на расстоянии d , которое намного меньше, чем размер самих пластин (рис. 15.7). Для конденсатора, между пластинами которого находится вакуум, емкость C_0 равна

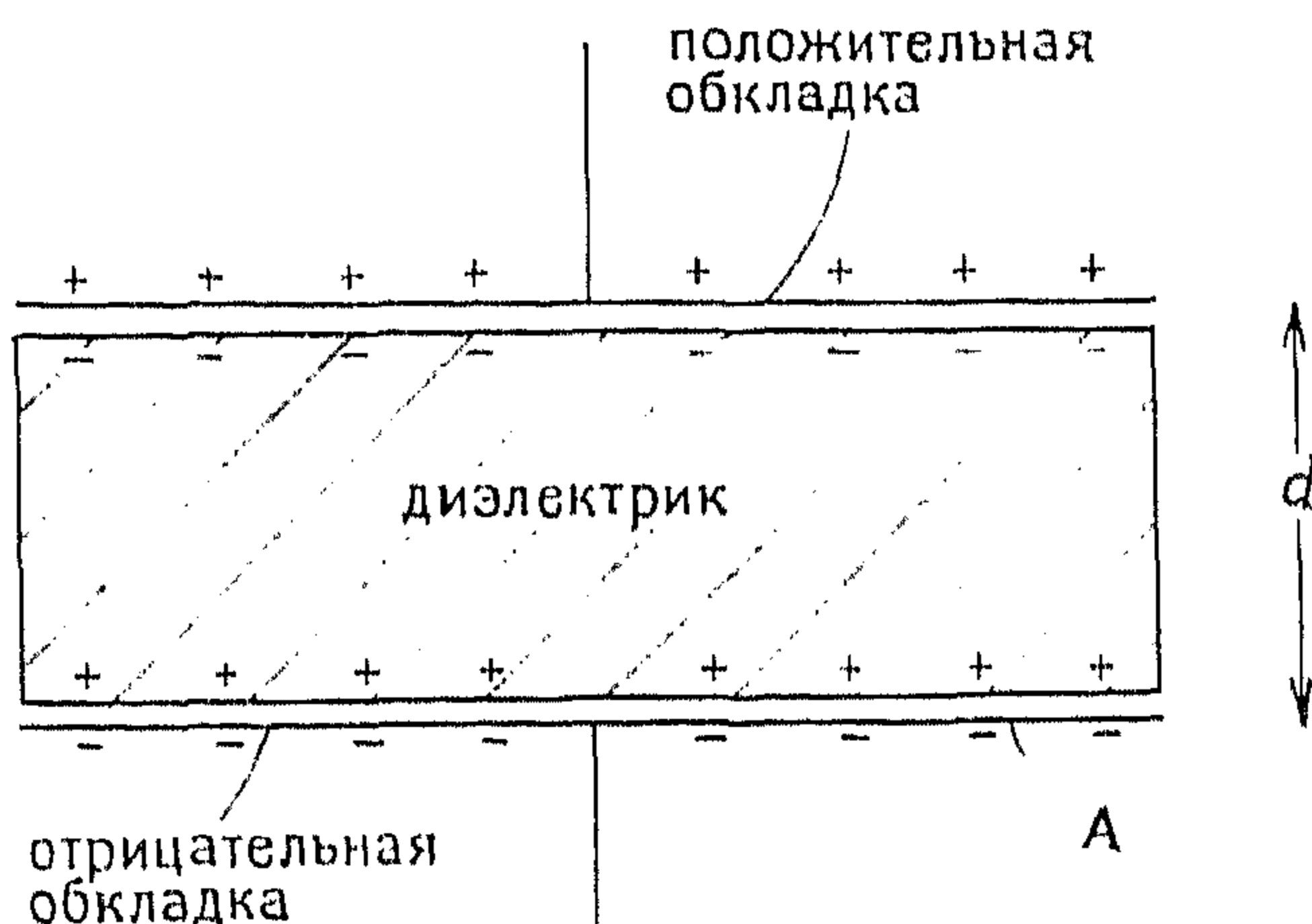


Рис. 15.7. Конденсатор с параллельными обкладками и диэлектриком между ними.

$$C_0 = e_0 A / d \quad (15.9)$$

где e_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, равная $8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, A — площадь пластин. Емкость такого конденсатора зависит только от его геометрических размеров. При наложении на пластины разности потенциалов V , конденсатор запасает заряд Q_0 , равный

$$Q_0 = C_0 V \quad (15.10)$$

Если между пластинами помещен диэлектрик, то при наложении той же разности потенциалов заряд, накапливаемый конденсатором, возрастает до Q_1 , а его емкость — до C_1 . Диэлектрическая проницаемость ϵ' , характеризующая диэлектрик, связана с емкостью соотношением

$$\epsilon' = C_1 / C_0 \quad (15.11)$$

ϵ' зависит от степени поляризации или смещения зарядов, происходящего в материале. Для воздуха $\epsilon' \approx 1$, для большинства ионных соединений $\epsilon' \sim 5 \div 10$, а для сегнетоэлектриков, подобных BaTiO_3 , $\epsilon' = 10^3 \div 10^4$.

Поляризуемость диэлектрика α — коэффициент, связывающий дипольный момент p и локальное электрическое поле E

$$p = \alpha E \quad (15.12)$$

Поляризуемость α можно записать как сумму

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d + \alpha_s \quad (15.13)$$

Электронная поляризуемость α_e , возникающая в результате смещения электронных орбиталей атома относительно положительного заряда ядра, присуща всем твердым телам; в тех веществах, в которых отсутствуют ионная α_i , дипольная α_d и объемно-зарядная α_s поляризуемости (к таким веществам, в частности, относится алмаз), α_e — единственная составляющая поляризуемости.

Ионная поляризуемость α_i , характеризующая возможность относительного смещения или разделения катионов и анионов в твердых телах, в основном определяет поляризацию в ионных кристаллах.

Дипольная поляризуемость α_d возникает в таких веществах, как HCl или H₂O, имеющих постоянные электрические диполи, которые могут удлиняться и менять свою ориентацию под действием внешнего электрического поля. Дипольная поляризуемость, как правило, очень сильно зависит от температуры (при низких температурах диполи могут быть «заморожены»).

Объемно-зарядная составляющая α_s характерна для таких материалов, которые не относятся к хорошим диэлектрикам из-за возможности миграции носителей заряда на большие расстояния. В NaCl, например, наблюдается преимущественная миграция катионов по катионным вакансиям к отрицательному электроду, в результате чего на границе электрод — NaCl возникает двойной электрический слой. При таком поведении материала его правильнее рассматривать как твердый электролит, чем как диэлектрик. При измерениях на таких веществах можно получить кажущиеся диэлектрические проницаемости, равные $\sim 10^6$ — 10^7 (что соответствует емкости двойного электрического слоя $\sim 10^{-6}$ Ф), но эти величины не характеризуют собственно диэлектрических свойств.

Величины составляющих поляризуемости обычно убывают в ряду $\alpha_s > \alpha_d > \alpha_i > \alpha_e$, хотя понятно, что в различных материалах могут и не наблюдаться все виды поляризуемости. Перечисленные составляющие поляризуемости α и диэлектрической проницаемости ϵ' могут быть экспериментально найдены из емкостных, микроволновых и оптических измерений, выполненных в широком интервале частот переменного электрического поля (рис. 15.8). При низких частотах ($\sim 10^3$ Гц) все четыре составляющие (если они имеются) могут давать свой вклад в величину

ну α . В области радиочастот ($\sim 10^6$ Гц) объемный заряд не успевает образоваться у большинства материалов с ионной проводимостью и потому не влияет на релаксационные процессы. В микроволновом диапазоне частот ($\sim 10^9$ Гц) перестает быть существенной дипольная переориентация, так как диполи не успевают следовать за изменением внешнего поля. Время релаксации для ионной поляризации таково, что этот вид поляризации исчезает на частотах больших, чем соответствующие инфра-

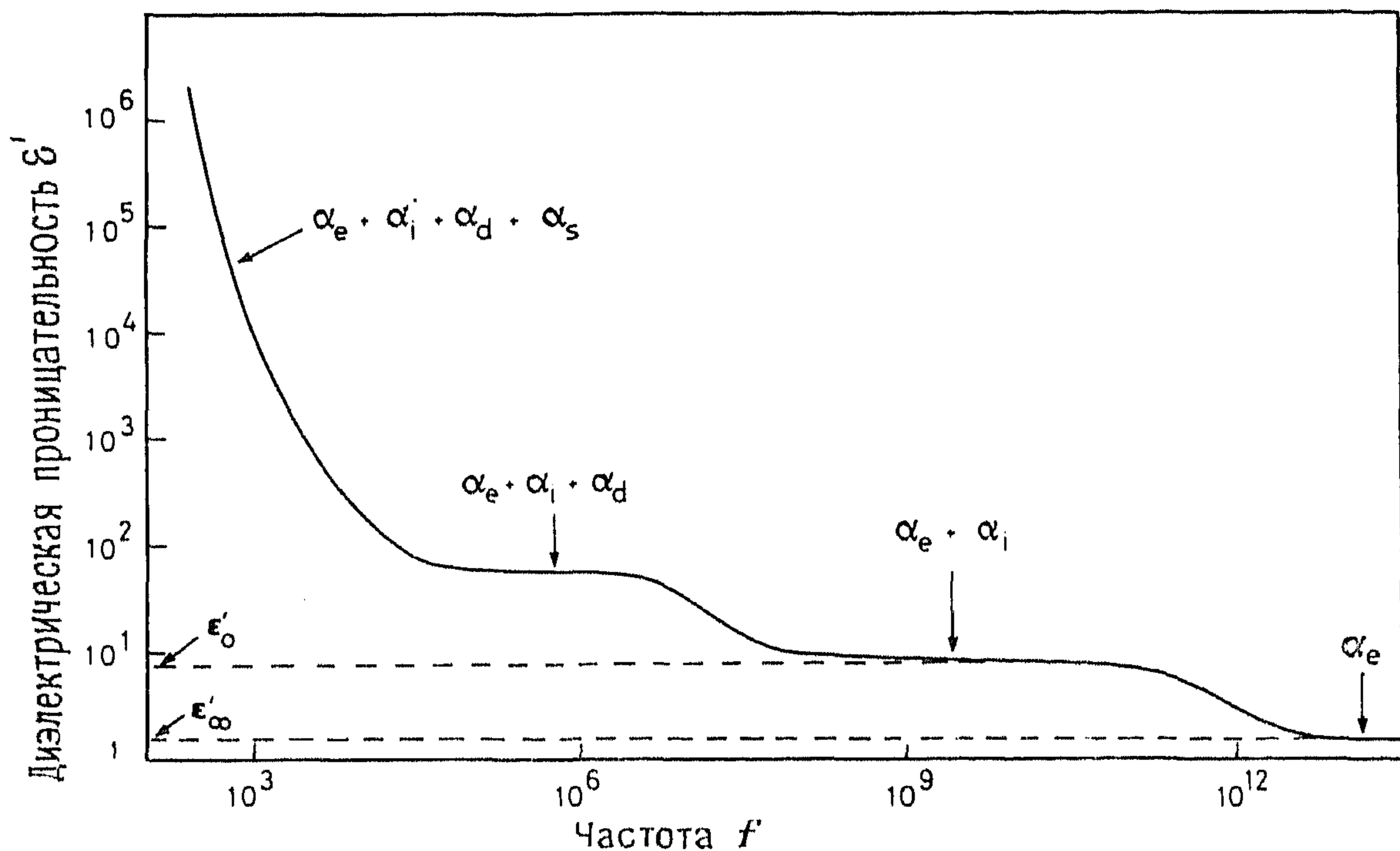


Рис. 15.8. Поляризационные явления в диэлектрике.

красной области спектра ($\sim 10^{12}$ Гц). При дальнейшем повышении частоты остается лишь электронная поляризация, которая наблюдается еще в УФ-области, но пропадает при частотах, соответствующих рентгеновскому диапазону. В хороших диэлектриках, не имеющих α_s и α_d , проницаемость на низкой частоте ϵ'_0 определяется в основном ионной и электронной поляризацией. Величину ϵ'_0 можно получить из измерений емкости с помощью моста переменного тока. Для этого емкость измеряют дважды — без изучаемого вещества между пластинами конденсатора и с веществом [уравнение (15.11)] Величину ϵ'_∞ , связанную только с электронной поляризуемостью, можно найти из измерений показателя преломления в видимой области спектра на основании простого соотношения

$$n^2 = \epsilon'_\infty \quad (15.14)$$

Для NaCl величины ϵ_0' и ϵ_∞' составляют 5,62 и 2,32. Эти значения достаточно типичны для ионных кристаллов в целом. Для получения детальной информации о диэлектриках необходимы измерения в широком интервале частот — от низких частот до микроволнового диапазона. Результаты этих измерений представляют в виде диаграмм комплексной диэлектрической

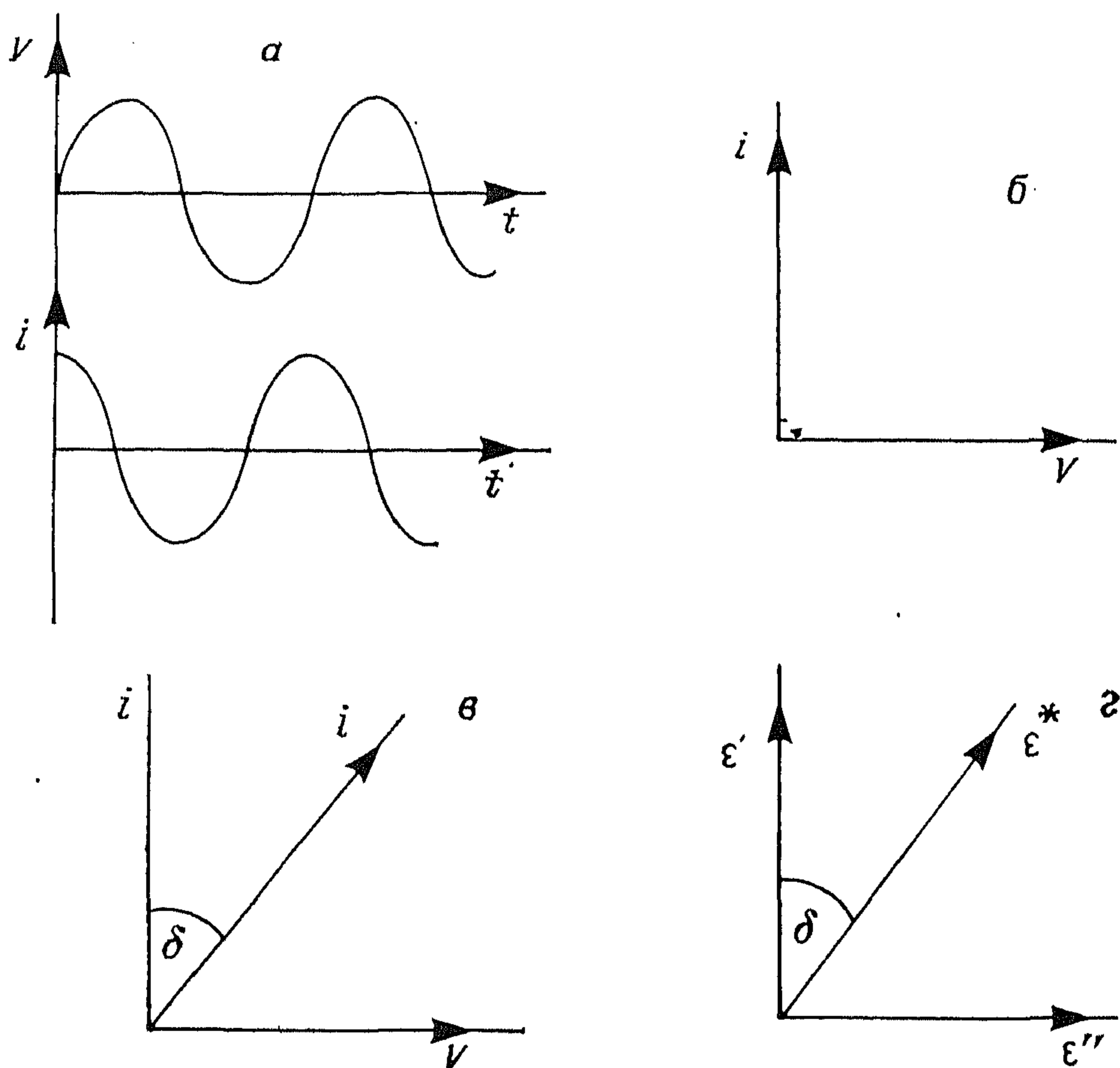


Рис. 15.9. Угол 90° между фазой тока и фазой напряжения в диэлектрике (а и б), диэлектрические потери при $\delta \neq 0$ (в) и $\operatorname{tg} \delta = \epsilon''/\epsilon'$ (г).

проницаемости, называемых диаграммами Кол — Кола, или в виде тангенса диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$.

Рассмотрим реакцию диэлектрика на переменное поле. При наложении на диэлектрик синусоидальной э. д. с., меняющейся с низкой частотой, в нем на половине периода колебания могут возникать различные виды поляризационных процессов. Эти процессы эквивалентны переменному току и приводят к переносу энергии через диэлектрик. При низких частотах переменный ток опережает напряжение по фазе на 90° (рис. 15.9, а и б), что для минимизации диэлектрических потерь идеально, так как вектор произведения $i \cdot V$ при фазовом сдвиге в 90° между током

и напряжением равен нулю; энергия передается через образец без диэлектрических потерь, соответственно не происходит и выделения джоулева тепла. При увеличении частоты наступает, наконец, такое состояние, когда переменное поле вызывает ионную поляризацию (полагаем, что α_s и α_d равны нулю). В результате ток будет опережать напряжение на фазовый угол меньший, чем 90° (т. е. на угол $90 - \delta$). Поэтому у тока появляется компонента $i \sin \delta$, лежащая в одной фазе с напряжением (рис. 15.9, в), что приводит к рассеянию энергии в виде тепла, т. е. к диэлектрическим потерям.

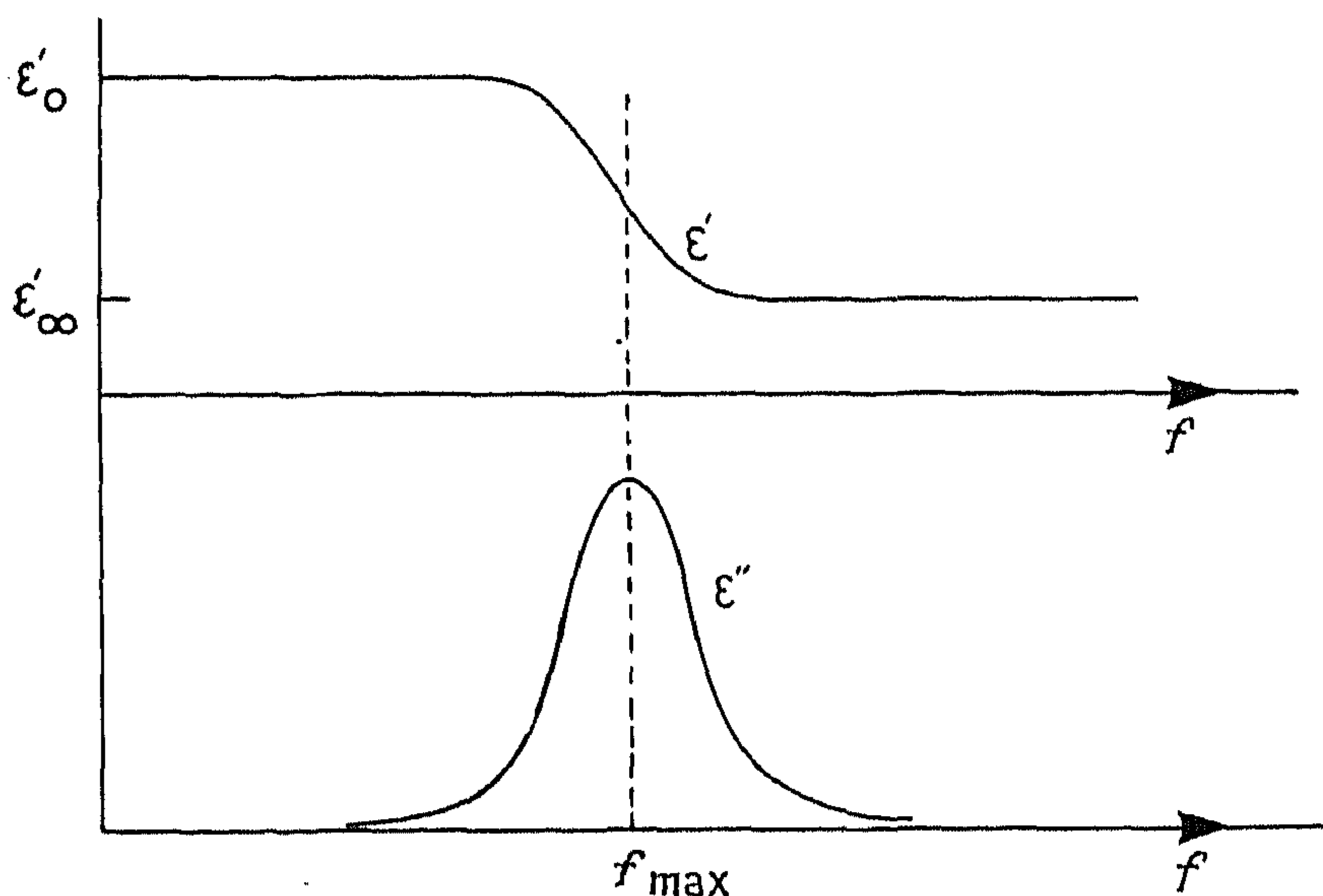


Рис. 15.10. Частотная зависимость ϵ' и ϵ'' .

Частоты, при которых фазовый угол δ значителен, соответствуют той области рис. 15.8, в которой ϵ' не является постоянной величиной, а меняется от ϵ'_0 до ϵ'_∞ . В этой области принято представлять проницаемость в виде комплексной величины

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (15.15)$$

где ϵ' — вещественная часть ϵ^* , равная измеренной диэлектрической постоянной, ϵ'' — фактор потерь, являющийся мерой проводимости или диэлектрических потерь в материале; отношение ϵ''/ϵ' равно $\tan \delta$ (рис. 15.9, г). Частотные зависимости ϵ' и ϵ'' показаны на рис. 15.10. Для ϵ'' эта зависимость имеет характерный вид с острым максимумом, носящим название дебаевского пика. Максимум ϵ'' наблюдается на частоте, при которой происходит наиболее резкое падение величины ϵ' . Профиль дебаевского пика определяется выражением

$$\epsilon'' = (\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (15.16)$$

где $\omega = 2\pi f$ и τ — характеристическое время релаксации или время спада ионной поляризации; максимум ϵ'' наблюдается при $\omega\tau = 1$ (т. е. при $\omega = \tau^{-1}$) и составляет при этом $1/2(\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty)$.

Эти результаты могут быть представлены также на комплексной плоскости в виде диаграмм Кол — Кола, где ϵ'' откладывается как функция ϵ' (рис. 15.11). Отметим, что

$$\epsilon' = \epsilon'_\infty + \frac{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}$$

Зависимость ϵ'' от ϵ' образует полуокружность, точки пересечения которой с осью ϵ' соответствуют значениям ϵ'_0 и ϵ'_∞ .

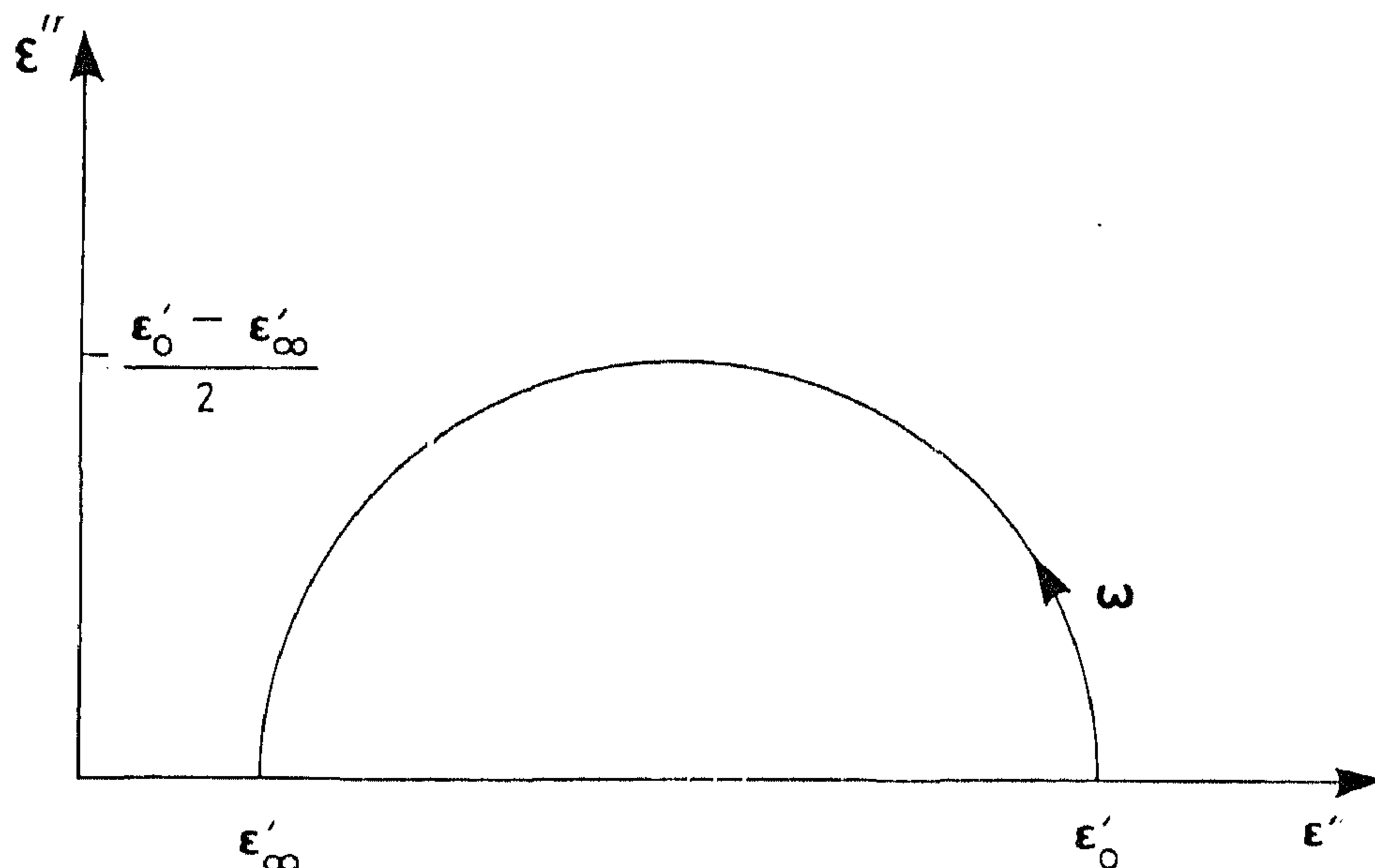


Рис. 15.11. Диаграмма Кол — Кола для диэлектрика.

Диаграммы Кол — Кола, построенные на основе реальных экспериментальных данных, не всегда имеют формы правильных полуокружностей, а бывают в той или иной степени искажены. Аналогично пики диэлектрических потерь ϵ'' нередко бывают асимметрично уширенными, а не симметричными, как это следует из формулы (15.16) для дебаевского пика. Такие искажения пиков традиционно рассматривались как результат суперпозиции ряда отдельных дебаевских пиков, максимумы которых соответствуют различным частотам. В результате этого возникает понятие распределения времен релаксации.

В последние годы справедливость такого подхода подвергается сомнению, преимущественно благодаря работам Йончера, сформулировавшего так называемый «закон универсального диэлектрического отклика». Уравнения, выведенные Йончером, описывают экспериментальные данные с удивительной точностью. В частности, для описания диэлектрических потерь в ма-

териалах, обладающих заметной электропроводностью, предложено уравнение

$$\varepsilon'' \propto \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \propto \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^{n_1-1} + \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^{n_2-1} \quad (15.17)$$

где ω — угловая частота, равная $2\pi f$, ω_p — частота перескока носителей тока, а n_1 и n_2 — константы. В основе этого уравнения лежит представление о том, что отдельные поляризационные явления, будь то перескоки ионов в проводниках или переориентация диполей в диэлектриках, происходят не независимо друг от друга, а в результате кооперативного взаимодействия. Это означает, что если какой-то отдельный диполь в кристалле переориентируется, то он тем самым оказывает влияние на окружающие его диполи. На теперешнем уровне понимания, однако, неясно, как на основании закона Йончера прийти к количественному описанию кооперативных явлений. Более детально диаграммы в комплексной плоскости обсуждаются в гл. 13 (но при этом сделан акцент на описание проводимости, а не диэлектрических свойств).

15.4. Сегнетоэлектрики

Сегнетоэлектрические материалы отличаются от обычных диэлектриков двумя качествами: во-первых, они обладают чрезвычайно большой диэлектрической проницаемостью и, во-вторых, возможностью сохранения некоторой остаточной электрической поляризации после устранения внешнего электрического поля. При повышении разности потенциалов, приложенной к обычному диэлектрику, наблюдается пропорциональное увеличение наведенной поляризации P или наведенного заряда Q [уравнение (15.10)]. В сегнетоэлектриках нет такой простой линейной взаимосвязи между поляризацией P и напряжением V , а вместо нее наблюдается гистерезисное поведение (рис. 15.12), т. е. поляризация, возникающая при повышении напряжения, не воспроизводится при последующем его снижении. Сегнетоэлектрики характеризуются наличием поляризации насыщения P_s при высоких электрических напряжениях (для BaTiO_3 $P_s = 0,26$ Кл/см² при 23°C) и остаточной поляризации P_R , т. е. поляризацией, сохраняющейся после устранения внешнего электрического поля. Для того чтобы уменьшить поляризацию до нуля необходимо приложить электрическое поле E_c обратного знака, называемое коэрцитивным полем.

Некоторые из сегнетоэлектрических материалов приведены в табл. 15.2. Все они обладают структурами, в которых один тип катионов, например Ti^{4+} в BaTiO_3 может значительно

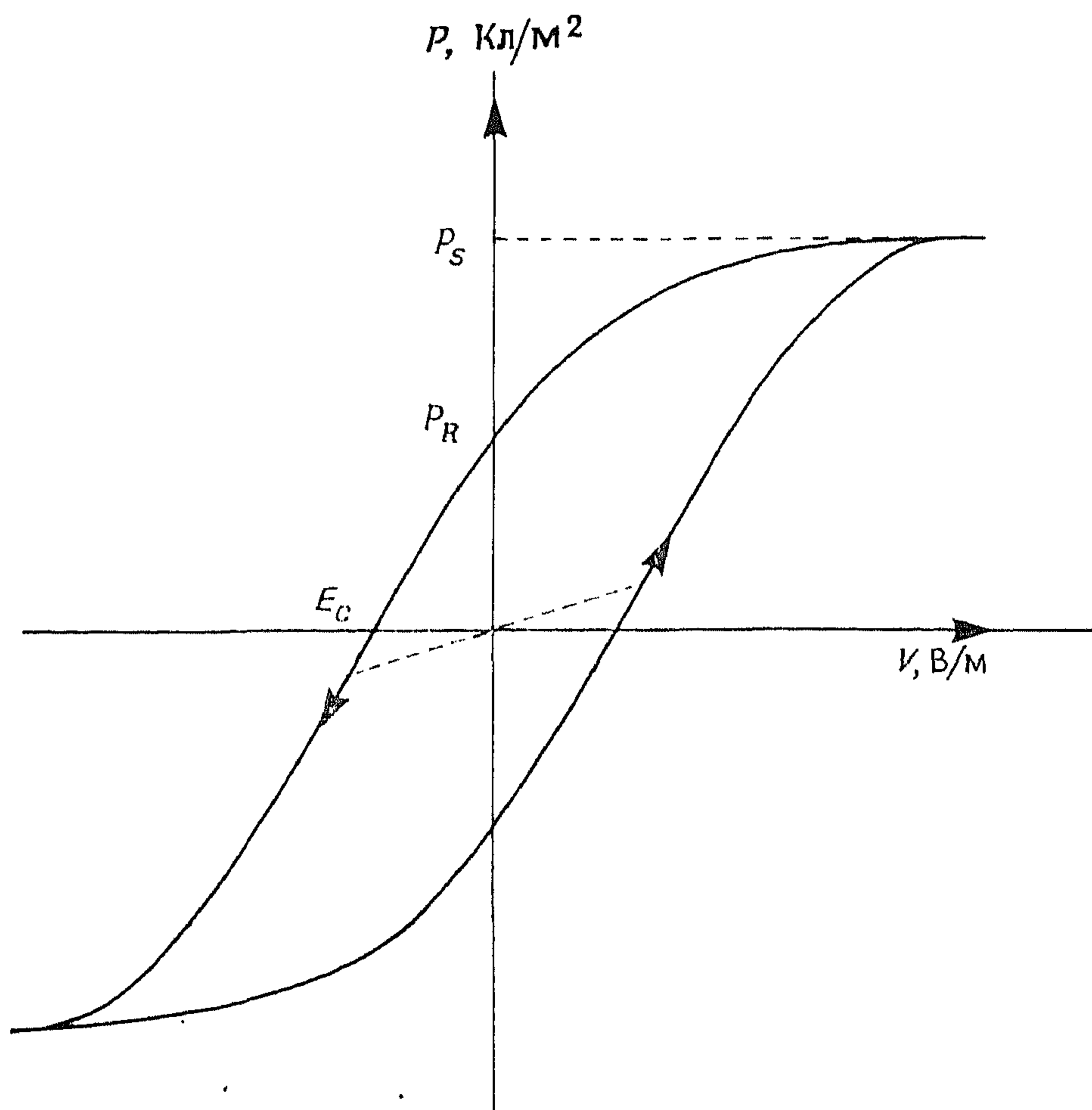


Рис. 15.12. Петля гистерезиса для типичного сегнетоэлектрика. Штриховая линия, проходящая через начало координат, показывает поведение обычного диэлектрика.

смещаться ($\sim 0,1 \text{ \AA}$) относительно своего анионного окружения. Это смещение зарядов приводит к возникновению диполей и большому значению диэлектрической проницаемости, что характерно для сегнетоэлектриков.

На рис. 6.15 показана элементарная ячейка титаната стронция SrTiO_3 , имеющего, как и BaTiO_3 , структуру типа перовскита. Ионы титана занимают вершины этой кубической примитивной ячейки, ионы кислорода расположены в центрах ребер, а ион стронция — в центре куба. Элементарную ячейку можно выбрать и иным образом, поместив ее вершину в позицию, занимаемую стронцием. В таком случае титан расположится в центре куба, а ионы кислорода займут центры граней. Однако вне зависимости от выбора элементарной ячейки структура построена из октаэдров TiO_6 , образующих трехмерный каркас путем сочленения общими вершинами; ионы стронция занимают в этой каркасной структуре пустоты с КЧ 12.

Описанная идеальная кубическая структура перовскита, стабильная для BaTiO_3 выше 120°C , не обладает собственным дипольным моментом, так как все заряды расположены симметрично. Следовательно, материал с такой структурой будет вести себя как нормальный диэлектрик, хотя и с очень высокой диэлектрической проницаемостью. Ниже 120°C в структуре BaTiO_3 возникают искажения, выражающиеся в том, что октаэдры TiO_6 перестают быть симметричными — ионы титана смещаются из центральных позиций по направлению к одной из

Таблица 15.2. Температуры Кюри некоторых сегнетоэлектрических материалов

Сегнетоэлектрик	$T_C, ^\circ\text{C}$
Титанат бария BaTiO_3	120
Сегнетова соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	От -18 до $+24$
Ниобат калия KNbO_3	434
Дигидрофосфат калия KH_2PO_4	-150
Титанат свинца PbTiO_3	490
Ниобат лития LiNbO_3	1210
Титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	675
Молибдат гадолиния $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$	159
Цирконат-титанат свинца (ЦТС) $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$	Зависит от x

вершин октаэдра. Если такие смещения происходят одновременно во всех октаэдрах TiO_6 , то в материале возникает собственная спонтанная поляризация. В сегнетоэлектрике BaTiO_3 каждый из октаэдров TiO_6 поляризован; влияние внешнего электрического поля сводится к «принудительной» ориентации индивидуальных диполей. После выстраивания всех диполей вдоль направления поля достигается состояние поляризации насыщения. Расстояние, на которое смещаются ионы титана из центров октаэдров к одному из кислородов, по оценкам, сделанным на основе экспериментально наблюдаемой величины P_s , составляет $\sim 0,1 \text{ \AA}$, что подтверждается также данными рентгеноструктурного анализа. Как видно, это расстояние оказывается достаточно малым в сравнении со средней длиной связи Ti—O в октаэдрах TiO_6 , равной $1,95 \text{ \AA}$. Упорядоченная ориентация диполей схематически изображена на рис. 15.13, а, где каждая стрелка соответствует одному искаженному октаэдру TiO_6 .

В сегнетоэлектриках, подобных BaTiO_3 , образуются доменные структуры благодаря тому, что соседствующие диполи TiO_6

самопроизвольно выстраиваются параллельно друг другу (рис. 15.14). Размер образующихся доменов различен, но, как правило, может достигать в поперечном сечении десятков — сотен ангстрем. В пределах одного домена диполи поляризованы в одном кристаллографическом направлении. Собственная поляризация какого-нибудь образца сегнетоэлектрика равна векторной сумме поляризаций отдельных доменов.

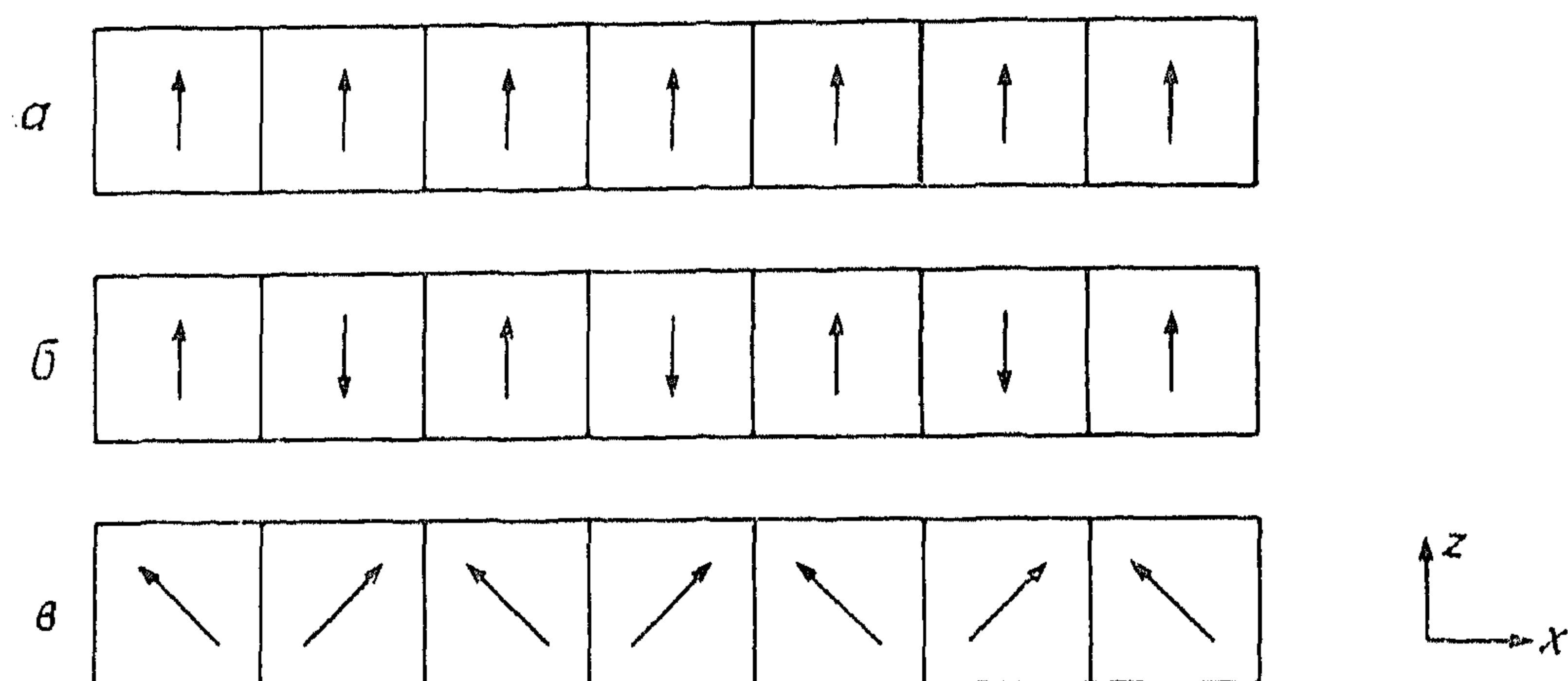


Рис. 15.13. Схематическое изображение ориентации диполей в сегнетоэлектрике (а), антисегнетоэлектрике (б) и сегнетиэлектрике (в).

Наложение внешнего электрического поля приводит к изменению собственной поляризации образца сегнетоэлектрика; причиной таких изменений могут быть следующие процессы:

1) изменение направления поляризации доменов. Это произойдет, если все диполи TiO_6 в пределах рассматриваемого домена сменят свою ориентацию; например, все диполи в домене (2) (рис. 15.14) изменяют ориентацию на параллельную диполям домена (1);

2) возрастание поляризации в пределах каждого домена, что особенно вероятно, если до наложения поля имелась некоторая неупорядоченность в ориентации диполей;

3) движение доменных стенок, в результате которого размеры доменов, ориентированных вдоль поля, увеличиваются за счет уменьшения доменов с неблагоприятной ориентацией. Например, домен 1 (рис. 15.14) может вырасти при сдвиге доменной стенки на один шаг вправо. Для осуществления такого сдвига диполи на границе домена 2 должны принять ориентацию, показанную штриховыми стрелками.

Сегнетоэлектрическое состояние обычно наблюдается при низких температурах, поскольку тепловое движение, усиливающееся с ростом температуры, нарушает согласованный характер смещения в соседних октаэдрах, а следовательно, нарушает

и доменную структуру. Температура, при которой происходит это разрушение, называется сегнетоэлектрической точкой Кюри T_C (табл. 15.2). Выше T_C материалы становятся параэлектриками (т. е. «несегнетоэлектриками»); их диэлектрические проницаемости имеют по-прежнему высокие значения (рис. 15.15), но остаточной поляризации в отсутствие внешнего поля уже не

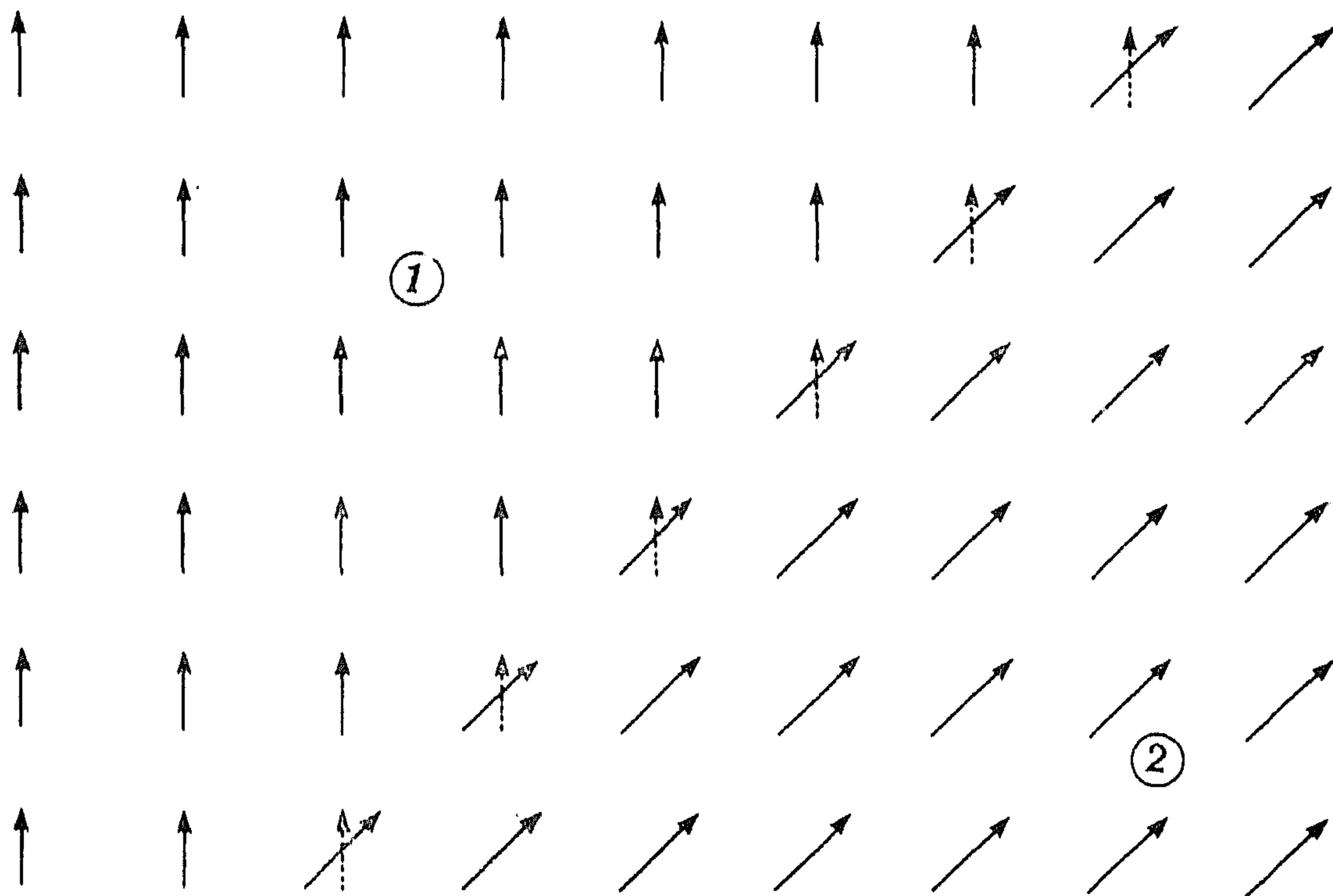


Рис. 15.14. Сегнетоэлектрические домены, разделенные доменной стенкой (границей).

наблюдается. Выше T_C величина ϵ' обычно описывается законом Кюри — Вейсса

$$\epsilon' = C/(T - \theta)$$

где C — постоянная Кюри и θ — температура Кюри — Вейсса. Как правило, T_C и θ совпадают или же различаются всего лишь на несколько градусов. Переход из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние при T_C — пример фазового перехода порядок — беспорядок. Однако в отличие от переходов порядок — беспорядок, наблюдающихся, скажем, в бронзах, при этом не происходит диффузионного смещения ионов на большие расстояния. Ниже T_C упорядочение осуществляется путем преимущественного искажения или согласованного наклона полиэдров и относится, таким образом, к фазовым переходам со смещением (гл. 12). В высокотемпературной параэлектриче-

ской фазе искажения и наклон полиэдров, если и присутствуют, то во всяком случае носят случайный характер.

Необходимое условие спонтанной поляризации и сегнетоэлектрических свойств в кристалле состоит в том, что последний должен относиться к пространственной группе, не обладаю-

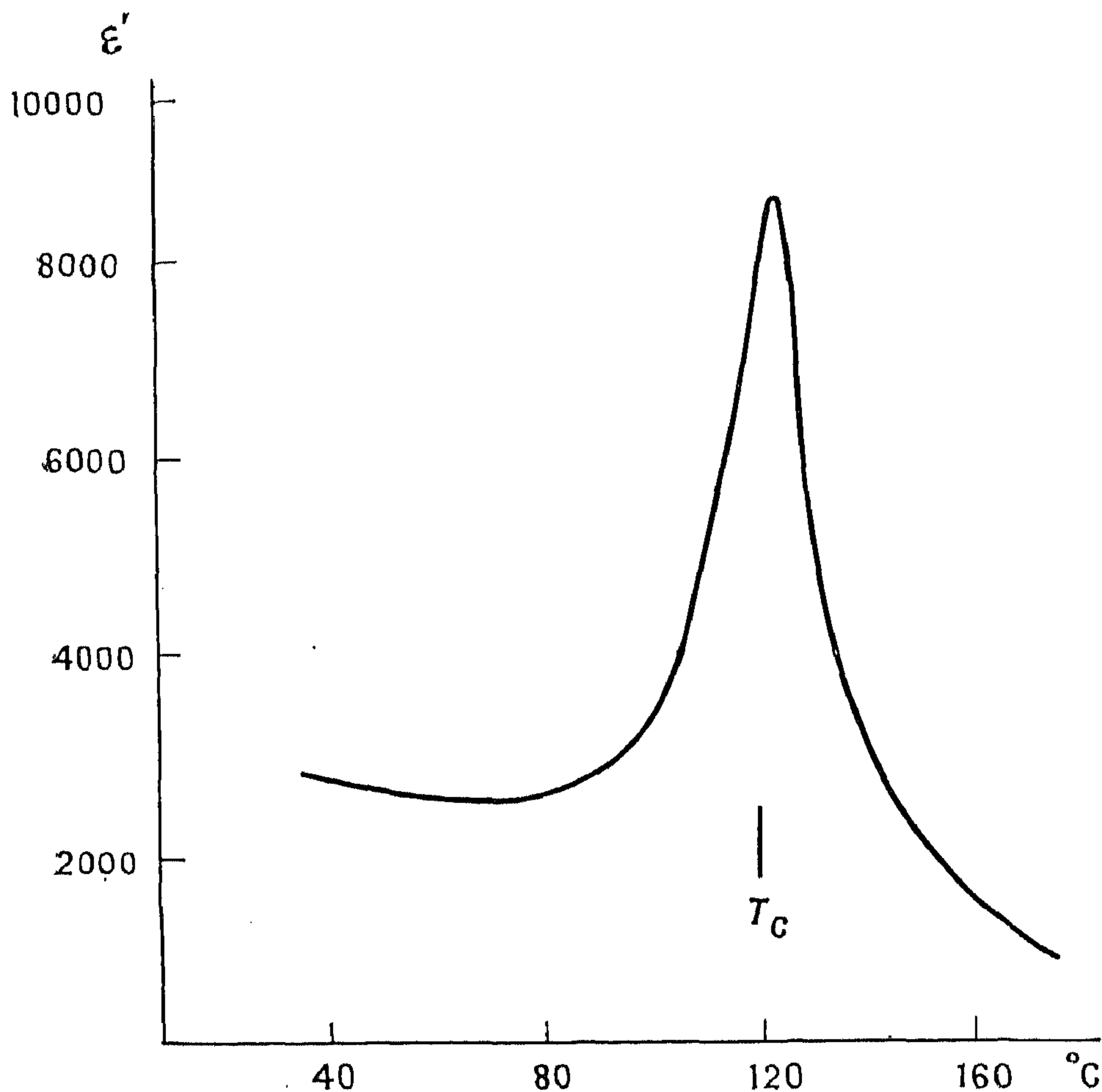


Рис. 15.15. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамического BaTiO_3 .

щей центром симметрии (гл. 6). Параэлектрические фазы, устойчивые выше T_c , часто бывают centrosymmetричными, а упорядочение, происходящее при охлаждении, сводится к понижению симметрии до нецентросимметричной пространственной группы.

В настоящее время известно несколько сотен сегнетоэлектрических материалов, среди которых выделяется большая группа оксидных соединений со структурой искаженного (некубического) перовскита. Эти соединения содержат такие катионы, которые «чувствуют себя» удобно в искаженном октаэдрическом окружении — Ti , Ni , Ta ; неравноценность связей внутри таких

искаженных октаэдров MO_6 является причиной возникновения поляризации и дипольного момента. Далеко не все перовскиты — сегнетоэлектрики, так, например, в противоположность BaTiO_3 и PbTiO_3 CaTiO_3 не проявляет сегнетоэлектрических свойств, что, по-видимому, связано с различием в размерах двухзарядных катионов. Большой радиус иона Ba^{2+} вызывает расширение элементарной ячейки по сравнению с CaTiO_3 , что в свою очередь приводит к большим длинам связей Ti—O в BaTiO_3 и большему смещению ионов Ti^{4+} внутри октаэдров TiO_6 . В состав других оксидов с сегнетоэлектрическими свойствами входят катионы, связи которых с ионами кислорода неравноценны из-за наличия свободной электронной пары на внешней оболочке; это могут быть катионы тяжелых p -элементов, отвечающие степеням окисления, на две единицы меньшим, чем предельная для данной группы, такие, как Sn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} и т. д.

Сегнетоэлектрические оксиды используются для изготовления конденсаторов благодаря высокой диэлектрической проницаемости, которая особенно велика вблизи T_c (рис. 15.15). Поэтому, преследуя практическую цель увеличить ϵ' , следует создавать материалы с точками Кюри, близкими к комнатной температуре. В частности, температура Кюри, составляющая для BaTiO_3 120°C (рис. 15.15), может быть значительно снижена, а температурный интервал перехода расширен путем частичного замещения Ba^{2+} или Ti^{4+} другими катионами: замещение Ba^{2+} на Sr^{2+} вызывает сжатие элементарной ячейки структуры и уменьшение T_c ; замещение «активных» Ti^{4+} -ионов другими «неактивными» четырехзарядными ионами, в частности Zr^{4+} и Sn^{4+} , приводит к резкому падению T_c .

В *антисегнетоэлектриках* также наблюдается спонтанная поляризация, сходная по природе с поляризацией сегнетоэлектриков. Индивидуальные диполи антисегнетоэлектриков упорядочиваются относительно друг друга таким образом, что каждый диполь оказывается антипараллельным соседним диполям (рис. 15.13, б). В результате собственная спонтанная поляризация материала оказывается равной нулю. Выше антисегнетоэлектрической точки Кюри материал становится нормальным параэлектриком. Цирконат свинца PbZrO_3 (233°C), ниобат натрия NaNbO_3 (638°C) и дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (-125°C) представляют собой примеры веществ с антисегнетоэлектрическими свойствами (цифры в скобках означают соответствующие точки Кюри).

Электрические свойства антисегнетоэлектриков и сегнетоэлектриков значительно различаются. Так как в антисегнетоэлектрическом состоянии спонтанная поляризация отсутствует, то не наблюдается и гистерезисных явлений (петли гистерезиса) в переменном электрическом поле, хотя для этих материалов

также характерно сильное повышение диэлектрической проницаемости вблизи T_C (для PbZrO_3 $\epsilon' \approx 100$ при 200°C и ≈ 3000 при 230°C). Иногда антипараллельное упорядоченное расположение диполей в антисегнетоэлектриках и параллельное в сегнетоэлектриках оказываются весьма близкими по устойчивости. В таких случаях небольшие изменения внешних условий могут приводить к фазовому переходу, например под

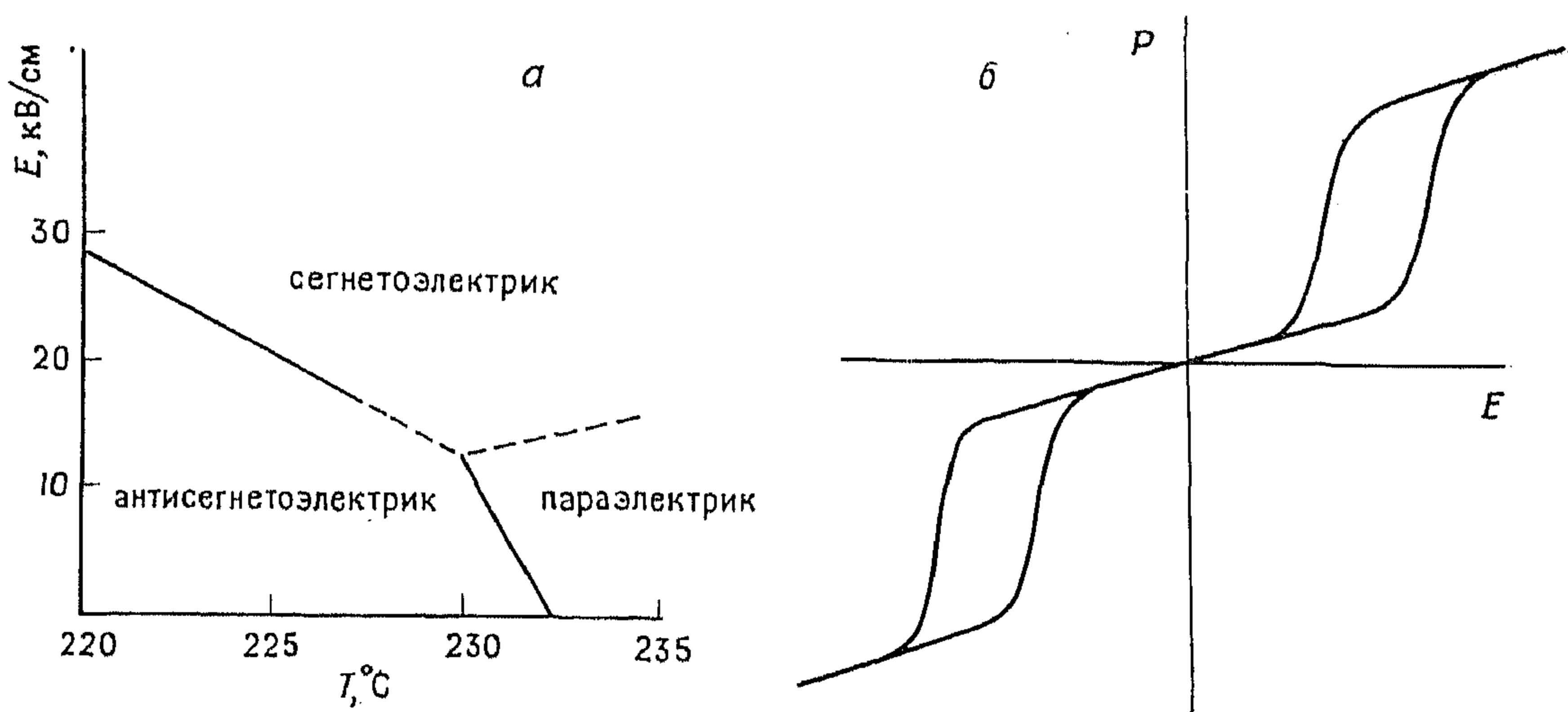


Рис. 15.16. Зависимость температуры перехода антисегнетоэлектрик — сегнетоэлектрик в PbZrO_3 от приложенного напряжения (а) и поведение поляризации при этом переходе (б).

действием внешнего электрического поля PbZrO_3 переходит из антисегнетоэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние (рис. 15.16, а); электрическое напряжение, вызывающее переход, зависит от температуры. Соответствующее этому случаю поведение поляризации во внешнем поле показано на рис. 15.16, б: при низких напряжениях гистерезис отсутствует, так как PbZrO_3 в этих условиях — антисегнетоэлектрик, а при более сильных полях (обоих направлений) PbZrO_3 переходит в сегнетоэлектрическое состояние и возникает петля гистерезиса.

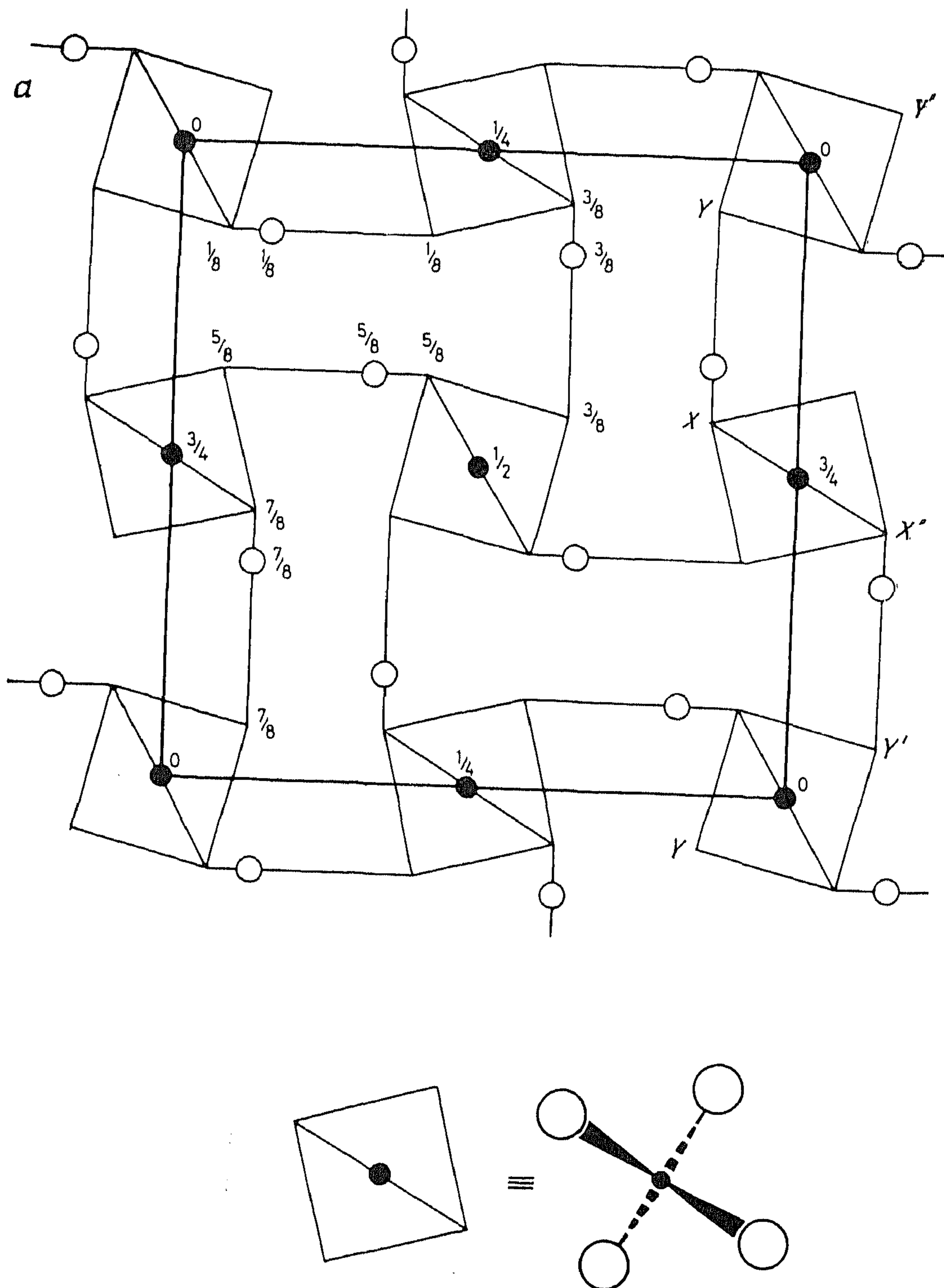
Известен также такой вид поляризационных явлений, когда антисегнетоэлектрическая структура возникает лишь в каком-то одном направлении (или направлениях). Доменная структура такого типа показана на рис. 15.13, в: собственная поляризация равна нулю в направлении x , как у антисегнетоэлектрика, но не равна нулю в направлении z . Материалы, обладающие такой структурой, называются *сегнетиэлектриками*; к ним относятся, например, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и моногидрат двойного тартрата лития и аммония.

Важным фактором, определяющим сегнето- и антисегнетоэлектрические свойства некоторых веществ, является наличие

в них водородной связи. Рассмотрим это на примерах сегнетоэлектрика KH_2PO_4 (рис. 15.17, а) и антисегнетоэлектрика $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (рис. 15.17, б), основное структурное различие которых заключается в положении атомов водорода, образующих водородные связи. Структура и того и другого соединения построена из изолированных тетраэдров PO_4 , соединенных ионами K^+ или NH_4^+ (эти ионы на рисунках не показаны) и водородными связями между атомами кислорода, принадлежащими соседним тетраэдрам. Оба соединения имеют большие элементарные ячейки ромбического типа, фрагменты которых показаны на рис. 15.17, а и б, в проекции на плоскость, перпендикулярную оси c . В таком ракурсе тетраэдры PO_4 видны со стороны ребер и выглядят как квадраты. Атомы кислорода расположены в углах этих квадратов, а диагонали соответствуют ребру тетраэдра, соединяющему два атома кислорода и обращенному вверх. Расположение тетраэдров относительно плоскости рисунка показано на рис. 15.17, а с помощью соответствующих цифр при атомах фосфора; для структуры $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (рис. 15.17, б) все изображенные атомы находятся в плоскости рисунка. Вдоль направления c упаковка тетраэдров такова, что верхнее ребро (например, XX') одного тетраэдра находится примерно на одинаковой высоте с нижними ребрами (YY') двух соседних тетраэдров. Каждый тетраэдр PO_4 образует с соседними тетраэдрами четыре водородные связи, отличающиеся несимметричным положением водорода в них: атомы водорода находятся ближе к одному из связываемых тетраэдров, чем к другому. На каждый тетраэдр приходится по два близко расположенных и по два более удаленных атома водорода. В высокотемпературных параэлектрических формах KH_2PO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ взаимное расположение «дальних» и «ближних» атомов водорода в каждом тетраэдре хаотично и структура разупорядочена. В низкотемпературной форме KH_2PO_4 , обладающей сегнетоэлектрическими свойствами, атомы водорода самопроизвольно упорядочиваются таким образом, что оба «ближних» атома становятся связанными с верхним ребром каждого тетраэдра. Атомы фосфора внутри тетраэдров смещаются при этом вниз подальше от атомов водорода, что приводит к образованию диполей, ориентированных вдоль оси c . Таким образом атомы водорода косвенно ответственны за возникновение спонтанной поляризации. Для того чтобы перевернуть направление диполя, совсем необязательно поворачивать весь тетраэдр; для достижения такого же эффекта достаточно простого сдвига атомов Н вдоль водородных связей. Два водорода, расположенные близко к верхним кислородам тетраэдра (рис. 15.17, а), смещаются от них по горизонтали и примыкают к нижним атомам кислорода соседних тетраэдров. Одновременно к нижним атомам кислорода дан-

ного тетраэдра приближаются два других атома водорода. В итоге такого перемещения атомов водорода в плоскости, перпендикулярной оси c , происходит поворот диполей, параллельных c , на 180° .

Расположение атомов водорода при каждом тетраэдре анти-сегнетоэлектрической фазы $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ иное (рис. 15.17, б):



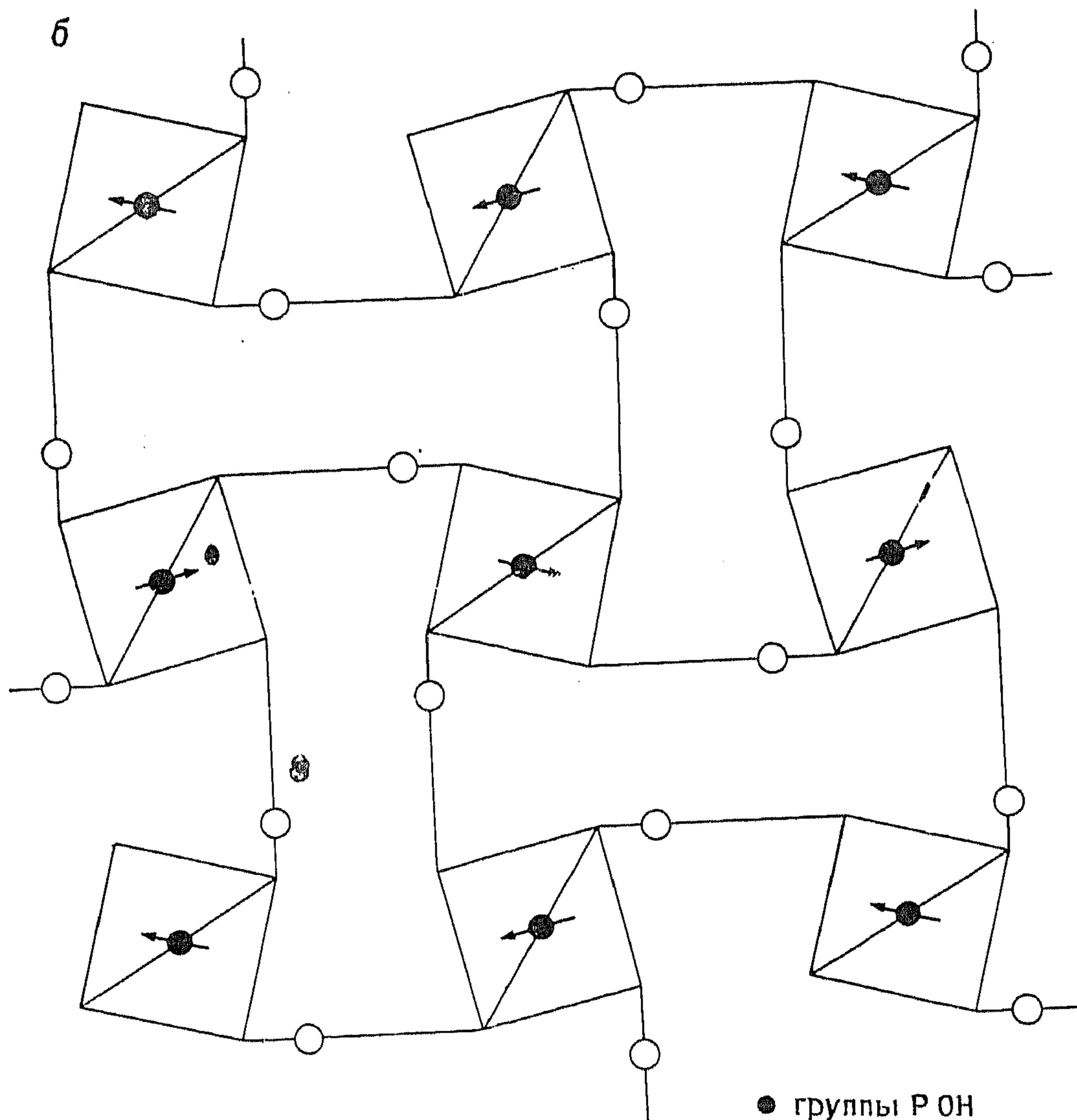


Рис. 15.17. Структуры сегнетоэлектрика KH_2PO_4 (а) и антисегнетоэлектрика $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (б) [проекция на плоскость (001)].

один из двух «ближних» атомов водорода присоединяется к верхнему атому кислорода, а второй — к нижнему, что приводит к возникновению диполей, направленных перпендикулярно оси c [т. е. лежащих в плоскости (001)]. Эти направления на рис. 15.17, б обозначены стрелками; видно, что суммарная поляризация всего кристалла равна нулю.

15.5. Пироэлектрики

Пироэлектрические кристаллы родственны сегнетоэлектрикам в том отношении, что у них отсутствует центр симметрии и возникает спонтанная поляризация P_s . Однако от сегнетоэлектриков их отличает то, что направление P_s не может быть изме-

нено внешним электрическим полем. Поляризация пироэлектриков зависит от температуры

$$\Delta P_s = \pi \Delta T \quad (15.18)$$

где π — пироэлектрический коэффициент. Возникновение пироэлектрической поляризации объясняется тем, что при нагревании происходит расширение кристаллической решетки и при этом меняются длины диполей. Типичный пример пироэлектрических кристаллов — оксид цинка ZnO со структурой вюртцита.

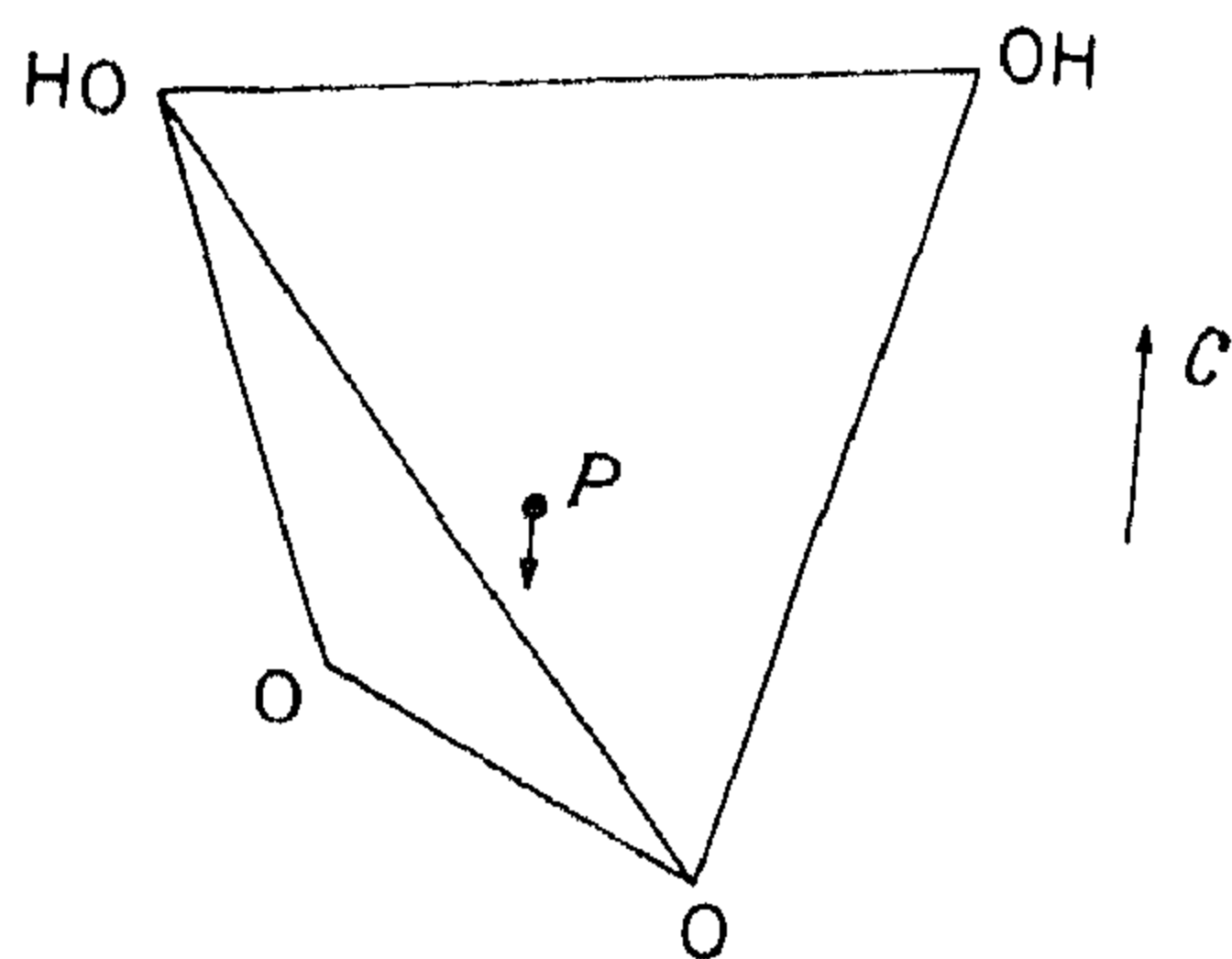


Рис. 15.18. Смещение атомов фосфора в тетраэдре $\text{PO}_2(\text{OH})_2$, приводящее к возникновению спонтанной поляризации.

Это соединение состоит из слоев ионов O^{2-} с гексагональной плотнейшей упаковкой и ионов Zn^{2+} , занимающих один тип тетраэдрических позиций, например T_+ -тип (гл. 7). Все тетраэдры ZnO_4 ориентированы в одном направлении, а так как каждый из них обладает дипольным моментом, то кристалл в целом оказывается поляризованным. На противоположных гранях кристалла ZnO с индексом (001) должны находиться только ионы O^{2-} или Zn^{2+} . Однако обычно на поверхностях кристалла адсорбируются полярные молекулы при-

месей, маскирующие поверхностные заряды. В результате пироэлектрический эффект в кристаллах часто не обнаруживается в исследованиях при постоянной температуре, а проявляется только при нагревании, приводящем к изменению P_s .

15.6. Пьезоэлектрики

В пьезоэлектрических кристаллах поляризация и электрический заряд противоположных граней возникают под действием приложенного механического напряжения. Как и в случае сегнето-и пироэлектриков, для возникновения пьезоэлектрических свойств, необходимо, чтобы кристалл относился к одной из нецентросимметричных точечных групп. Появление пьезоэлектрического эффекта определяется кроме кристаллической структуры материала еще и направлением приложенного напряжения. Так, например, в кварце поляризация возникает при сжатии вдоль направления $[100]$ и отсутствует, если механическое напряжение направлено вдоль $[001]$. Возникающая поляризация P и напряжение σ связаны соотношением

$$P = d\sigma \quad (15.19)$$

где d — пьезоэлектрический коэффициент.

Пьезоэлектрическими свойствами обладают многие кристаллы, структура которых содержит тетраэдрические фрагменты (например, ZnO , ZnS), так как приложение сдвиговых напряжений искажает тетраэдры. Одну из наиболее важных групп пьезоэлектриков образуют материалы типа ЦТС, представляющие собой твердые растворы цирконата и титаната свинца

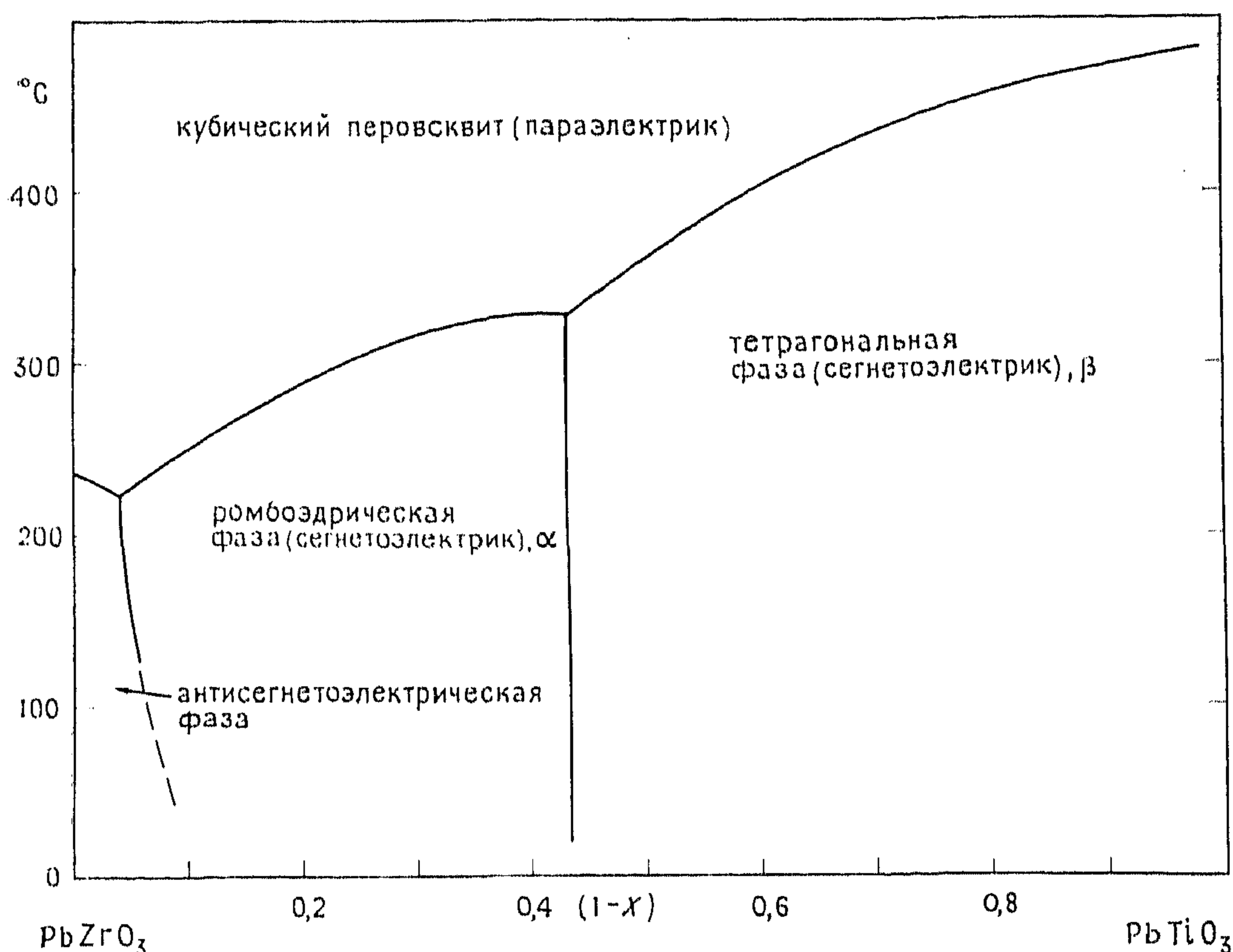


Рис. 15.19. Фазовая диаграмма системы ЦТС [4].

(PbZrO_3 и PbTiO_3). Как видно из фазовой диаграммы этой системы (рис. 15.19), при некоторых составах твердые растворы ЦТС обладают также сегнето- и антисегнетоэлектрическими свойствами. Наилучшие пьезоэлектрические свойства достигаются при соотношении компонентов 1 : 1.

15.7. Взаимосвязь между сегнето-, пьезо- и пирозлектрическими свойствами

Сегнето-, пьезо- и пирозлектрические свойства обусловлены возникновением в некоторых кристаллах поляризованных областей, и совершенно очевидно, что между материалами, проявляющими эти свойства, должно быть много общего. Все эти материалы относятся к классу диэлектриков, на их свойства,

в первую очередь электрические, влияет электрическое поле. Пьезоэлектрики составляют подкласс диэлектриков; при механических напряжениях в них возникает электрический заряд, а в электрическом поле в них возникают механические напряжения. Пироэлектрики образуют подкласс пьезоэлектриков; в этих материалах имеется спонтанная поляризация и суммарный дипольный момент. Некоторые пироэлектрики обладают и сегнетоэлектрическими свойствами; это проявляется, в частности, в том, что направление спонтанной поляризации в них можно развернуть в противоположную сторону, воздействуя внешним электрическим полем. Следовательно, по определению сегнетоэлектрические материалы являются также и пиро- и пьезоэлектриками. Обратное утверждение однако неверно, т. е. далеко не все пьезоэлектрики могут проявлять пироэлектрические свойства и т. д.

15.8. Применение сегнето-, пьезо- и пироэлектриков

Естественно обсуждать применение этих материалов в одном разделе, поскольку, во-первых, часто возможна взаимная замена этих материалов и, во-вторых, в некоторых случаях необходимо, чтобы материал обладал не одним, а одновременно двумя или даже всеми тремя перечисленными свойствами. Возможности применения этих материалов чрезвычайно разнообразны, в особенности для сегнетоэлектриков, и потому здесь ограничимся лишь кратким перечнем наименее экзотических приложений, порекомендовав читателю, проявившему интерес к этому вопросу, познакомиться с прекрасной и исчерпывающе полной на сегодняшний день книгой Барфута и Тейлора [1].

Основная сфера промышленного применения сегнетоэлектриков — это конденсаторы. Поскольку у этих материалов диэлектрическая проницаемость ϵ' высока (как правило, в интервале 10^2 — 10^4), то их можно использовать для создания конденсаторов с большой емкостью [см. уравнения (15.9) и (15.11)]. Для этих целей используются в основном BaTiO_3 и ЦТС (твердый раствор цирконата и титаната свинца) в виде плотной поликристаллической керамики. Для сравнения заметим, что ϵ' таких общепринятых диэлектриков, как TiO_2 или MgTiO_3 , находится в пределах от 10 до 100. Следовательно, при одинаковом объеме конденсатор из BaTiO_3 обладает емкостью, в 10—1000 раз превышающей емкость диэлектрического конденсатора.

Важную область применения некоторых сегнетоэлектриков, в частности BaTiO_3 и PbTiO_3 , вообще говоря, непосредственно не связанную с сегнетоэлектрическими свойствами, составляет

изготовление так называемых позисторов (термочувствительных резисторов с положительным температурным коэффициентом). Известно, что удельное электросопротивление ρ большинства неметаллических материалов уменьшается с ростом температуры, т. е. сопротивление имеет отрицательный температурный

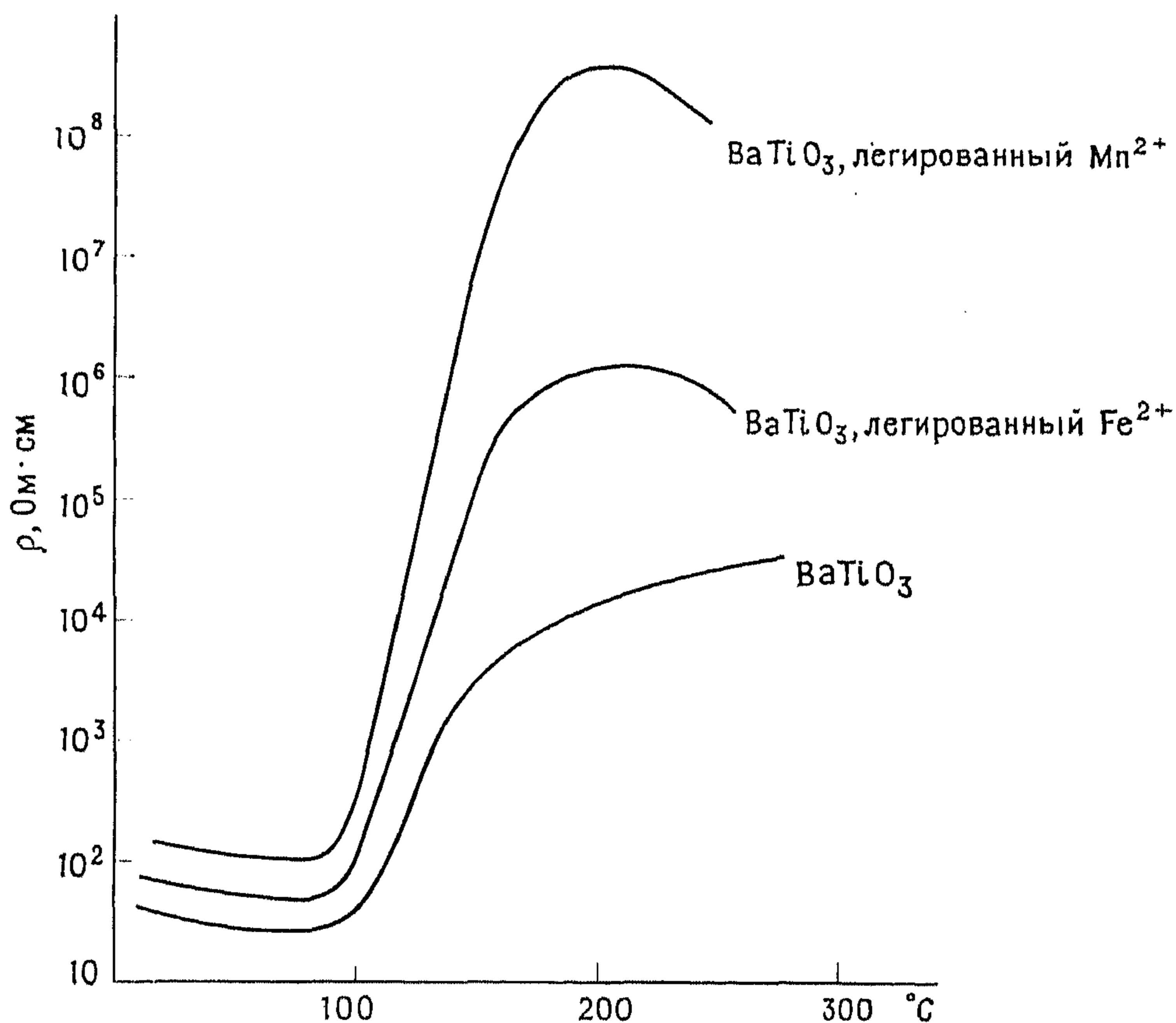


Рис. 15.20. Температурная зависимость удельного сопротивления керамического полупроводника BaTiO_3 , легированного различными добавками [5].

коэффициент. В то же время в некоторых сегнетоэлектриках, в том числе BaTiO_3 , происходит аномальное увеличение сопротивления, когда температура приближается к точке перехода сегнетоэлектрик — параэлектрик T_c (рис. 15.20). Рост сопротивления происходит одновременно с ростом диэлектрической проницаемости ϵ' ; однако причина возрастания ρ вблизи T_c , по-видимому, пока еще по-настоящему не раскрыта. Позисторы используются в качестве выключателей; при прохождении тока по сопротивлению последнее разогревается за счет выделения джоулева тепла, которое пропорционально $I^2 R$. Сопротивление термистора на основе BaTiO_3 при его нагревании возрастает чрезвычайно сильно, в результате ток резко падает. Это находит применение в ограничителях температур и устрой-

ствах для предупреждения токовых перегрузок (позистор играет здесь роль плавкого предохранителя многократного пользования), а также в выключателях временной задержки. Описание термисторов с отрицательным коэффициентом сопротивления, например на базе полупроводников MnO и NiO , см. в гл. 14.

Пироэлектрические кристаллы используются преимущественно в инфракрасных детекторах излучения. При необходимости им можно придать спектральную чувствительность, покрывая рабочую поверхность кристалла материалом, поглощающим излучение в нужной спектральной области. Для детекторов желательно иметь как можно большее отношение π/ϵ' , а это означает, что сегнетоэлектрики, обладающие большой диэлектрической проницаемостью, для этой цели не подходят. Наилучшим материалом для детекторов, найденным к настоящему времени, является триглицинсульфат.

Пьезоэлектрические кристаллы используются уже много лет как преобразователи механической энергии в электрическую и наоборот. Технические приложения их чрезвычайно разнообразны: микрофоны и наушники, динамики и стереопроигрыватели, предохранители, системы зажигания в двигателях и бытовые зажигалки, звуковые генераторы, приборы ультразвуковой очистки поверхностей, а также более сложные устройства — преобразователи, фильтры и осцилляторы. В большинстве перечисленных случаев используют ЦТС-керамику, кварц, сегнетову соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ или $Li_2SO_4 \cdot H_2O$.

Упражнения

15.1. Назовите два экспериментальных метода, с помощью которых можно различить дырочную и электронную проводимость в полупроводниках.

15.2. Постройте температурную зависимость э. д. с. термопары железо — константан в интервале $100 \div 500^\circ C$.

15.3. В чем состоит различие между параэлектриками (т. е. диэлектриками), сегнетоэлектриками, сегнетиэлектриками и антисегнетоэлектриками?

15.4. Каким должен быть порядок величины кажущейся диэлектрической проницаемости: а) газообразного аргона; б) воды; в) льда; г) монокристаллов чистого кремния; д) монокристаллов чистого KBr , е) монокристаллов KBr , легированного $CaBr_2$; ж) $Na\beta$ -глинозема; з) $BaTiO_3$?

15.5. Какие различия должны наблюдаться в температурных зависимостях проводимости $CaTiO_3$ и $PbTiO_3$?

15.6. Кристаллы каких из перечисленных веществ могут обладать пьезоэлектрическими свойствами: а) $NaCl$; б) CaF_2 ; в) $CsCl$; г) ZnS (вюртцит); д) $NiAs$; е) TiO_2 (рутил)?

15.7. Справедливо ли утверждение, что пироэлектрики — это вещества, в которых при нагревании возникает спонтанная поляризация?

15.8. Что такое диэлектрические потери, чем они вызваны и как можно их уменьшить в материале, который предполагается использовать в качестве электроизолятора?

Литература

1. *Burfoot J. C., Taylor G. W.*, Polar Dielectrics and Their Applications, Macmillan, 1979.
2. *Jonscher A. K.*, Dielectric Relaxation in Solid, Chelsea Dielectrics Press, London 1983.
3. *Newnham R. E.*, Structure — Property Relations, Springer-Verlag, 1975.
4. *Sawaguchi E.*, J. Phys. Japan, 8, 615 (1953).
5. *Ueoka H.*, Ferroelectrics, 7(3), 351 (1974).

Дополнительная литература. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. — М.: Мир, 1981; Кенциг В. Сегнетоэлектрики и анти-сегнетоэлектрики. — М.: ИЛ, 1960; Окадзаки К. Пособие по электротехническим материалам: Пер. с япон. — М.: Энергия, 1979; Богородицкий Н. П., Пасынков В. В., Тареев Б. М. Электротехнические материалы: Для студентов вузов. — Л.: Энергоатомиздат, 1985; Майофис И. М. Химия диэлектриков. — М.: Высшая школа, 1970; Фесенко Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. — М.: Атомиздат, 1972; Оксидные материалы в электронной технике: (Сборник статей), серия «Химия», № 6, М.: Знание, 1983.

МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА

16.1. Введение

Помимо диамагнетизма, который присущ всем веществам, некоторые неорганические твердые тела проявляют особые магнитные свойства, связанные с наличием в них неспаренных электронов. Эти неспаренные электроны обычно локализованы на катионах металлов. Поэтому те магнитные свойства, о которых пойдет речь в настоящей главе, характерны главным образом для соединений переходных металлов лантаноидов, так как многие из них имеют неспаренные d - и f -электроны. Магнитные материалы можно классифицировать следующим образом.

Спины неспаренных электронов различных атомов могут быть ориентированы случайным образом. Такие материалы называются *парамагнетиками*. Если почти все спины неспаренных электронов выстраиваются параллельно, то материал характеризуется общим магнитным моментом. Такой материал называют *ферромагнетиком*. Возможен и противоположный случай — антипараллельное упорядочение спинов неспаренных электронов. Общий магнитный момент при этом равен нулю. Такие вещества называются *антиферромагнетиками*. Если спины электронов антипараллельны, но количество спинов, ориентированных в противоположных направлениях, разное, то общий магнитный момент отличен от нуля. Эти вещества называют *ферри-магнетиками*.

Из сказанного ясно, что существует близкая аналогия между описанными магнитными свойствами и соответствующими электрическими свойствами, в частности сегнетоэлектрическими свойствами (гл. 15). Единственное различие состоит в отсутствии у магнитных материалов единичного магнитного заряда (монополи), который можно было бы поставить в соответствие единичному электрическому заряду, т. е. заряду иона или электрона.

Магнитные материалы на основе оксидов, например ферриты (MgFe_2O_4 и др.), находят в настоящее время широкое применение при изготовлении сердечников трансформаторов, устройств для магнитной записи и хранения информации и т. п. Теория магнетизма, к сожалению, довольно сложна. В ней используется большое число терминов, символов, единиц измерений, в которых легко запутаться. Ситуация усугубляется тем, что на практике используют два разных (и к тому же противоречащих друг другу) способа оценки магнитных моментов ионов, имеющих неспаренные электроны. В настоящей главе изложен самый необходимый минимум теоретических положений, чтобы имелась возможность представить себе различные типы магнитных материалов и выявить связи с кристаллической структурой веществ.

16.2. Теория магнетизма

16.2.1. Поведение веществ в магнитном поле

Прежде всего рассмотрим, как ведут себя различные материалы в магнитном поле. Если вещество помещается в магнитное поле напряженностью H , то плотность силовых линий в образце, называемая *магнитной индукцией*, равна сумме напряженности поля H и некоторого вклада самого образца

$$B = H + 4\pi I \quad (16.1)$$

где I — магнитный момент образца единичного объема. *Магнитная проницаемость* P и *магнитная восприимчивость* κ определяются следующими соотношениями:

$$P = B/H = 1 + 4\pi\kappa \quad (16.2)$$

$$\kappa = I/H \quad (16.3)$$

Молярную магнитную восприимчивость χ можно представить в виде

$$\chi = \kappa F/d \quad (16.4)$$

где F — молярная масса образца, а d — его плотность.

Различные типы магнитных материалов отличаются друг от друга значениями P , κ , χ и их зависимостью от температуры и напряженности поля (табл. 16.1).

Вещества, характеризующиеся малыми отрицательными значениями κ и χ и $P < 1$, называются *диамагнитными*. *Парамагнитные вещества* имеют противоположные значения этих параметров ($P > 1$, κ , χ положительные). Если вещество поместить в магнитное поле, то число силовых линий, проходящих через вещество, будет больше (в случае парамагнетика) или несколько меньше (в случае диамагнетика) числа силовых линий, кото-

Таблица 16.1. Магнитная восприимчивость различных веществ

Тип вещества	Типичное значение χ	Изменение χ с ростом температуры	Зависимость от напряженности поля
Диамагнетики	$-1 \cdot 10^{-6}$	Нет	Нет
Парамагнетики	$0-10^{-2}$	Уменьшение	»
Ферромагнетики	$10^{-2}-10^6$	»	Зависит
Антиферромагнетики	$0-10^{-2}$	Увеличение	(Зависит)

рые проходили бы в вакууме (рис. 16.1). Следовательно, парамагнитные вещества притягиваются магнитным полем, а диамагнитные испытывают слабос отталкивание.

Для ферромагнитных веществ характерны большие значения κ и χ , а $P \gg 1$. Такие материалы сильно притягиваются магнитным полем. У антиферромагнетиков $P > 1$, κ и χ также положительные величины, причем κ и χ сравнимы по величине со значениями для парамагнитных веществ.

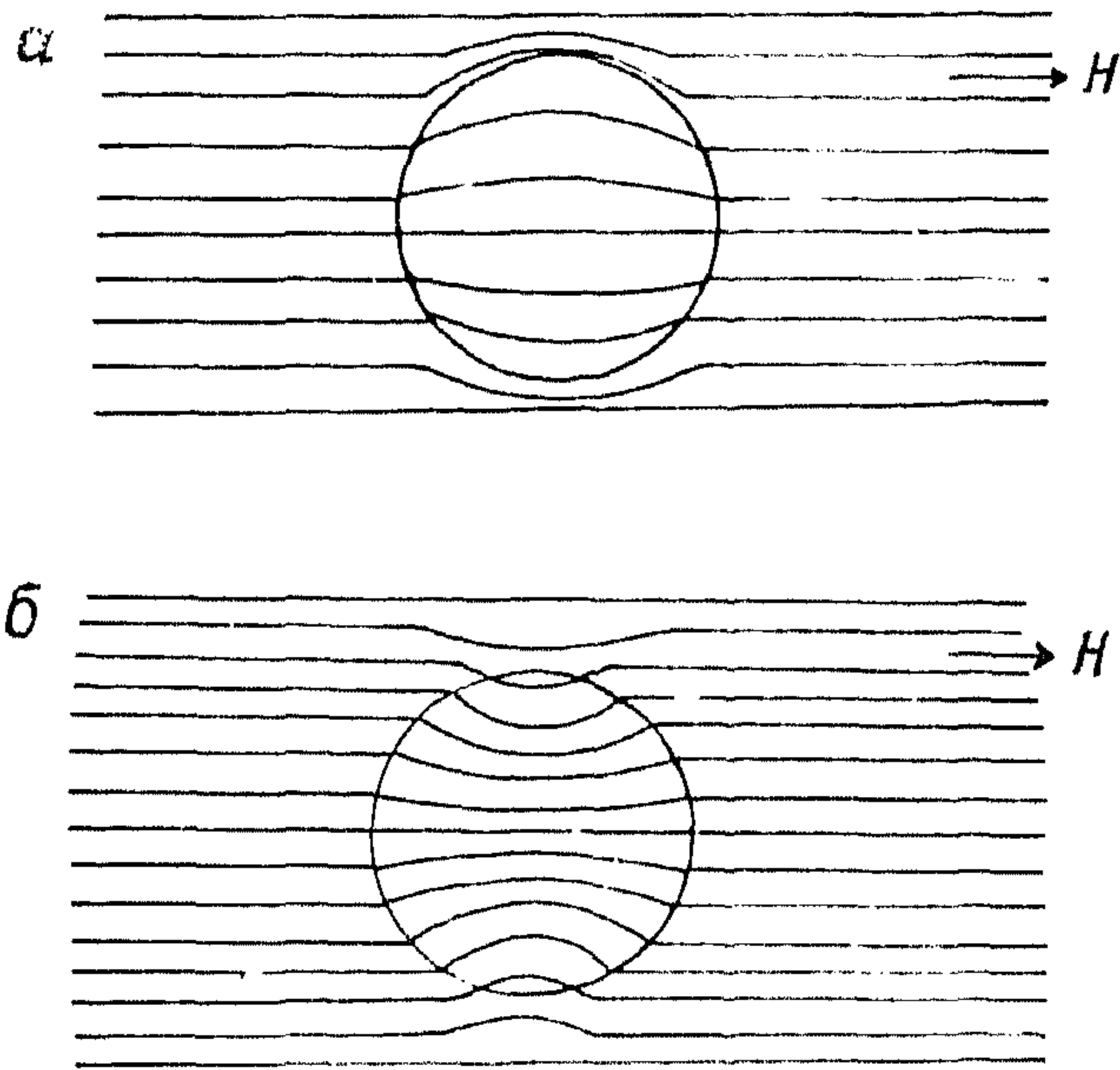


Рис. 16.1. Поведение диамагнитных (а) и парамагнитных (б) веществ в магнитном поле.

16.2.2. Влияние температуры.
Законы Кюри и Кюри — Вейсса

Магнитная восприимчивость различных типов магнитных материалов различается температурной зависимостью, а также своими абсолютными значениями. Для многих парамагнитных веществ выполняется простой закон Кюри (особенно в области высоких температур), согласно которому магнитная восприимчивость обратно пропорциональна температуре

$$\chi = C/T \tag{16.5}$$

где C — постоянная Кюри. Однако часто лучшее согласие с экспериментальными данными дает закон Кюри-Вейсса

$$\chi = C/(T + \theta) \tag{16.6}$$

где θ — константа Вейсса. На рис. 16.2 приведены два типа зависимостей магнитной восприимчивости в координатах $\chi^{-1} = f(T)$.

Для ферро- и антиферромагнитных веществ температурная зависимость χ не удовлетворяет законам Кюри и Кюри — Вейсса (рис. 16.3). Ферромагнитные материалы обладают очень большой магнитной восприимчивостью при низких температурах, которая уменьшается все более резко по мере роста тем-

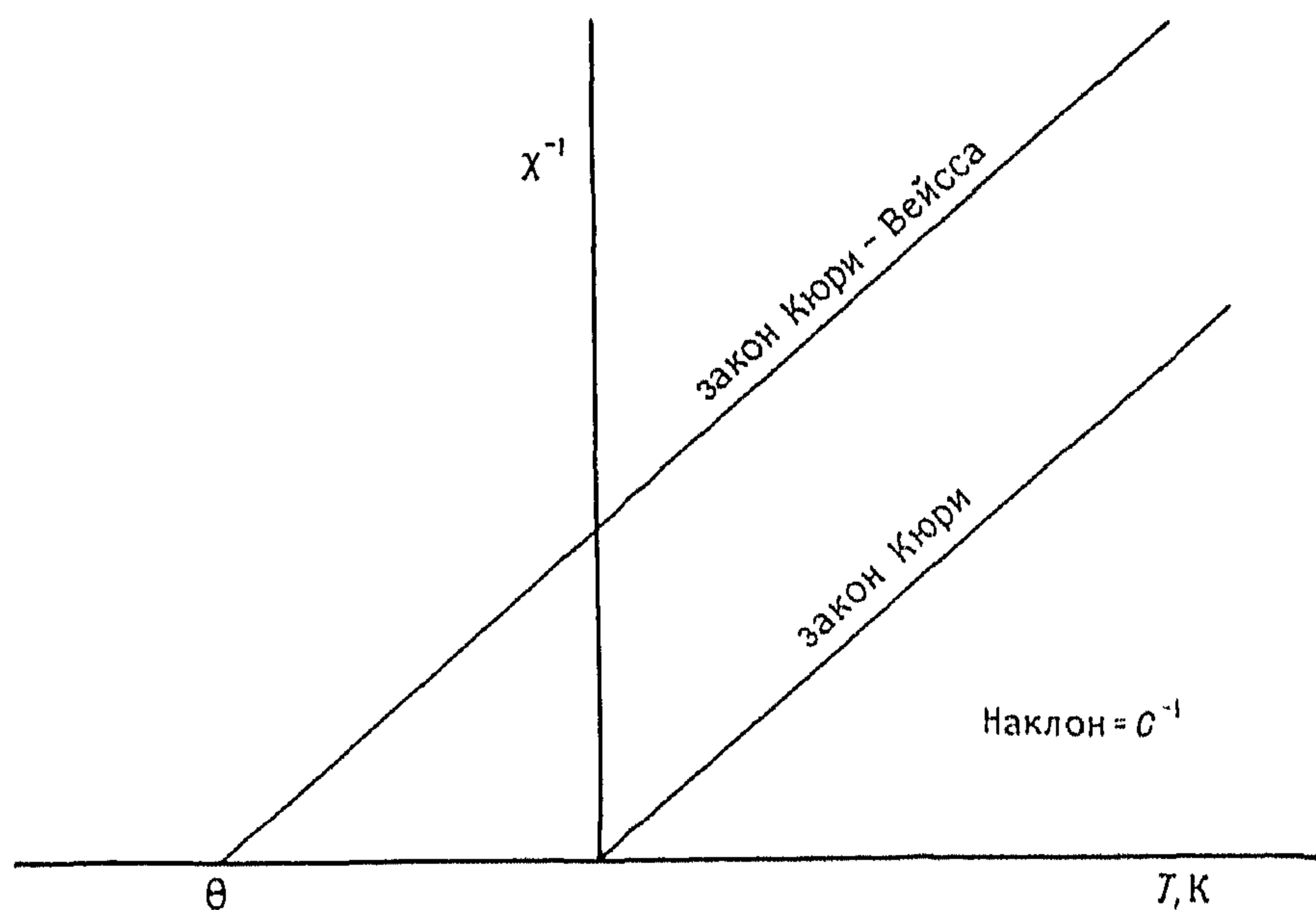


Рис. 16.2. Зависимость $\chi^{-1} = f(T)$, отвечающие законам Кюри и Кюри — Вейсса.

пературы (рис. 16.3, б). Выше некоторой температуры (называемой температурой Кюри T_c) материал теряет ферромагнитные свойства и превращается в парамагнетик, для которого справедлив закон Кюри — Вейсса. Магнитная восприимчивость антиферромагнетиков (рис. 16.3, в) возрастает с ростом температуры. Температура, при которой магнитная восприимчивость принимает максимальное значение, называется температурой Нееля T_N . Выше T_N материал превращается в парамагнетик.

Величины χ различных материалов и их зависимость от температуры можно объяснить следующим образом.

Положительные значения магнитной восприимчивости парамагнитных материалов χ объясняются тем, что в веществе имеются неспаренные электроны, причем существует тенденция к выстраиванию их спинов в направлении магнитного поля. В ферромагнитных материалах спины электронов выстроены параллельно из-за кооперативного взаимодействия спинов соседних ионов в кристаллической решетке. Большие величины χ

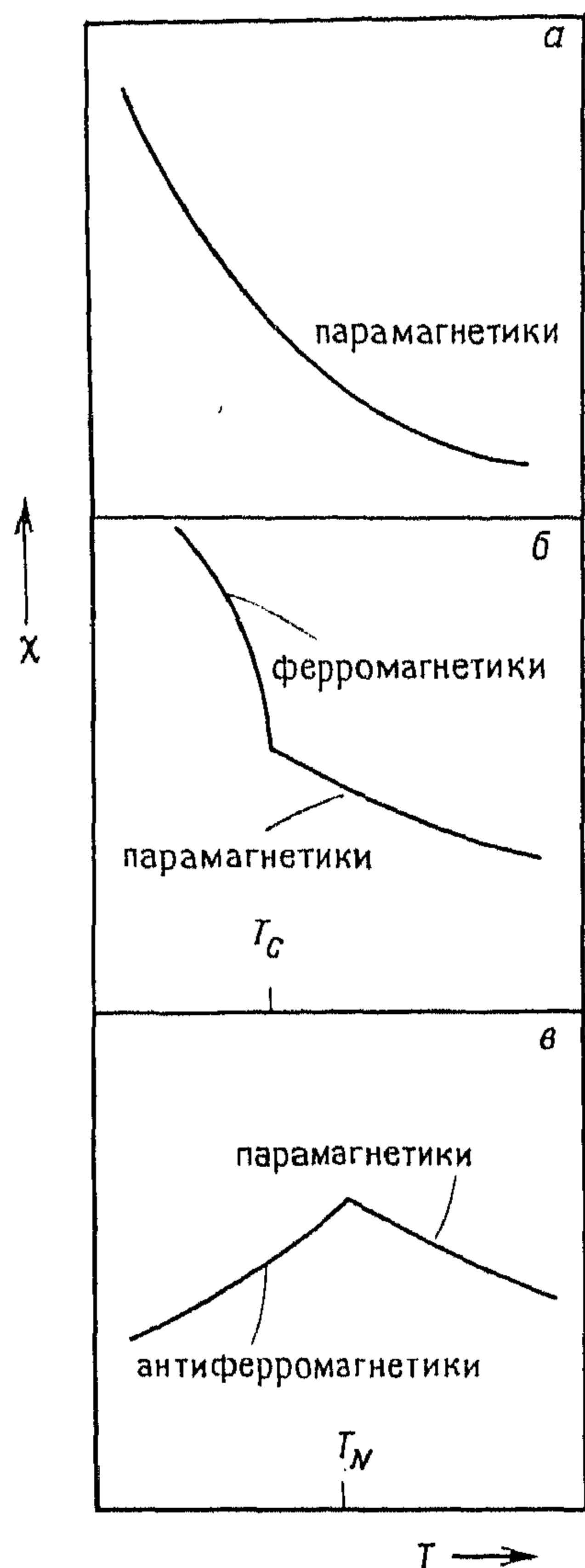


Рис. 16.3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости парамагнитных (а), ферромагнитных (б) и антиферромагнитных (в) веществ.

объясняются именно этим параллельным расположением многих спинов. Вообще говоря, не все спины в данном веществе параллельны, даже если вещество находится в сильном магнитном поле при низкой температуре. В антиферромагнитных материалах электронные спины выстраиваются антипараллельно и взаимно компенсируются. Поэтому для этих материалов можно ожидать небольших величин χ . Остаточное значение χ , видимо, связано с разупорядочением в расположении спинов.

В любых материалах рост температуры приводит к увеличению тепловой энергии ионов и электронов. Поэтому, естественно, существует тенденция к увеличению структурного разупорядочения с повышением температуры. В парамагнитных материалах тепловая энергия электронов и ионов способствует частичной компенсации упорядочения, возникающего под действием внешнего магнитного поля. Действительно, как только внешнее магнитное поле исчезает, ориентация электронных спинов становится беспорядочной. Следовательно, в парамагнитных материалах магнитная восприимчивость χ уменьшается с ростом температуры по закону Кюри или по закону Кюри — Вейсса.

В ферро- и антиферромагнитных материалах влияние температуры сводится к увеличению разупорядоченности в идеально упорядоченном параллельном или антипараллельном расположении спинов. В случае ферромагнитных материалов это ведет к быстрому понижению χ с ростом температуры. В антиферромагнетиках это приводит к уменьшению степени антипараллельного упорядочения, т. е. к увеличению числа «разупорядоченных» электронных спинов и, следовательно, к росту χ .

Часто магнитные свойства материалов удобно характеризовать с помощью магнитного момента μ , так как этот параметр

непосредственно связан с числом неспаренных электронов. Зависимость между χ и μ имеет следующий вид:

$$\chi = N\beta^2\mu^2/3kT \quad (16.7)$$

где N — число Авогадро, β — магнетон Бора, k — постоянная Больцмана. Подставляя вместо N , β и k их численные значения, получим

$$\mu = 2,83 \sqrt{\chi T} \quad (16.8)$$

Магнитную восприимчивость и магнитный момент веществ часто определяют экспериментально с помощью магнитных весов Гуи. Образец помещают между полюсами электромагнита и измеряют массу образца в зависимости от напряженности приложенного поля. В парамагнитных веществах неспаренные электроны притягиваются магнитным полем, что регистрируется по возрастанию массы образца при отключении электромагнита. Коррекцию полученного значения магнитной восприимчивости ведут с учетом различных факторов, в частности диамагнетизма образца и держателя образца.

16.2.3. Расчет величины магнитного момента

Опишем подход, используемый обычно спектроскопистами и химиками при расчете величины магнитного момента ионов, которые имеют неспаренные электроны. Считается, что имеются две основные причины возникновения магнитного момента: спин электрона и орбитальное движение электронов. Наибольший вклад в суммарный магнитный момент вносит спин электрона. Грубо можно представить электрон как точечный отрицательный заряд, вращающийся вокруг своей оси. Величина спинового момента μ_s в такой модели составляет 1,73 магнетона Бора (μ_B), где

$$1\mu_B = eh/4\pi mc \quad (16.9)$$

где e — заряд электрона, h — постоянная Планка, m — масса электрона, c — скорость света. Для расчета спинового момента одного электрона используют формулу

$$\mu_s = g \sqrt{s(s+1)} \quad (16.10)$$

где $s = 1/2$ — спинное квантовое число, $g \approx 2,00$ — гиромагнитное отношение. Подставляя численные значения s и g , получаем для спинового магнитного момента электрона $\mu_s = 1,73 \mu_B$.

Для атомов или ионов, у которых число неспаренных электронов больше единицы, общий спиновой момент равен

$$\mu_S = g \sqrt{S(S+1)} \quad (16.11)$$

где S — сумма спиновых квантовых чисел отдельных неспарен-

ных электронов. Так, для высокоспинового иона Fe^{3+} , содержащего пять неспаренных электронов, $S = 5/2$, а $\mu_s = 5,92 \mu_B$. В табл. 16.2 приведены значения μ_s для ионов с разным числом неспаренных электронов.

В некоторых веществах движение электронов вокруг ядра приводит к возникновению *орбитального момента*, который вно-

Таблица 16.2. Экспериментальные и теоретические значения магнитных моментов ионов некоторых переходных металлов [1]

Ион	Число неспаренных электронов	μ_s (расч.)	μ_{s+L} (расч.)	μ (эксп.)
V^{4+}	1	1,73	3,00	$\sim 1,8$
V^{3+}	2	2,83	4,47	$\sim 2,8$
Cr^{3+}	3	3,87	5,20	$\sim 3,8$
Mn^{2+}	5 (высокоспиновое состояние)	5,92	5,92	$\sim 5,9$
Fe^{3+}	4 (высокоспиновое состояние)	5,92	5,92	$\sim 5,9$
Fe^{2+}	4 (высокоспиновое состояние)	4,90	5,48	5,1—5,5
Co^{2+}	3 (высокоспиновое состояние)	4,90	5,48	$\sim 5,4$
Co^{2+}	3 (высокоспиновое состояние)	3,87	5,20	4,1—5,2
Ni^{2+}	2	2,83	4,47	2,8—4,0
Cu^{2+}	1	1,73	3,00	1,7—2,2

сит вклад в полный магнитный момент. Для таких веществ полный магнитный момент равен

$$\mu_{s+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \quad (16.12)$$

где L — орбитальное квантовое число иона. Уравнения (16.10) — (16.12) применимы для описания магнитного момента изолированных атомов или ионов. К твердым веществам уравнение (16.12) неприменимо, так как орбитальный момент либо частично, либо полностью подавляется. Это происходит из-за того, что электрическое поле, создаваемое окружающими атомами или ионами, ограничивает орбитальное движение электронов.

Экспериментально определяемые значения магнитных моментов многих ионов приведены в табл. 16.2 наряду со значениями, рассчитанными по уравнениям (16.11) и (16.12). В большинстве случаев экспериментально найденные значения магнитных моментов примерно равны или несколько больше величин, рассчитанных исходя из существования лишь спинового момента.

Описанные в общих чертах методы расчета магнитных моментов основываются на квантовомеханическом подходе. Детальное рассмотрение этих методов весьма затруднительно из-за

сложности математического аппарата. Согласование теории и эксперимента в общем не слишком хорошее (табл. 16.2). Часто специалисты, занимающиеся изучением свойств и применением ферро- и антиферромагнитных материалов, используют другой, гораздо более простой метод расчета величины магнитных моментов. В рамках этого метода принимается, что магнитный момент одного неспаренного электрона составляет $1\mu_B$. В таком случае магнитный момент иона, имеющего n неспаренных электронов, равен $n\mu_B$. Например оба высокоспиновых иона Mn^{2+} и Fe^{3+} имеют магнитный момент $5\mu_B$. Более точное соотношение для расчета магнитных моментов имеет вид

$$\mu = gS \quad (16.13)$$

где $g \approx 2,00$, а $S = n/2$ — спиновое состояние иона. Значения магнитных моментов μ_s , рассчитанные этим методом, несколько ниже истинных $\mu_{\text{эксп}}$ (табл. 16.2); тем не менее метод полезен для расчета μ . Чтобы уравнение (16.13) хорошо описывало экспериментальные данные, варьируют g , рассматривая его в качестве «подгоночного» параметра. Уравнение (16.13) учитывает лишь спиновый магнитный момент. Если принять, что g может быть больше двух, то это отвечает введению поправки на наличие орбитального момента. Например, для Ni^{2+} принимают, что $g = 2,2 \div 2,3$. При обсуждении магнитных свойств ферритов (разд. 16.3) для оценки величины μ используется уравнение (16.13) в связи с его простотой.

16.2.4. Механизм ферро- и антиферромагнитного упорядочения, обменное взаимодействие

В парамагнитных веществах магнитные моменты отдельных ионов, содержащих неспаренные электроны, ориентированы случайным образом. Их упорядочение происходит лишь под действием внешнего магнитного поля. Энергия взаимодействия между диполем и магнитным полем может быть легко рассчитана. Детали этого расчета в настоящем разделе не приводятся, но в целом можно сказать, что величина этой энергии больше тепловой энергии ионов или диполей, равной kT .

В ферро- и антиферромагнитных веществах упорядочение ориентации магнитных диполей происходит самопроизвольно. Поэтому такое упорядочение должно характеризоваться некоторой положительной энергией взаимодействия соседних спинов, которые упорядочиваются либо параллельно, либо антипараллельно. Спаривание спинов или их кооперативное взаимодействие имеет квантовомеханическую природу. Качественно легко представить себе происходящее явление, хотя окончательной и

ясной картины ферромагнетизма, например для железа или кобальта, до сих пор нет.

Взаимодействие спинов, приводящее к антиферромагнетизму, называется обменным взаимодействием. Этот процесс для оксида никеля схематически представлен на рис. 16.4. Ион Ni^{2+} имеет восемь d -электронов. Если ион Ni^{2+} находится в октаэдрическом окружении ионов кислорода, то два из этих электронов распределяются по одному на e_g -орбиталях (d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -орбитали). Такие орбитали ориентированы параллельно осям элементарной ячейки, и поэтому они ориентированы в направлении соседних ионов кислорода. Неспаренные электроны на e_g -орбиталях ионов Ni^{2+} могут взаимодействовать с p -орбиталями

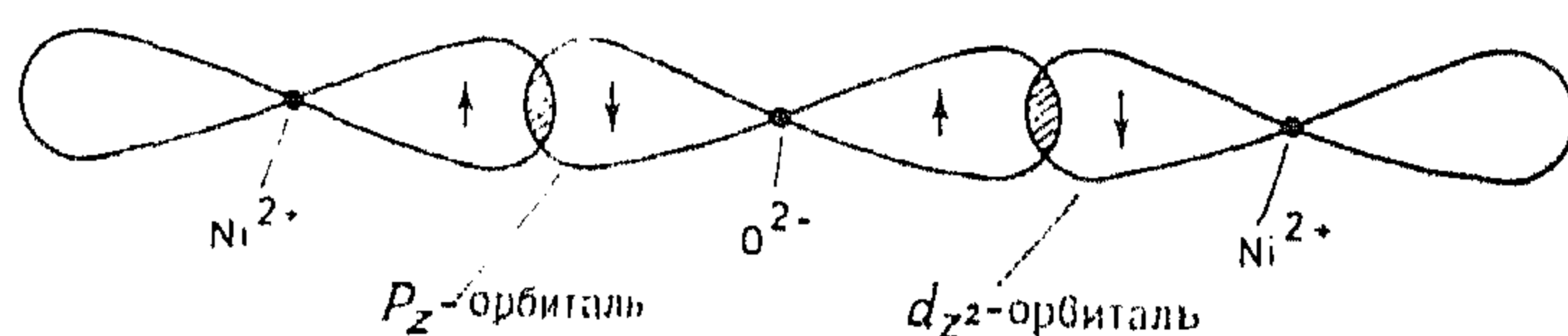


Рис. 16.4. Взаимодействие спинов d -электронов ионов Ni^{2+} через p -орбитали ионов кислорода, приводящее к возникновению антиферромагнетизма.

ионов O^{2-} . В результате такого взаимодействия возникает некоторое возбужденное состояние, в котором осуществляется перенос электрона с e_g -орбитали иона Ni^{2+} на p -орбиталь кислородного иона. На каждой p -орбитали иона O^{2-} имеются два электрона, которые спарены антипараллельно. Следовательно, в случае, если ионы Ni^{2+} и O^{2-} находятся настолько близко друг к другу, что возможно взаимодействие их электронов, то во всем кристалле образуется цепь взаимодействующих электронов (рис. 16.4). В результате спины всех соседних ионов Ni^{2+} , разделенных ионами O^{2-} , ориентируются антипараллельно.

16.2.5. Некоторые другие понятия

Ферромагнитные материалы имеют доменную структуру, аналогичную доменной структуре сегнетоэлектриков (гл. 15). Внутри каждого домена все спины ориентированы параллельно. Однако, несмотря на то что в материале в целом имеется полное магнитное насыщение, различные домены имеют разную ориентацию спинов.

Под действием внешнего магнитного поля в ферромагнитных веществах возникают явления, аналогичные тем, которые возникают в сегнетоэлектриках при действии внешнего электрического поля (разд. 15.4). На кривой зависимости намагниченности M или магнитной индукции B от напряженности магнитного поля H наблюдается гистерезис. Аналогичный гистерезис

имеется и на зависимостях поляризации от напряженности поля в сегнетоэлектрических материалах (рис. 15.12). При достаточно больших значениях напряженности магнитного поля достигается намагниченность насыщения, когда спины всех доменов ориентированы параллельно друг к другу. При намагничивании и размагничивании веществ в магнитных полях противоположного направления происходит диссипация энергии, обычно в виде рассеянного тепла. Величина магнитной энергии, потерянной в течение полного цикла (намагничивание — размагничивание), пропорциональна площади петли гистерезиса. Эта энергия носит название *магнитные потери на гистерезис*. Для некоторых областей применения ферромагнитных материалов необходимо, чтобы магнитные потери на гистерезис были минимальными. Это значит, что площадь, охватываемая петлей гистерезиса, должна быть как можно меньше.

Материалы с низкой *коэрцитивной силой* H_c называют магнитно-мягкими материалами. Коэрцитивная сила — это напряженность обратного магнитного поля, которое необходимо приложить, чтобы достичь полной размагниченности материала. Магнитно-мягкие материалы характеризуются низкой магнитной проницаемостью, и, следовательно, их петля гистерезиса должна быть «узкой в талии» и небольшой площади. Магнитно-жесткие материалы характеризуются высокой коэрцитивной силой и большой *остаточной намагниченностью* M_r . Последняя величина отвечает намагниченности, которая остается после того, как напряженность внешнего магнитного поля становится равной нулю (рис. 15.12). Магнитно-жесткие материалы трудно полностью размагнитить, поэтому их часто используют в качестве постоянных магнитов.

В кристаллах ферромагнитных материалов результирующий магнитный момент располагается вдоль некоторых преимущественных направлений. У железа, например, такие направления параллельны осям элементарной ячейки кубической решетки. Их называют осями легкого намагничивания (рис. 16.5, а). Энергией *магнитной кристаллографической анизотропии* называют энергию, необходимую для поворота направления результирующего магнитного момента в сторону от оси легкого намагничивания.

Дополнительным источником потерь энергии при изменении напряженности внешнего магнитного поля являются электрические токи, так называемые *вихревые токи*, которые индуцируются в материале. Переменное магнитное поле индуцирует переменное электрическое поле, в котором потери, связанные с вихревыми токами, равны I^2R или V^2/R . Поэтому в материалах с высоким сопротивлением вихревые токи малы. Одно из преимуществ большинства магнитных оксидов по сравнению с ме-

таллами заключается в их заметно большем электрическом сопротивлении.

Многие магнитные материалы обладают *магнитострикцией*, т. е. способностью к изменению формы при намагничивании. Например, никель и кобальт сжимаются в направлении намагничивания и растягиваются в перпендикулярном направлении. В слабых магнитных полях железо ведет себя противоположным образом. В сильных магнитных полях форма железа меняется, так же как у никеля и кобальта. Происходящие изменения размеров невелики. Коэффициент магнитострикции λ_s , определяемый как $\lambda_s = \Delta l / l_0$, возрастает с ростом напряженности поля от 1 до $60 \cdot 10^{-5}$ при намагниченности насыщения. Поэтому весь эффект изменения размеров образца под действием магнитного поля сравним по величине с эффектом изменения формы при нагревании на несколько градусов.

16.3. Примеры магнитных материалов, их структуры и свойства

16.3.1. Металлы и сплавы

Пять переходных металлов Cr, Mn, Fe, Co, Ni и большинство лантаноидов проявляют ферро- и антиферромагнитные свойства. Для очень многих сплавов и интерметаллических соединений также характерен тот или иной тип магнитного упорядочения.

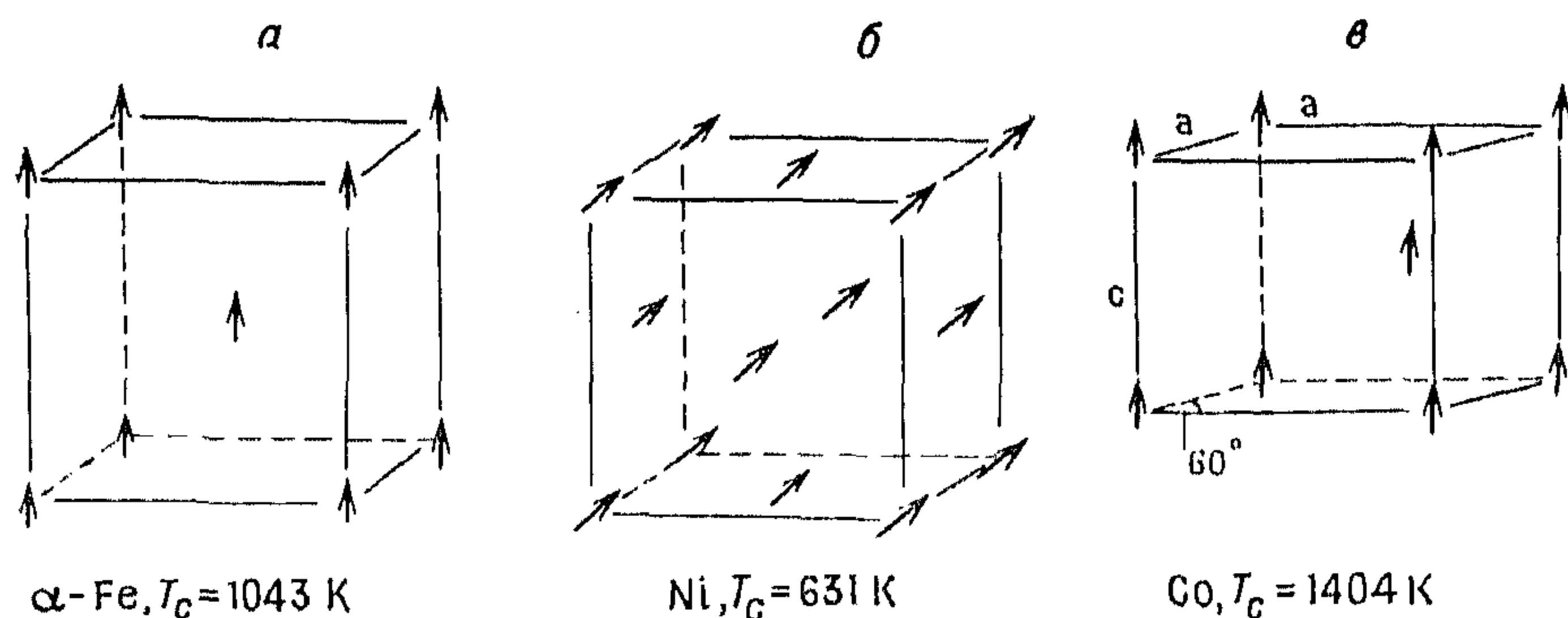


Рис. 16.5. Ферромагнитное упорядочение в объемноцентрированной структуре α -Fe, гранецентрированной структуре Ni и гексагональной плотноупакованной структуре Co.

Как видно из рис. 16.5, железо, кобальт и никель ферромагнитны. В объемноцентрированной кубической структуре α -Fe спины ориентированы в направлении $[100]$, параллельно ребру элементарной ячейки. В гранецентрированной структуре никеля ориентация спинов соответствует направлению $[111]$, т. е. параллельно объемной диагонали куба. Кобальт имеет гексагональ-

ную плотнейшую упаковку, и спины электронов ориентированы параллельно оси с элементарной ячейки. Эти примеры наглядно демонстрируют, что существование ферромагнетизма не связано с каким-либо особым типом кристаллической структуры!

Хром и марганец при низких температурах — антиферромагнетики. Температуры Нееля T_N для Mn и Cr равны 95 и 313 К. Кристаллическая решетка марганца весьма сложна, хром же имеет объемноцентрированную кубическую решетку, аналогичную α -Fe. В решетке хрома спины ориентированы антипараллельно одной из осей кубической элементарной ячейки.

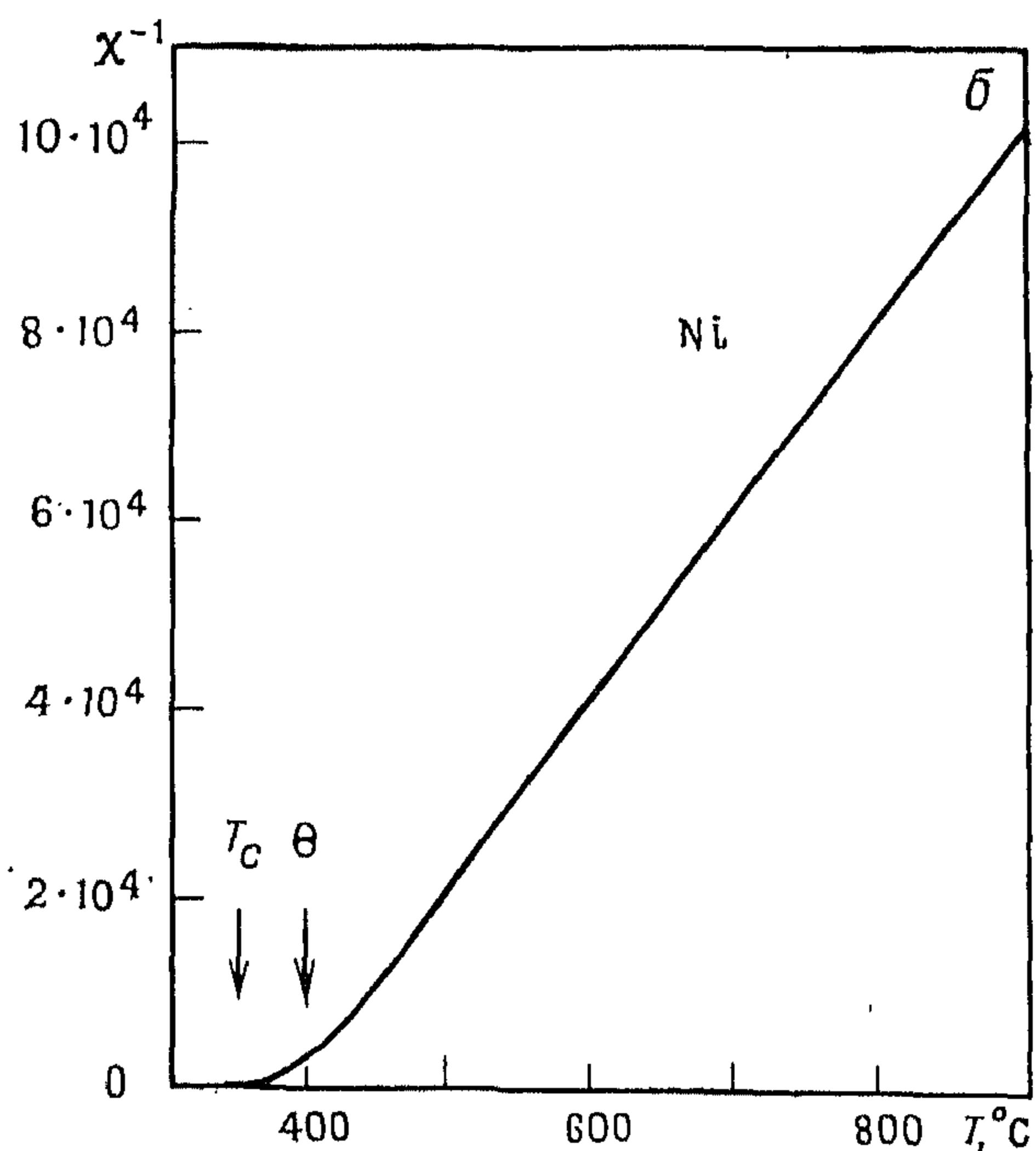
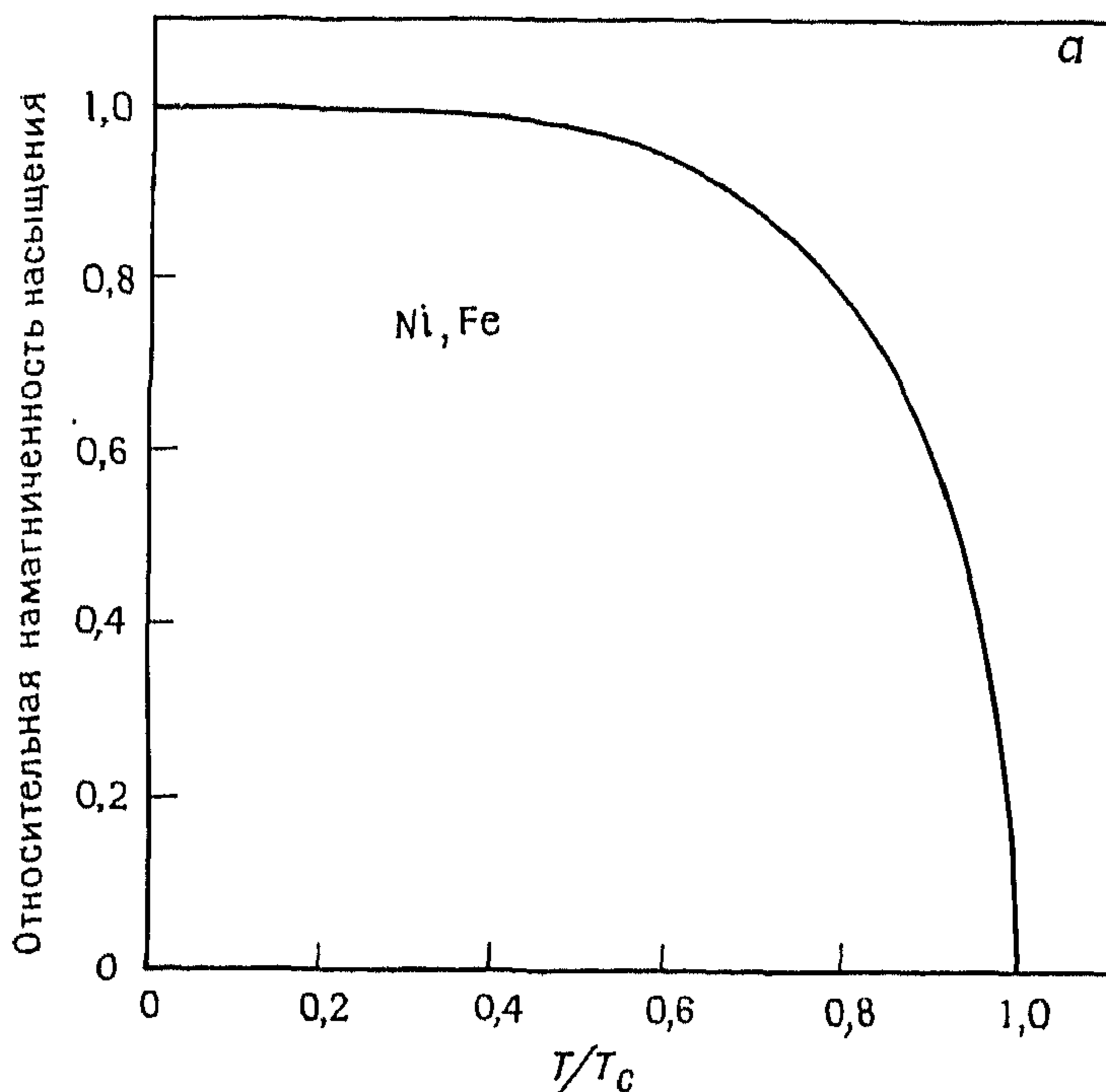
Некоторые характеристики ферромагнитных материалов приведены на рис. 16.6. На рис. 16.6, а приведена температурная зависимость величины магнитной восприимчивости или магнитного момента. Обозначение осей, правда, не соответствует этим физическим величинам. По вертикальной оси отложена намагниченность насыщения железа, отнесенная к ее максимально возможной величине (при 0 К). По горизонтальной оси отложена так называемая «приведенная температура», т. е. отношение реальной температуры к температуре Кюри. Поэтому в точке Кюри приведенная температура равна единице ($T/T_c = 1$). Использование приведенных координат позволяет сравнивать материалы с различными температурами Кюри и различными магнитными моментами. Из рис. 16.6, а видно, что по магнитным свойствам железо и никель очень сходны между собой: с повышением температуры от 0 К при малых T/T_c намагниченность насыщения металлов остается постоянной и начинает быстро падать при приближении к температуре T_c .

Выше температуры Кюри железо, кобальт и никель становятся парамагнетиками. При температурах существенно выше T_c выполняется закон Кюри—Вейсса, вблизи точки Кюри наблюдается отклонение от прямолинейности (рис. 16.5, б). Это отклонение связано с существованием ближнего упорядочения спинов. Дальний порядок, существовавший в ферромагнитном состоянии (ниже T_c), исчезает, а ближний порядок сохраняется и несколько выше T_c . Поэтому температура θ (константа Вейсса) несколько отличается от T_c . Приведенные на рис. 16.6, б данные относятся к никелю, однако аналогичные результаты были получены также для железа и кобальта.

Переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние при температуре T_c описывается такими же параметрами, как и любой фазовый переход второго рода или λ -образный фазовый переход (гл. 12). Это классический пример перехода типа порядок — беспорядок. Абсолютно упорядоченное состояние может существовать лишь при абсолютном нуле. При любой реальной температуре идет процесс разупорядочения, причем с ростом температуры разупорядочение быстро усиливается. Зависимость

теплоемкости от температуры проходит через максимум при температуре T_c (рис. 16.6, в).

Здесь следует обратить внимание на до сих пор нерешенную проблему теории ферромагнетизма. Почему ферромагнитные вещества сгруппированы так плотно в периодической системе элементов, а главное, сколько неспаренных электронов атома могут вносить вклад в магнитные характеристики ферромагнети-



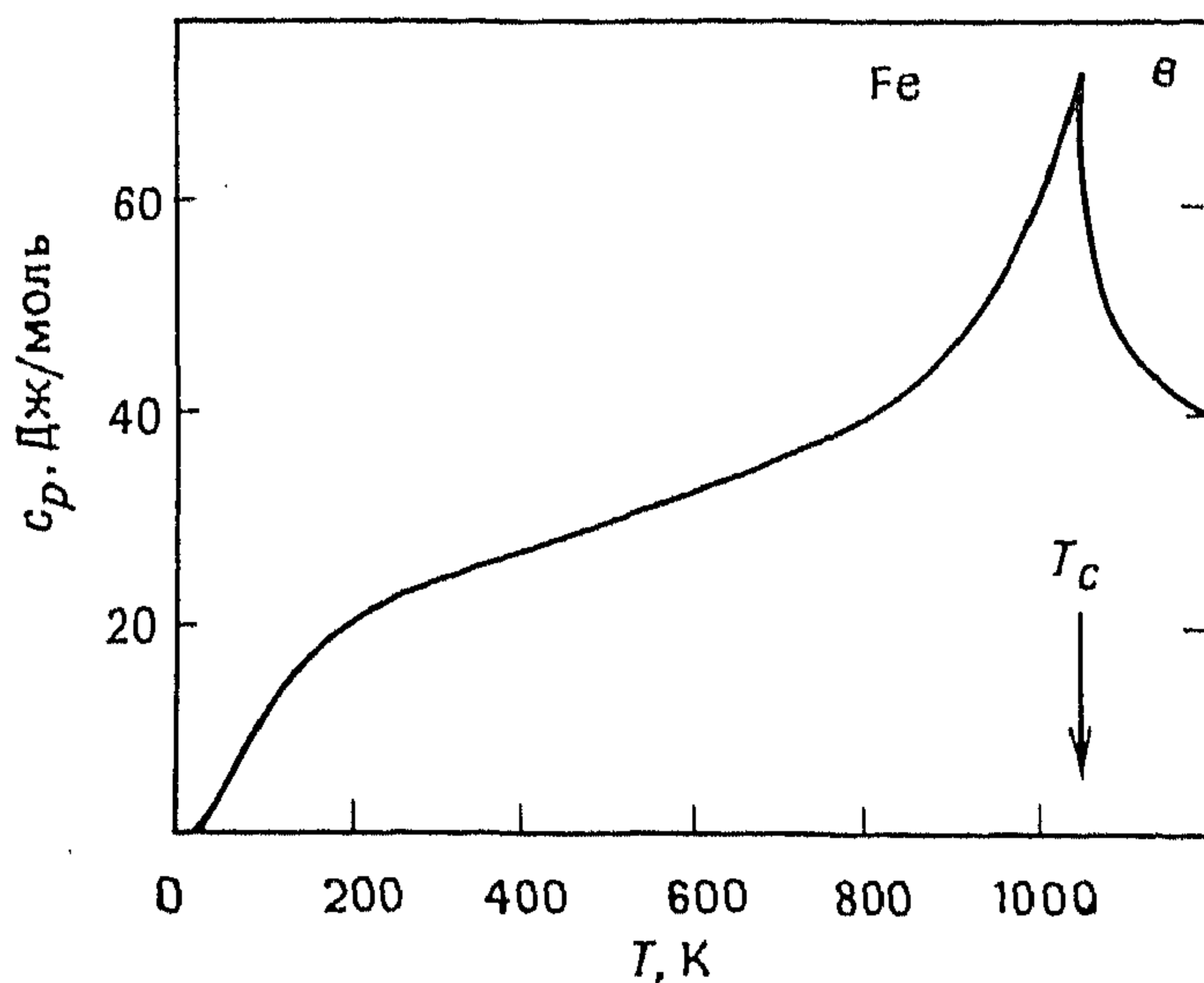


Рис. 16.6. Некоторые свойства ферромагнитных материалов, *а* — зависимость намагниченности насыщения, отнесенной к намагниченности насыщения при абсолютном нуле, от приведенной температуры; *б* — зависимость обратной величины магнитной восприимчивости от температуры (закон Кюри — Вейсса). Показано отклонение от прямолинейной зависимости вблизи T_c ; *в* — теплоемкость железа как функция температуры [14].

ков? Фактический материал приведен ниже. А какова ваша точка зрения на эту проблему?

Для трех ферромагнитных элементов первого ряда переходных металлов электронная конфигурация приведена в табл. 16.3. Из таблицы видно, что у изолированных атомов всех этих элементов в основном состоянии 4s-уровни полностью укомплекто-

Таблица 16.3. Электронное строение железа, кобальта, никеля

Металл	Электронная конфигурация изолированного иона	Ферромагнитное состояние	
		число неспаренных спинов	конфигурация
Fe	d^6s^2	2, 2	$d^7, 4s^0, 6$
Co	d^7s^2	1, 7	
Ni	d^8s^2	0, 6	

ваны. В то же время в ферромагнитном состоянии 4s-зона не заполнена, так как некоторые из s-электронов переходят в 3d-зону. Доказательства такого распределения электронов основываются на расчетах зонной структуры и величинах намагниченности насыщения, которые пропорциональны числу неспаренных электронов. Так, суммарный магнитный момент атома железа

составляет $2,2\mu_B$, следовательно, на 1 атом железа в среднем приходится 2,2 неспаренного d -электрона. Это значит, что из 7,4 d -электрона 4,8 имеют один спин, а 2,6 — другой. В таком подходе нет ничего необычного; химики привыкли к тому, что электроны могут переходить с $4s$ -уровня на $3d$ -уровень и обратно в зависимости от обстоятельств. В данном случае намного больше интересен вопрос, какое максимальное число неспаренных электронов может вносить свой вклад в ферромагнитные свойства $3d$ -элементов или их сплавов. Как показали расчеты, по-видимому, максимально на один атом может приходиться в среднем 2,4 электрона. Однако в настоящее время не существует сколько-нибудь удовлетворительного объяснения именно этой величины. У $3d$ -элементов эффективное число неспаренных электронов меняется с изменением общего числа электронов. Максимальное значение 2,4 электрона на 1 атом было экспериментально найдено у сплава состава $Fe_{0,8}Co_{0,2}$. С увеличением общего количества электронов число неспаренных спинов постепенно уменьшается. У кобальта и никеля оно меньше, чем 2,4, а в сплаве $Ni_{0,4}Cu_{0,6}$ равно нулю. Чистая медь парамагнитна. В другую сторону от сплава $Fe_{0,8}Co_{0,2}$ (в ряду железо $\rightarrow$ марганец $\rightarrow$ хром) число неспаренных электронов также систематически понижается. Марганец и хром становятся антиферромагнетиками при низких температурах.

По всей видимости, необходимо учитывать такие факторы, как степень перекрывания d -орбиталей и ширина d -зоны, которые непосредственно связаны с межатомными расстояниями в металлах, возрастающих с увеличением атомного номера $3d$ -элемента. При небольших межатомных расстояниях перекрывание d -орбиталей очень велико и силы квантовомеханического взаимодействия приводят к возникновению антипараллельно ориентированных спинов. Именно это имеет место у хрома и марганца. При увеличении межатомных расстояний перекрывание по-прежнему достаточно велико, однако магнитное взаимодействие спинов приводит к их параллельной ориентации. Это происходит в ферромагнетиках — железе, кобальте и никеле. При еще больших межатомных расстояниях магнитное взаимодействие ослабевает, что приводит к появлению парамагнетизма у меди.

Лантаноиды также имеют упорядоченную магнитную структуру, которая связана с наличием неспаренных $4f$ -электронов. Исключение составляют те элементы, у которых $4f$ -оболочка пуста ($La 4f^0$) или заполнена ($Yb 4f^{14}$, $Lu 4f^{14}$). При температурах ниже комнатной большинство лантаноидов антиферромагнитны. Некоторые лантаноиды, в основном в конце этого семейства, в зависимости от температуры могут быть как ферро-, так и антиферромагнетиками. Для них характерна следующая по-

следовательность превращений при понижении температуры:

парамагнетик $\longrightarrow$ антиферромагнетик $\longrightarrow$ ферромагнетик

Соответствующие температуры Нееля и Кюри приведены в табл. 16.4, только гадолиний при любых условиях не может быть антиферромагнетиком.

Некоторые антиферромагнитные лантаноиды проявляют так называемый *метамагнетизм*. Это явление заключается в том, что

Таблица 16.4. Температуры Нееля (антиферромагнитное превращение) и Кюри (ферромагнитное превращение) лантаноидов [11]

Элемент	Температура Нееля T_N , К	Температура Кюри T_C , К
Ce	12,5	
Pr	25	
Nd	19	
Sm	14,8	
Eu	90	
Gd	—	293
Tb	229	222
Dy	179	85
Ho	131	20
Er	84	20
Tm	56	25

под действием магнитного поля достаточно высокой напряженности такие вещества переходят в ферромагнитное состояние. Например, ниже 85 К диспрозий ферромагнитен, а при более высоких температурах он превращается в антиферромагнитную фазу. Под действием внешнего магнитного поля ферромагнитное состояние может быть сохранено при температурах выше 85 К вплоть до точки Нееля (179 К).

16.3.2. Оксиды переходных металлов

Для оксидов переходных металлов четвертого периода периодической системы характерны весьма заметные систематические изменения свойств с изменением порядкового номера и числа d -электронов. Об изменении электропроводности оксидов двухвалентных металлов MO уже упоминалось в гл. 14. Там отмечалось, что оксид TiO обладает металлической проводимостью, а оксид NiO является диэлектриком. В ряду этих оксидов на-

блюдается систематическое изменение и магнитных свойств симбатно с изменением электрических свойств. Оксиды первых трех элементов этой группы (TiO , VO и CrO) диамагнитны. В них d -электроны не локализованы на отдельных ионах M^{2+} , а делокализованы по всей решетке. Они находятся в частично заполненной t_{2g} -зоне. По-видимому, магнитные моменты делокализованных электронов не взаимодействуют друг с другом. Следовательно, эти вещества диамагнитны и обладают высокой электропроводностью. Оксиды следующих элементов (MnO , FeO , CoO и NiO) при высоких температурах парамагнитны, а при низких характеризуются упорядоченной магнитной структурой, в которой d -электроны локализованы на отдельных ионах M^{2+} . Именно локализация неспаренных электронов является причиной как упомянутых магнитных свойств, так и отсутствия электрической проводимости.

Оксиды MnO , FeO , CoO , NiO при низкой температуре антиферромагнитны, а с ростом температуры переходят в парамагнитное состояние. Температуры Нееля T_N этих оксидов таковы: MnO — 153°C , FeO — 75°C , CoO — 2°C , NiO — 250°C . Кристаллические структуры всех оксидов как в антиферромагнитном, так и в парамагнитном состоянии похожи друг на друга. При высоких температурах они имеют структуру типа NaCl (рис. 5.9). Эту структуру можно представить и описать различными способами. Здесь удобнее рассмотреть кристаллическую структуру вдоль любого из четырех направлений $[111]$, параллельных объемным диагоналям гранцентрированной кубической элементарной ячейки. Например, кристаллическая структура NiO состоит из последовательных слоев ионов Ni^{2+} и O^{2-} .

Ниже 250°C кристаллическая структура NiO претерпевает ромбоэдрическое искажение: вдоль оси третьего порядка, параллельной направлению $[111]$, происходит слабое сжатие решетки. Аналогичное сжатие имеет место и в структуре MnO . В структуре FeO , наоборот, вдоль этой оси происходит растяжение. Симметрия структуры понижается, так как все оси четвертого порядка и три из числа осей третьего порядка перестают быть элементами симметрии. Остается лишь один элемент симметрии — ось третьего порядка. Степень искажения кубической решетки невелика и на порошкограммах (например, монооксида никеля) едва заметна.

Причина ромбоэдрического искажения кристаллической решетки NiO связана с антиферромагнитным упорядочением ионов Ni^{2+} . В пределах одного катионного слоя слои всех ионов Ni^{2+} ориентированы параллельно друг другу, но антипараллельно спинам ионов Ni^{2+} соседних слоев (рис. 16.7). Магнитные сверхструктуры, подобные описанной, лучше всего исследовать методом нейтрографии (разд. 3.2.1.5). При этом нейтронное рас-

сеяние будет происходить как на ядрах атомов, так и на неспаренных электронах. Первый тип рассеяния дает дифракционную картину, подобную картине рассеяния рентгеновских лучей. Интенсивности рефлексов на нейтронограммах и рентгенограммах могут несколько отличаться. Антиферромагнитная структура (второй тип рассеяния) проявляется в виде дополнительных линий на нейтронограммах порошкообразных веществ. Существуют по меньшей мере две причины появления этих линий: 1) ко-

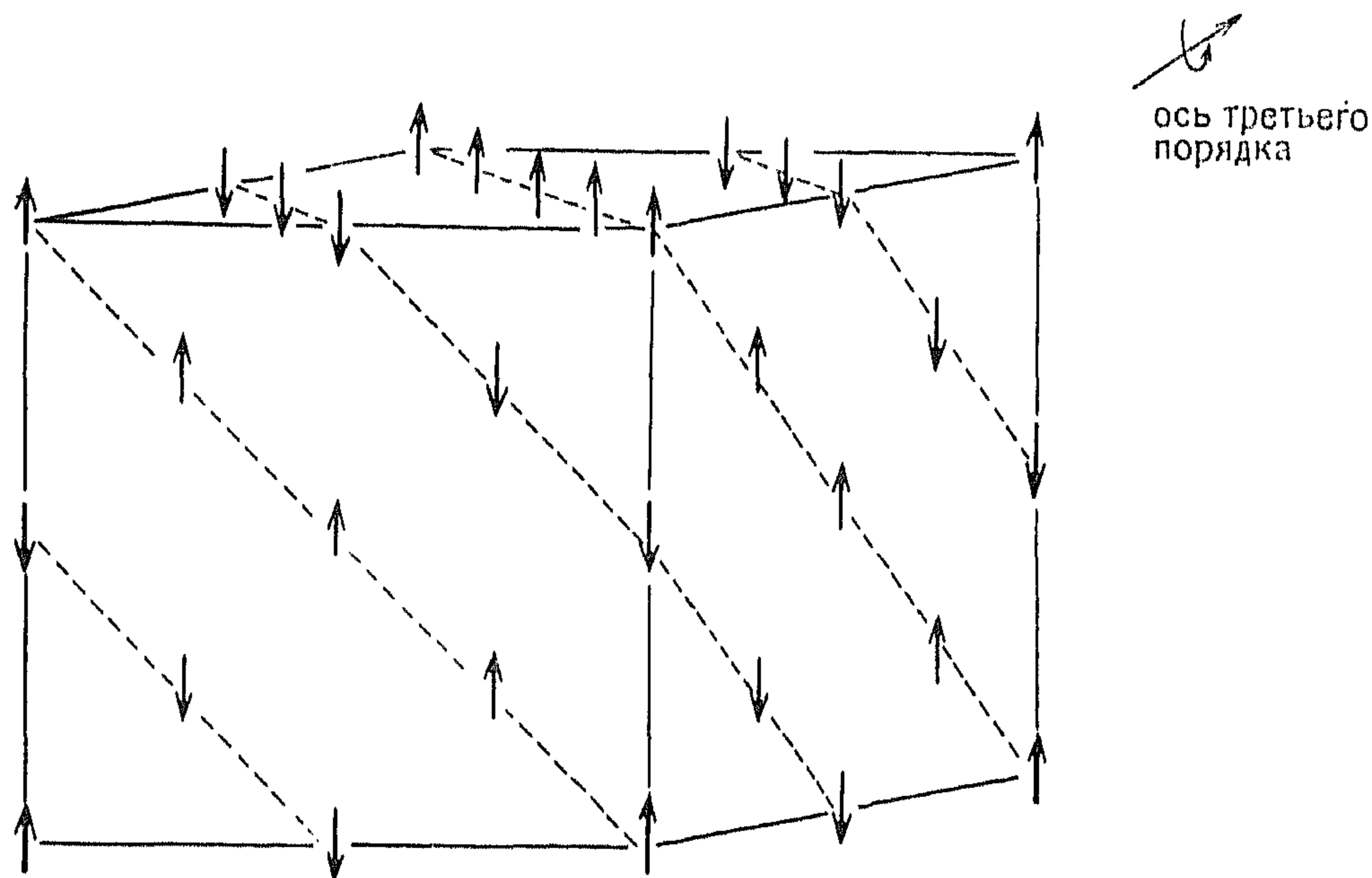


Рис. 16.7. Антиферромагнитная структура MnO , FeO , NiO . Изображена псевдокубическая элементарная ячейка. Параметр a (суперъячейки) $= 2a$ (субъячейки). Позиции понов кислорода не обозначены.

оперативное взаимодействие неспаренных электронов может привести к появлению сверхструктуры; 2) нейтроны сильно рассеиваются на неспаренных электронах, в то время как рентгеновские лучи не рассеиваются.

На рис. 16.8 приведены нейтронограммы MnO , снятые выше и ниже температуры Нееля, а также рентгенограмма порошкообразного образца MnO при комнатной температуре. Сопоставление двух дифракционных картин, полученных выше T_N (рис. 16.8, б и в) показывает, что положение линий аналогично, но они резко отличаются по интенсивности. Структура типа NaCl такова, что индексы рефлексов h, k, l должны быть либо только четными, либо только нечетными. Следовательно, первые четыре линии на обеих дифрактограммах имеют индексы 111, 200, 220, 311, но на нейтронограмме линии 220 и 200 отличаются малой интенсивностью (рис. 16.8, б). Последнее объясняется тем, что рассеяние нейтронов на ионах Mn^{2+} и O^{2-} противо-

ложно по знаку и слабо отличается по величине. Совершенно другая картина наблюдается при дифракции рентгеновских лучей. Фактор рассеяния всех элементов имеет один и тот же знак, и рефлексы 200 и 220 имеют высокую интенсивность, так как рентгеновские лучи, рассеянные ионами Mn^{2+} и O^{2-} , распространяются синфазно.

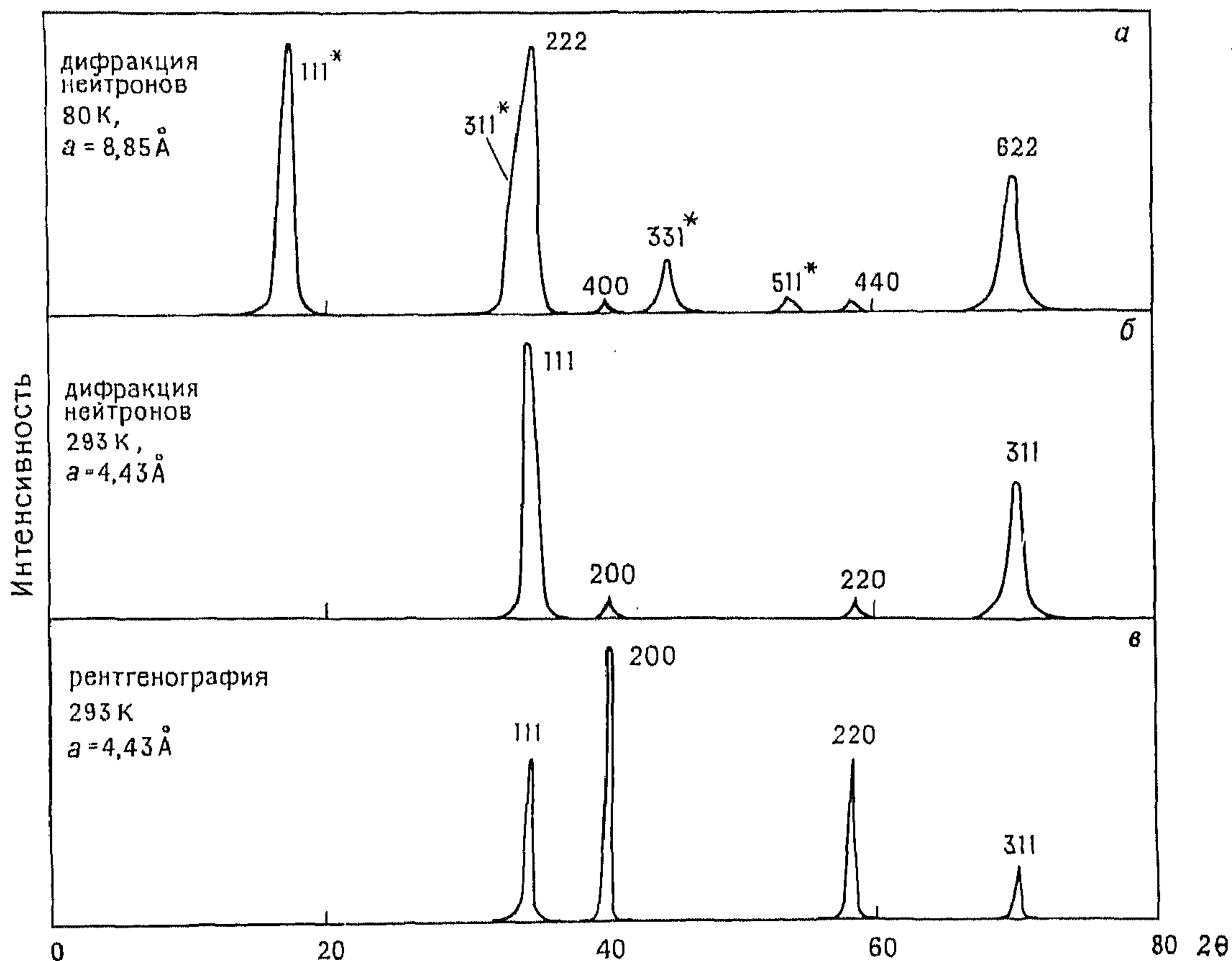


Рис. 16.8. Нейтронограммы и рентгенограмма порошкообразного MnO ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$). Для каждой линии указан индекс Миллера для кубической элементарной ячейки. Данные нейтронографического исследования взяты из работы [9]; рентгенограммы — из картотеки порошкограмм (карточка № 7 — 230).

Сравнение рис. 16.8, а и б показывает, что ниже T_N на дифрактограммах появляются дополнительные линии (отмечены звездочками). Эти дополнительные линии относятся к антиферромагнитной сверхструктуре. Хотя, как отмечалось выше, истинная симметрия антиферромагнитной фазы ромбоэдрическая, в первом приближении ее можно рассматривать как кубическую с удвоенными параметрами элементарной ячейки высокотемпературной парамагнитной фазы. При 80 K ($< T_N$) $a = 8,85 \text{ \AA}$, а при 293 K ($> T_N$) $a = 4,43 \text{ \AA}$ (рис. 16.7). Объемы элементарных ячеек относятся, следовательно, как $8 : 1$. Дополнительным ли-

ниям на нейтронограмме антиферромагнитной фазы можно приписать определенные индексы (рис. 16.8, а). Все значения h , k , l в этих индексах нечетные.

16.3.3. Шпинели

Некоторые важные в практическом отношении оксиды имеют структуру шпинели. Рассмотрим ее особенности на примере MgAl_2O_4 . Структура типа MgAl_2O_4 представляет собой кубическую плотноупакованную решетку ионов кислорода, в тетраэдрических и октаэдрических пустотах которой находятся соответственно ионы Mg^{2+} и Al^{3+} . В настоящее время известно более ста соединений со структурой шпинели*. Большинство из них — оксиды. Известны также сульфиды, селениды и теллуриды со структурой шпинели. Таковую же структуру имеют некоторые галогениды. В образовании структуры типа шпинели могут участвовать многие разнозарядные катионы. Ниже приведены примеры различных шпинелей и заряды образующих их катионов:

	MgAl_2O_4	Mg_2TiO_4	LiAlTiO_4	$\text{Li}_{0,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_4$	LiNiVO_4	Na_2WO_4
Заряд катиона	2, 3	2, 4	1, 3, 4	1, 3	1, 2, 5	1, 6

Подобные комбинации катионов разного заряда характерны и для сульфидов: ZnAl_2S_4 (2, 3) и Cu_2SnS_4 (2, 4). В галогенидных шпинелях заряд катионов может быть равен только 1 и 2, чтобы отношение числа катионов к числу анионов было равно 3:4, например как у Li_2NiF_4 .

В табл. 16.5 приведены кристаллографические параметры структуры шпинели. На рис. 16.9 изображена проекция элементарной ячейки MgAl_2O_4 . Последняя содержит восемь формульных единиц ($Z=8$) и отвечает формуле $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$. Ионы располагаются в позициях трех разных типов (табл. 16.5). Например, магний находится в позициях, кратность которых равна восьми (обозначены 8a). Для двух ионов магния в таблице приведены координаты: 0, 0, 0, и $1/4, 1/4, 1/4$. Позиции остальных шести ионов магния можно получить, имея в виду, что шпинель имеет кубическую гранецентрированную решетку. Таким образом, если имеется позиция с координатами x, y, z , то существуют три другие эквивалентные позиции с координатами: $x+1/2, y+1/2, z$; $x+1/2, y, z+1/2$; $x, y+1/2, z+1/2$. Таким образом, координаты остальных шести ионов Mg: $1/2, 1/2, 0$; $1/2, 0, 1/2$; $0, 1/2, 1/2$; $3/4, 3/4, 1/4$;

* Число их гораздо больше, если принять в расчет халькошпинели и галлошпинели. — Прим. ред.

Таблица 16.5. Кристаллографические параметры структуры шпинели
Пространственная группа $Fd\bar{3}m$, № 227, гранецентрированная
кубическая решетка

Атом	Тип позиции	Координаты атомов в $MgAl_2O_4$ (в долях периода решетки)
O	32e	$uuu; \bar{u}\bar{u}u; u\bar{u}\bar{u}; \bar{u}u\bar{u}; \frac{1}{4}-u, \frac{1}{4}-u,$ $\frac{1}{4}-u; \frac{1}{4}+u, \frac{1}{4}-u, \frac{1}{4}+u; \frac{1}{4}-u,$ $\frac{1}{4}+u, \frac{1}{4}+u; \frac{1}{4}+u, \frac{1}{4}+u, \frac{1}{4}-u$ +гранецентрическое преобразование
Al	16d	$\frac{5}{8}\frac{5}{8}\frac{5}{8}; \frac{5}{8}\frac{7}{8}\frac{7}{8}; \frac{7}{8}\frac{5}{8}\frac{7}{8}; \frac{7}{8}\frac{7}{8}\frac{5}{8}$ +гранецентрическое преобразование
Mg	8a	$0\ 0\ 0; \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ +гранецентрическое преобразование
Координационные числа		
Mg	8a	тетраэдр MgO_4
Al	16d	октаэдр AlO_6
O	32e	тетраэдр $OMgAl_3$

$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$. Аналогично можно определить координаты ионов Al^{3+} и O^{2-} (табл. 16.5).

На рис. 16.9 показано координационное окружение ионов Mg^{2+} и Al^{3+} . Ион Mg^{2+} находится внутри тетраэдра, а ион Al^{3+} — внутри октаэдра. Ионы кислорода образуют идеальную кубическую плотную упаковку, если параметр u (табл. 16.5) принимает значение $\frac{3}{8}$. Чтобы увидеть это, элементарную ячейку, изображенную на рис. 16.9, следует разделить на октанты (на проекции видны лишь квадранты), а начало координат сдвинуть вдоль объемной диагонали куба так, чтобы оно совпало с положением кислородного иона, а не с положением иона Al^{3+} (рис. 16.10).

Осложняющим фактором является то, что распределение катионов по позициям 8a и 16d может меняться. Необходимо различать два крайних случая такого распределения. В *нормальной*

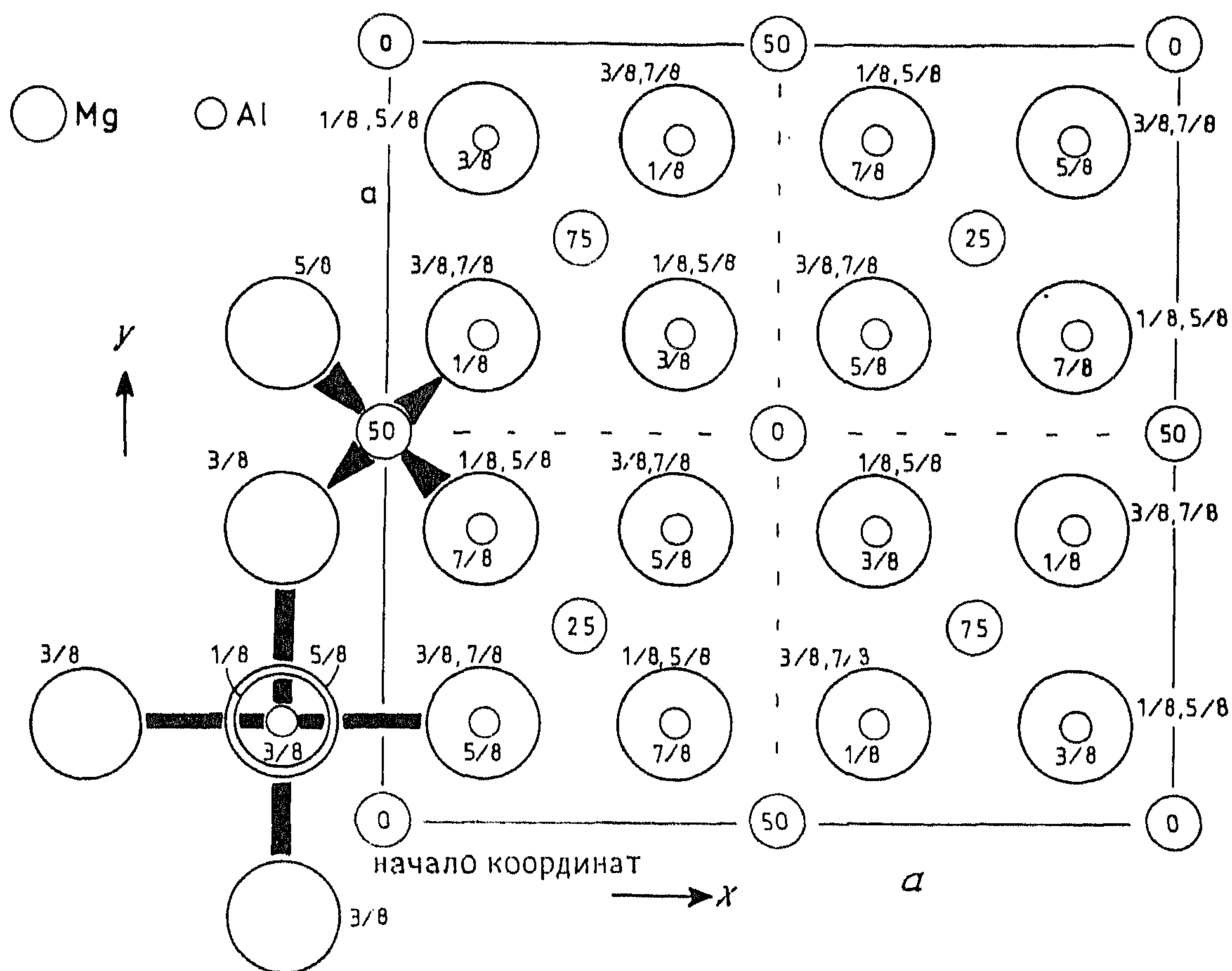


Рис. 16.9. Проекция структуры шпинели.

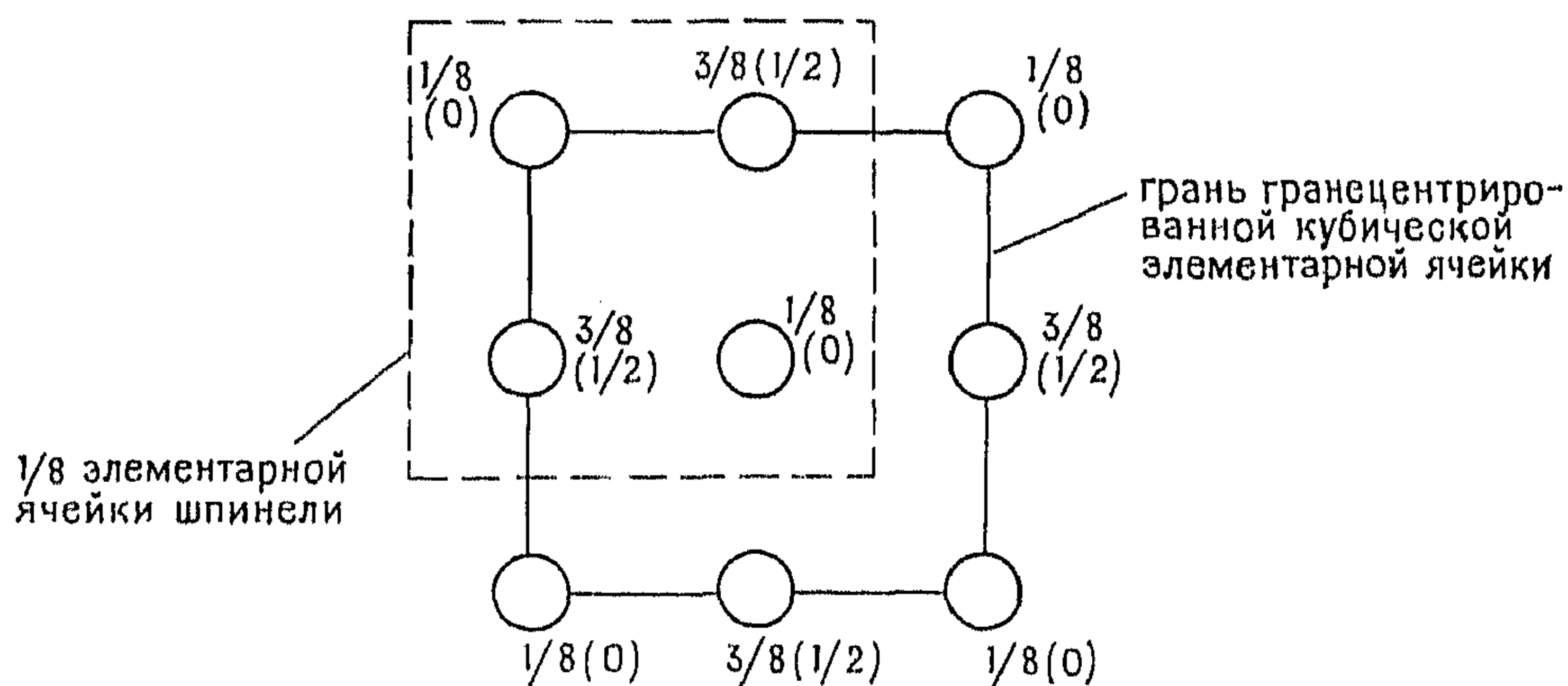


Рис. 16.10. Фрагмент структуры шпинели, демонстрирующий плотнейшую упаковку ионов кислорода.

шпинели катионы занимают позиции, которые определяются формулой AB_2O_4 , т. е. ионы А находятся в тетраэдрических позициях 8а, а ионы В — в октаэдрических позициях 16d. $MgAl_2O_4$ и $MgTi_2O_4$ — примеры нормальной шпинели.

В обращенной шпинели половина ионов В находится в тетраэдрических позициях 8а, а ионы А и оставшиеся ионы В зани-

Таблица 16.6. Кристаллографические параметры некоторых шпинелей

Соединение	Тип шпинели	$a, \text{\AA}$	u	Структура
MgAl ₂ O ₄	2,3	8,0800	0,387	Нормальная
CoAl ₂ O ₄	2,3	8,1068	0,39	»
CuCr ₂ S ₄	2,3	9,629	0,381	»
CuCr ₂ Se ₄	2,3	10,357	0,380	»
CuCr ₂ Te ₄	2,3	11,051	0,379	»
MgTi ₂ O ₄	2,3	8,474	—	»
Co ₂ GeO ₄	2,4	8,318	—	»
Fe ₂ GeO ₄	2,4	8,411	—	»
MgFe ₂ O ₄	2,3	8,389	0,382	Обращенная
NiFe ₂ O ₄	2,3	8,3532	0,381	»
MgIn ₂ O ₄	2,3	8,81	0,372	»
MgIn ₂ S ₄	2,3	10,708	0,384	»
Mg ₂ TiO ₄	2,4	8,44	0,39	»
Zn ₂ SnO ₄	2,4	8,70	0,390	»
Zn ₂ TiO ₄	2,4	8,467	0,380	»
LiAlTiO ₄	1,3,4	8,34	—	Li в 8a
LiMnTiO ₄	1,3,4	8,30	—	Li в 8a
LiZnSbO ₄	1,2,5	8,55	—	Li в 8a
LiCoSbO ₄	1,2,5	8,56	—	Li в 8a

мают позиции 16d. Обычно эти ионы распределены по позициям 16d статистически. Примеры обращенных шпинелей — MgFe₂O₄ и Mg₂TiO₄.

В табл. 16.6 приведено довольно много веществ, имеющих структуру нормальной и обращенной шпинели, а также параметры их элементарных ячеек и параметр u (если последний известен).

Чтобы различить нормальную и обращенную шпинель, формулы этих веществ записывают следующим образом:

нормальная шпинель

обращенная шпинель

$[A]_{\text{тетр}}[B_2]_{\text{окт}}O_4$

$[B]_{\text{тетр}}[A, B]_{\text{окт}}O_4$

Кроме крайних случаев (нормальная и обращенная шпинели) возможно промежуточное распределение катионов по позициям. Иногда распределение катионов меняется с температурой. Катионное распределение можно легко рассчитать с помощью

параметра γ (степень обращенности), который соответствует доли катионов А, находящихся в октаэдрических позициях:

нормальная шпинель	$[A]_{\text{тетр}}[B_2]_{\text{окт}}O_4$	$\gamma=0$
обращенная шпинель	$[B]_{\text{тетр}}[A, B]_{\text{окт}}O_4$	$\gamma=1$
смешанная шпинель	$[B_{0,67}A_{0,33}]_{\text{тетр}}[A_{0,67}B_{1,33}]_{\text{окт}}O_4$	$\gamma=0,67$

В ряде работ детально изучены распределение катионов по различным узлам шпинели и степень обращенности γ . На величину γ влияет ряд факторов. Так, степень предпочтения ионов к тому или иному типу позиций определяется размером ионов, степенью ковалентности связи, энергией стабилизации кристаллического поля. Более подробно, на конкретных примерах это рассмотрено в разд. 8.6.1. В каждой конкретной структуре величина γ определяется совместным действием всех перечисленных параметров.

Наиболее важные в практическом отношении соединения со структурой шпинели — это ферриты MFe_2O_4 , где М — двухзарядный ион (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+})*. Ферриты, как правило, являются частично или полностью обращенными шпинелями. Причина этого состоит, видимо, в том, что ион Fe^{3+} с пятью d -электронами, согласно теории кристаллического поля, не имеет предпочтения к октаэдрическим позициям. Следовательно, двухзарядные ионы большого размера занимают в основном октаэдрические позиции, а ионы Fe^{3+} распределяются по тетраэдрическим и октаэдрическим узлам.

Весьма интересна магнитная структура ферритов, которые могут быть либо ферримагнетиками, либо антиферромагнетиками. Это объясняется тем, что ионы, находящиеся в тетраэдрических узлах 8а, имеют магнитные спины, направленные антипараллельно спинам ионов, занимающих октаэдрические 16d-узлы. Магнитная структура шпинели представлена на рис. 16.11. Здесь изображены четыре октанта элементарной ячейки; начало координат, как и на рис. 16.9, совпадает с положением иона, находящегося в узле 8а. Кислородные ионы, находящиеся в позициях $1/8$, $1/8$, $3/8$, не изображены на рисунке. Ориентация элементарной ячейки такая же, как на рис. 16.9. Изображенную в таком виде элементарную ячейку можно представить как кубическую упаковку ионов, находящихся в узлах 8а. Эти ионы занимают вершины и центры граней кубической решетки. Кроме того, ионы этого сорта располагаются в центрах половины октантов ячейки. В целом в одной элементарной ячейке содержится 8 ионов, занимающих позиции 8а. Ионы, находящиеся в позициях типа 16d, располагаются в вершинах октаэдров

* На практике сравнительно редко используют индивидуальные соединения. Техническое значение имеют твердые растворы на основе этих шпинелей. — *Прим. ред.*

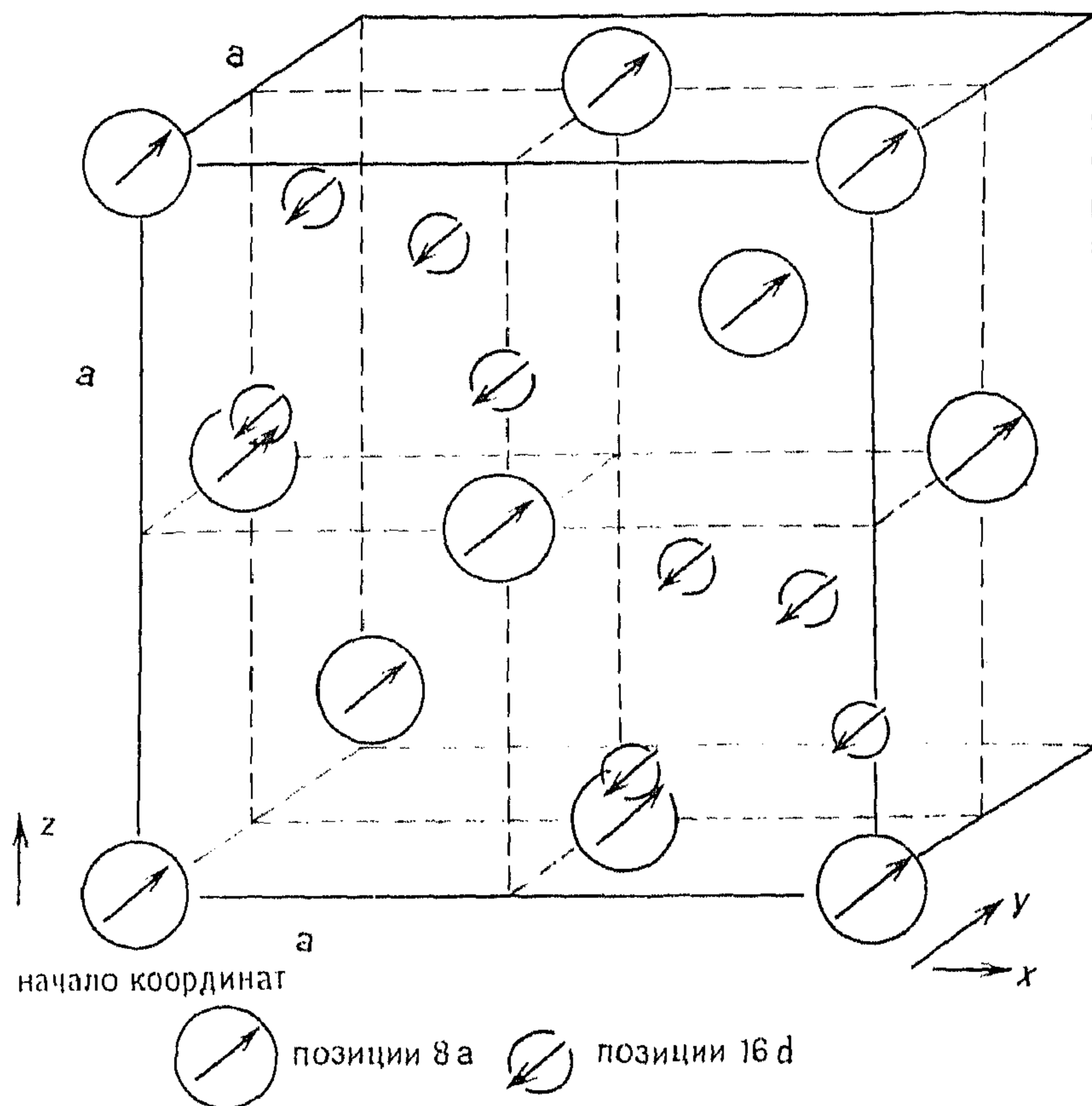
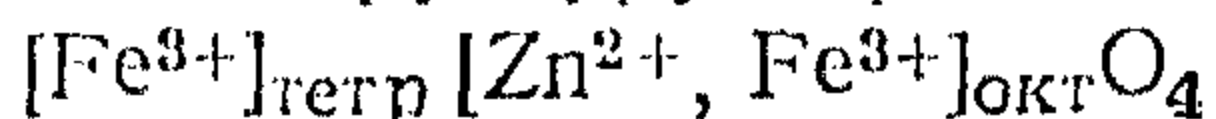


Рис. 16.11. Магнитная структура антиферромагнитной и ферримагнитной шпинелей.

в смежных октантах элементарной ячейки; на одну элементарную ячейку приходится 16 ионов такого типа. Как показано на рис. 16.11, магнитные спины ионов, находящихся в позициях 8a и 16d, антипараллельны. Рассчитаем магнитные моменты различных шпинелей по уравнению (16.13).

Для начала хорошим примером будет феррит цинка ZnFe_2O_4 . При очень низких температурах он имеет структуру обращенной шпинели



Поскольку половина ионов Fe^{3+} находится в тетраэдрических позициях 8a, а другая половина — в октаэдрических позициях 16d и спины их антипараллельны, то суммарный магнитный момент ионов Fe^{3+} равен нулю. Ион Zn^{2+} имеет нулевой магнитный момент, поэтому и общий магнитный момент равен нулю. Это вещество — антиферромагнетик. Экспериментальные данные подтверждают эти выводы ($T_N = 9,5 \text{ K}$)*.

К аналогичному результату можно было бы прийти, видимо, и в случае феррита магния MgFe_2O_4 . Однако было найдено, что

* Более общепринятая точка зрения о причине нулевого магнитного момента феррита цинка изложена, например, в книгах [Смит Я., Вейн Х. Ферриты. Физические свойства и практические применения: М.: ИЛ, 1962; Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных оксидов: В 2-х т. — М.: Мир, 1976]. — Прим. ред.

это вещество ферримагнитно, т. е. обладает некоторым магнитным моментом. Возможны два объяснения такого явления. Во-первых, возможно, что феррит имеет частично смешанную структуру, в которой большая часть ионов Fe^{3+} находится в октаэдрических узлах, а меньшая — в тетраэдрических. Поэтому антипараллельные спины этих ионов лишь частично компенсируют друг друга. Во-вторых, эффективные магнитные моменты ионов Fe^{3+} в разных позициях могут быть неодинаковы.

Экспериментальные исследования подтверждают первое предположение. При высоких температурах MgFe_2O_4 постепенно приобретает структуру нормальной шпинели. Степень обращенности шпинели при комнатной температуре сильно зависит от термической предыстории, в первую очередь от скорости, с которой образец охлаждался от высоких температур. Так, в быстро закаленных образцах степень обращенности шпинели невелика и магнитный момент таких веществ выше, чем образцов, медленно охлажденных до комнатной температуры.

Феррит марганца MnFe_2O_4 представляет собой смешанную шпинель, степень ее обращенности составляет 20%. Поскольку оба катиона Mn^{2+} и Fe^{3+} имеют одинаковую электронную конфигурацию (d^5), общий магнитный момент не зависит от степени обращенности и термической предыстории образца. Можно ожидать, что MnFe_2O_4 будет ферримагнитным веществом, а его общий магнитный момент $\sim 5\mu_B$. Эксперимент это подтвердил.

Исключительно большое значение распределения катионов по узлам различного типа хорошо иллюстрируется на примере ферритов состава $\text{M}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$. При $x=0$ такие ферриты в основном имеют структуру обращенной шпинели, т. е. $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{тетр}}[\text{Fe}^{3+}, \text{M}^{2+}]_{\text{окт}}\text{O}_4$. Для полностью обращенной шпинели можно ожидать, что магнитные моменты μ различных ферритов имеют следующие значения: $\text{M} = \text{Mg}$ $\mu = 0$; $\text{M} = \text{Ni}$ $\mu = 2$; $\text{M} = \text{Co}$ $\mu = 3$; $\text{M} = \text{Fe}$ $\mu = 4$; $\text{M} = \text{Mn}$ $\mu = 5$. Экспериментально найденные значения магнитных моментов несколько выше (см. величины μ , отложенные на левой вертикальной оси рис. 16.12). Чистый феррит цинка ZnFe_2O_4 ($x=1$) при комнатной температуре имеет структуру нормальной шпинели. Однако спины ионов Fe^{3+} , находящихся в октаэдрических позициях решетки ZnFe_2O_4 , ориентированы случайным образом, а вовсе не упорядочены вдоль какого-либо направления. Поэтому ZnFe_2O_4 — парамагнетик. Его намагниченность насыщения равна нулю. При образовании смешанных ферритов путем частичного замещения ионов M^{2+} на ионы Zn^{2+} происходит постепенный переход от структуры обращенной шпинели к структуре нормальной шпинели. Введение ионов Zn^{2+} в тетраэдрические позиции приводит к вытеснению ионов Fe^{3+} из них в октаэдрические узлы, т. е. $[\text{Fe}^{3+}_{1-x}\text{Zn}^{2+}_x]_{\text{тетр}}[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_{1+x}]_{\text{окт}}\text{O}_4$.

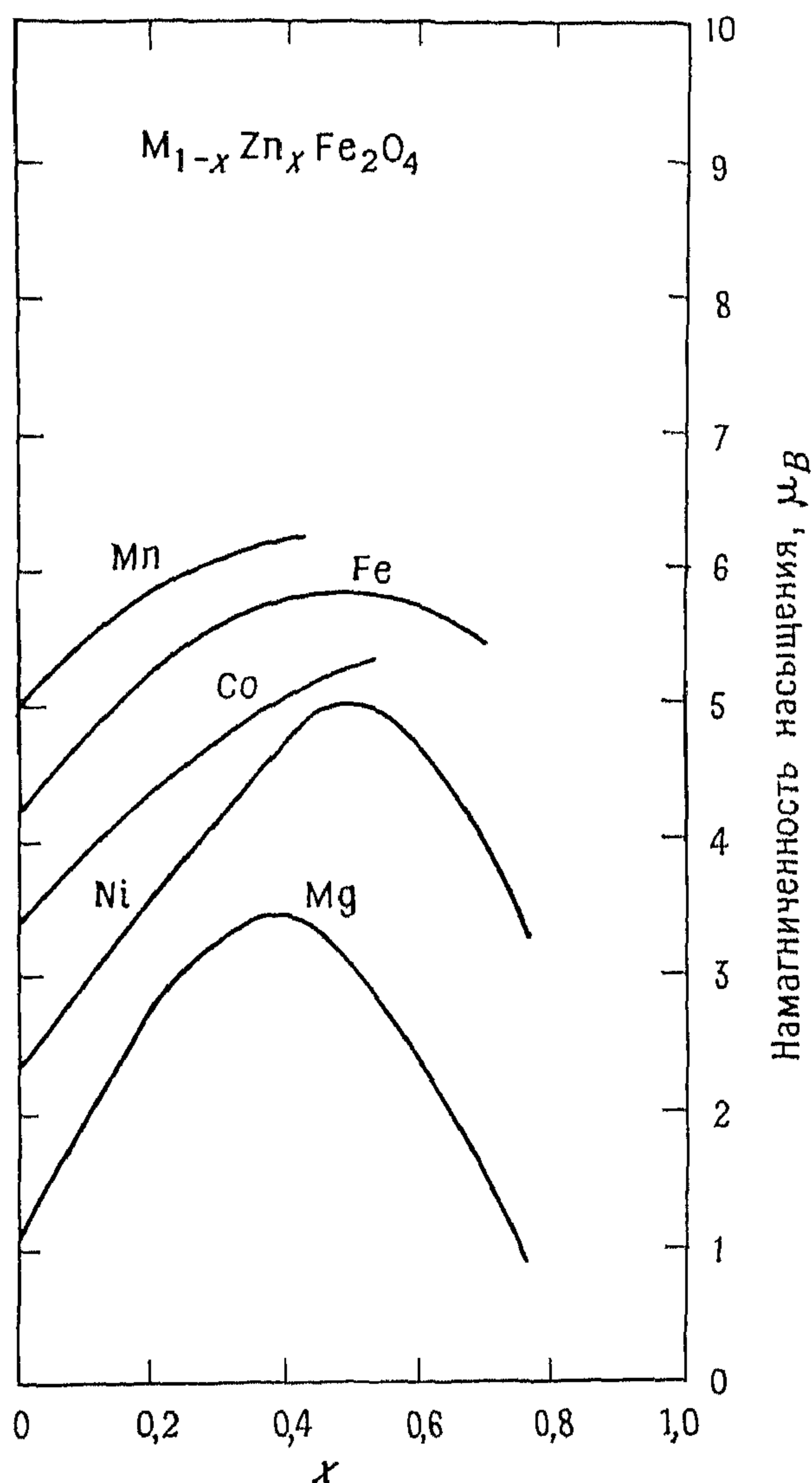


Рис. 16.12. Зависимость изменения намагниченности насыщения от состава твердых растворов [5].

Если бы твердый раствор оставался антиферромагнитным, как и MFe_2O_4 ($x=0$), то магнитный момент μ должен был линейно расти с повышением x , и при $x=1$ ($ZnFe_2O_4$) должен был стать равным $\sim 10\mu_B$. Однако задолго до состава $x=1$ антиферромагнитное взаимодействие спинов ионов, находящихся в позициях 16d и 8a, нарушается и величина намагниченности насыщения начинает падать (рис. 16.12). При малых значениях x экспериментально найденная величина намагниченности насыщения возрастает, что находится в согласии с предположением об антиферромагнитном (ферримагнитном) упорядочении. При $x=0,4 \div 0,5$ зависимость намагниченности насыщения от состава твердого раствора проходит через максимум.

Магнитные свойства ферритов и их изменения определяются не только величиной их моментов, но и другими параметрами. К ним относятся намагниченность насыщения $M_{нас}$, постоянная магнитострикции λ_s , магнитная проницаемость P и постоянная магнитной кристаллографической анизотропии K_1 . Достаточно сказать, что значения этих параметров у различных ферритов существенно отличаются. Имеется возможность для практических целей выбрать феррит с желаемым значением того или иного свойства. Дальнейшее изменение магнитных параметров может быть достигнуто путем создания смешанных ферритов — твердых растворов двух или более чистых ферритов. Например, при замещении ионов Mn^{2+} на ионы Fe^{2+} в $MnFe_2O_4$ образуется твердый раствор $Mn^{2+}_{1-x}Fe^{2+}_xFe_2^{3+}O_4$.

с параметром магнитной анизотропии, равным нулю. Этот параметр характеризует легкость переориентации магнитного момента вещества во внешнем магнитном поле. Уменьшение магнитной анизотропии приводит к возрастанию магнитной проницаемости, что очень важно для практических применений. Нежелательный побочный эффект, однако, связан с увеличением электропроводности материала с ростом содержания Fe^{2+} в нем.

16.3.4. Гранаты

Гранаты — название обширного семейства сложных оксидов. Некоторые из гранатов являются важными ферромагнитными материалами. Их общая формула $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_3\text{O}_{12}$. А — ион с большим ионным радиусом ($\sim 1 \text{ \AA}$) и КЧ 8. В структуре типа граната ион А находится в центре искаженного куба. В и X — ионы небольших размеров, занимающие соответственно октаэдрические и тетраэдрические позиции. К веществам с интересными магнитными свойствами относятся гранаты, у которых $\text{A}=\text{Y}$ или РЗЭ (Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), В и $\text{X}=\text{Fe}^{3+}$. Одним из наиболее важных представителей гранатов является железо-иттриевый гранат (ИЖГ) $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Возможны и другие сочетания ионов А, В и X, например

	А	В	Х	О
Гроссуляр	Ca_3	Al_2	Si_3	O_{12}
Уваровит	Ca_3	Cr_2	Si_3	O_{12}
Пироп	Mg_3	Al_2	Si_3	O_{12}
Андрадит	Ca_3	Fe_2	Si_3	O_{12}
	Ca_3	CaZr	Ge_3	O_{12}
	Ca_3	Te_2	Zn_3	O_{12}
	Na_2Ca	Ti_2	Ge_3	O_{12}
	NaCa_2	Zn_2	V_3	O_{12}

В табл. 16.7 приведены кристаллографические параметры железо-иттриевого граната (ИЖГ). В объемноцентрированной кубической элементарной ячейке ($a=12,376 \text{ \AA}$) содержится восемь формульных единиц. Мы не решились изобразить здесь кристаллическую решетку граната. Ее можно рассматривать как каркас, построенный из сочлененных вершинами тетраэдров XO_4 и октаэдров BO_6 . Крупные ионы А занимают пустоты, окруженные восемью соседними ионами. В железо-иттриевом гранате и гранатах редкоземельных элементов позиции ионов В и X занимают ионы Fe^{3+} .

ИЖГ и все гранаты редкоземельных элементов — ферромагнетики с температурой Кюри от 548 до 578 К. Чтобы оценить общий магнитный момент этих гранатов, необходимо учитывать

магнитные моменты трех типов ионов, находящихся в позициях 24с, 24d и 16а. По-видимому, спины ионов, находящихся в узлах типа 24d, ориентированы антипараллельно спинам ионов, которые занимают позиции 24с и 16а.

Магнитные моменты ионов Fe^{3+} , занимающих два разных типа позиций, частично компенсируют друг друга, так что на одну формульную единицу $\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ нескомпенсированным остается

Таблица 16.7. Кристаллографические параметры структуры граната
Пространственная группа: $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$, № 230, объемноцентрированная кубическая решетка

Атом	Тип позиции	Координаты атомов в $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (ИЖГ) (в долях периода решетки)		
Y	24c	$\frac{1}{8}$	0	$\frac{1}{4}$
Fe(1)	24d	$\frac{3}{8}$	0	$\frac{1}{4}$
Fe(2)	16a	0	0	0
O	96h	$u, v, w: u=-0,0275, v=0,0572, w=0,1495$		
Координационные числа				
Y	24c	КЧ 8 искаженный куб		
Fe(1)	24d	КЧ 4 тетраэдр		
Fe(2)	16a	КЧ 6 октаэдр		
O	96h	КЧ 4 искаженный тетраэдр: $2\text{Y}^{3+}, 1\text{Fe}^{3+}(1), 1\text{Fe}^{3+}(2)$		

магнитный момент одного иона Fe^{3+} . Таким образом, суммарный магнитный момент ионов Fe^{3+} в ИЖГ должен быть равен $5\mu_B$. Ионы Y^{3+} характеризуются нулевым магнитным моментом, так как их электронная конфигурация d^0 . Ожидаемый магнитный момент ИЖГ, равный $5\mu_B$, находится в отличном согласии с экспериментальными данными. Магнитные моменты гранатов редкоземельных элементов можно рассчитать по формуле

$$(3\mu_M - 5)\mu_B$$

где μ_M — магнитный момент иона, находящегося в позиции 24с. Ион Gd^{3+} имеет семь f -электронов и, следовательно, $\mu_{\text{Gd}} = 7\mu_B$. Поэтому суммарный магнитный момент железо-гадолиниевого граната должен быть равен $16\mu_B$, что также хорошо совпадает с экспериментально определенным значением. У иона Lu^{3+} (электронная конфигурация f^{14}) $\mu_{\text{Lu}} = 0$ и, следовательно, сум-

марный момент равен $5\mu_B$. Такая же величина была получена и экспериментально. Орбитальный момент ионов от Tb до Yb, видимо, не полностью подавляется, поэтому значения μ_m несколько выше, чем рассчитанные по формуле (16.11) ($g=2,00$) с учетом лишь спинного магнитного момента. На рис. 16.13 для сравнения нанесены экспериментальные и рассчитанные значения μ . Для последних приведены две кривые, соответствующие уравнениям (16.11) и (16.12). В основном экспериментальные значения находятся между двумя теоретическими кривыми, из чего ясно, что орбитальный момент подавляется лишь частично.

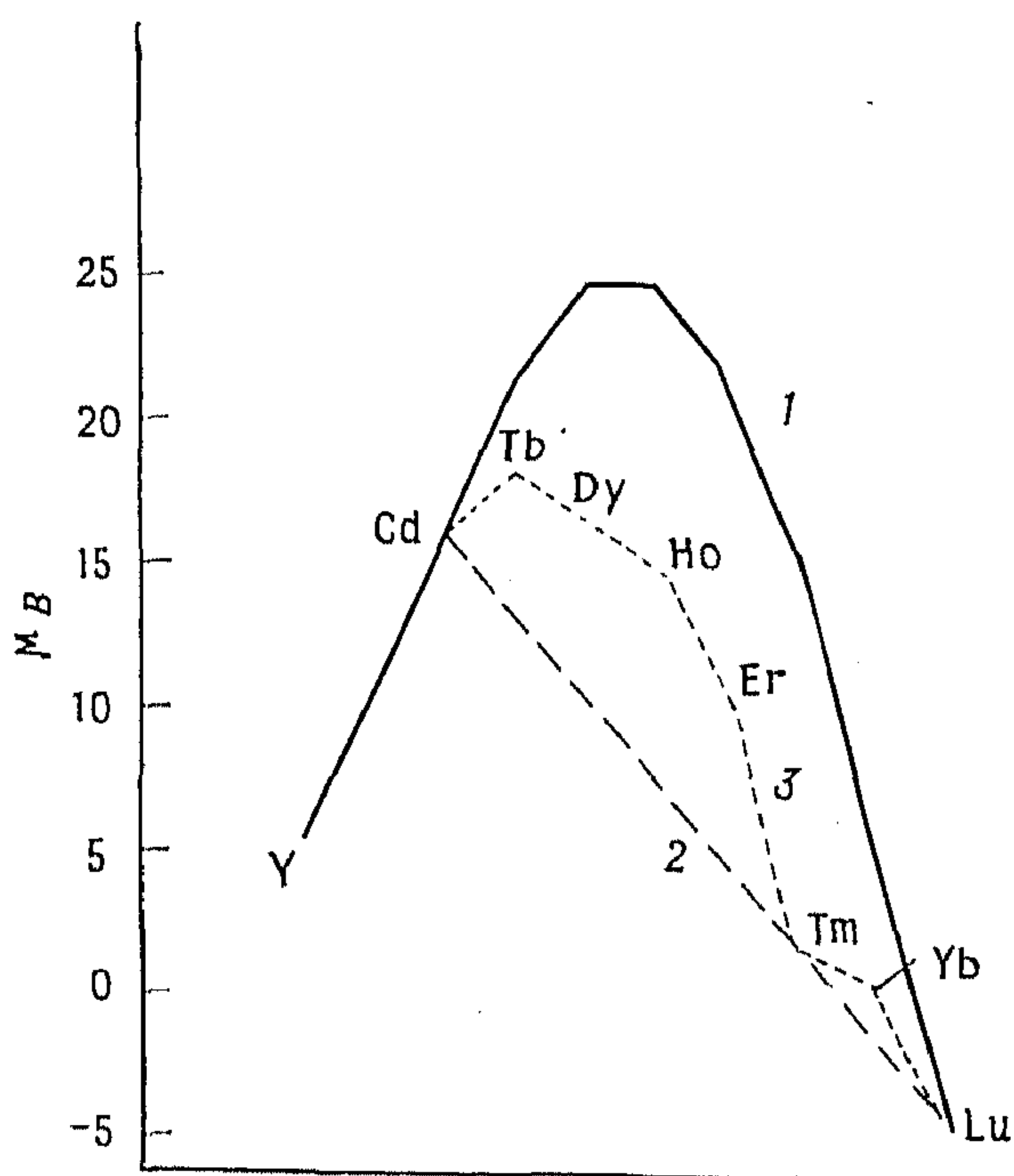
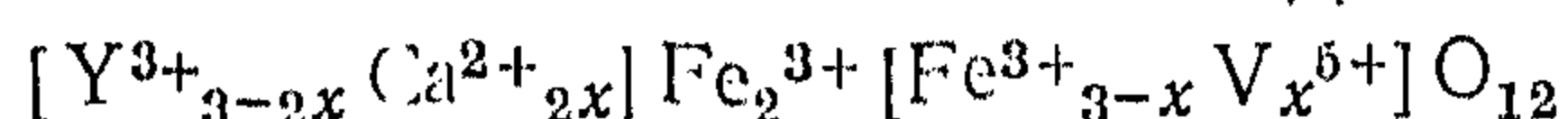


Рис. 16.13. Магнитные моменты гранатов редкоземельных элементов при 0 К [10]. 1 — расчет по уравнению (16.12); 2 — расчет по уравнению (16.11); 3 — экспериментальные данные.

Температурная зависимость магнитных моментов гранатов редкоземельных элементов имеет интересный и необычный ход. Магнитные моменты гранатов при 0 К, приведенные на рис. 16.13, уменьшаются с ростом температуры и при температуре компенсации становятся равными нулю. Затем они вновь возрастают, но приобретают противоположный знак. После этого снова понижаются до нуля при температуре Кюри. На рис. 16.14 приведена температурная зависимость спонтанной намагниченности железо-диспрозиевого граната. Причина такой зависимости состоит в том, что спины ионов в подрешетке редкоземельных металлов разупорядочиваются быстрее, чем спины ионов в подрешетке железа.

Катионы, входящие в состав гранатов, можно легко заместить другими катионами и тем самым систематически изменять магнитные свойства этих материалов. Например, ионы трехвалентных элементов с большим ионным радиусом, занимающие позиции 24с, можно частично замещать на ионы Ca^{2+} , а чтобы сохранялась электронейтральность, некоторую часть ионов Fe^{3+} , занимающих тетраэдрические узлы, заменяют ионами V^{5+} . Формулу такого граната можно записать в виде



16.3.5. Ильмениты и перовскиты

Ильмениты — название группы фаз с общей формулой ABO_3 , где $A = Fe, Co, Ni, Cd, Mg$; $B = Ti, Rh, Mn$. Их структура близка структуре полупрозрачного оксида хрома Cr_2O_3 , гематита $\alpha-Fe_2O_3$ или корунда $\alpha-Al_2O_3$. Ильмениты имеют ромбоэдрическую решетку, но более удобно рассматривать при обсуждении их

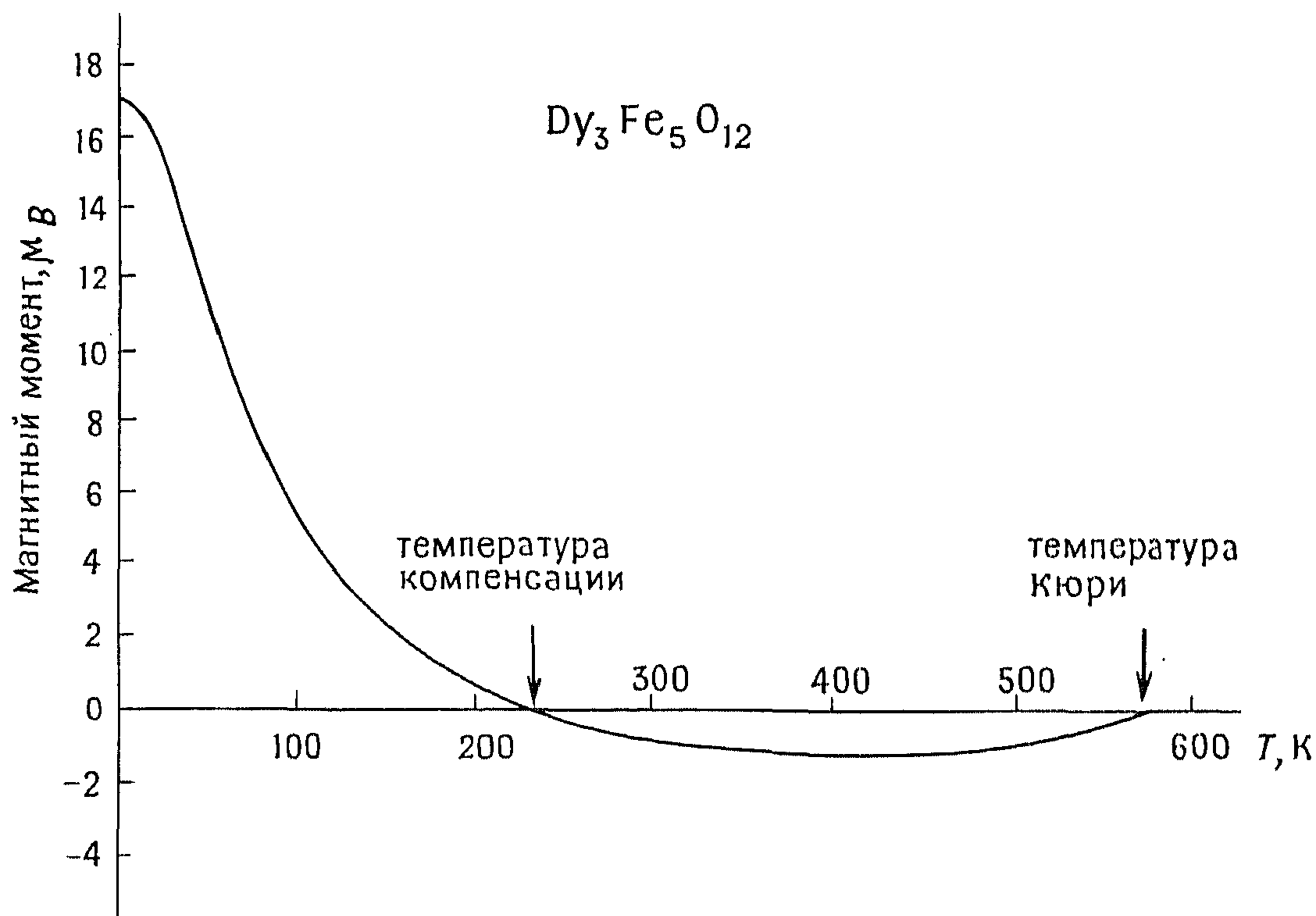


Рис. 16.14. Спонтанное намагничивание железо-диспрозиевого граната как функция температуры.

структуры гексагональную элементарную ячейку больших размеров (табл. 16.8). Кристаллическая структура в упрощенном виде может быть представлена в виде плотнейшей гексагональной упаковки ионов кислорода, две трети октаэдрических узлов которой заняты катионами. Катионная подрешетка представляет собой чередующуюся последовательность слоев ионов A и B , расположенных вдоль оси c . Структура ильменита может быть представлена и в виде производной от структуры типа $NiAs$, в которой одна треть октаэдрических позиций вакантна.

Структура перовскита $SrTiO_3$ уже была описана ранее в гл. 6. Некоторые оксиды, содержащие ионы Fe^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , имеют структуру перовскита и являются ферромагнетиками. В качестве примера можно привести смеси $La^{3+}Mn^{3+}O_3$ и $La^{2+}Mn^{3+}, Mn^{4+}O_3$, которые образуют двойные твердые растворы замещения:

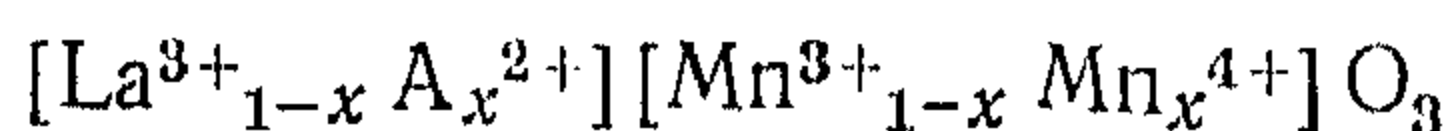


Таблица 16.8. Кристаллографические параметры ильменита
 Пространственная группа FeTiO_3 : $R\bar{3}$ (Cr_2O_3 : $R\bar{3}c$).
 Параметры ромбоэдрической ячейки: $a=5,538 \text{ \AA}$, $\alpha=54,41^\circ$.
 Параметры гексагональной ячейки: $a=5,048 \text{ \AA}$, $c=14,026 \text{ \AA}$.

Атом	Тип позиции	Координаты атомов
Fe	6c	0, 0 u : $u=0,358$
Ti	6c	0, 0, u : $u=0,142$
O	18f	u, v, w : $u=0,305$, $v=0,015$, $w=0,25$

В них ионы больших размеров La^{3+} и A^{2+} занимают позиции с КЧ 12, а ионы Mn^{3+} , $^{4+}$ расположены в октаэдрических узлах. В качестве ионов А могут выступать Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} . В результате более подробных исследований таких систем было обнаружено, что их фазовые диаграммы, магнитные свойства и кристаллохимические характеристики весьма сложны.

16.3.6. Магнетоплюмбиты

Магнетоплюмбит — это минерал $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$; соединение с той же структурой, в которой свинец заменен барием, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (гексаферрит бария), является важным компонентом постоянных магнитов. Структура магнетоплюмбита родственна структуре β -глинозема « $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ » (гл. 13). Последняя представляет собой плотноупакованную кристаллическую структуру. В одной субъячейке помещается пять кислородных слоев. Каждый слой содержит по четыре иона кислорода в одной элементарной ячейке. Основная особенность структуры состоит в том, что в каждом пятом слое три четверти ионов кислорода отсутствует. Следовательно, в каждой пятислойной субъячейке имеется $(4 \cdot 4) + 1 = 17$ ионов кислорода. В β -глиноземе пустые позиции в пятом слое заняты ионами Na^+ . Магнетоплюмбит имеет такую же пятислойную ячейку, как и β -глинозем; четыре слоя представляют собой плотноупакованные слои ионов кислорода. В пятом слое ионы кислорода занимают лишь три четверти общего количества кислородных узлов. В остальных позициях кислородных ионов находятся большие двухзарядные катионы Pb^{2+} или Ba^{2+} . Следовательно, в одной субъячейке имеется $(4 \cdot 4) + (1 \cdot 3) = 19$ кислородных ионов и один ион Ba^{2+} или Pb^{2+} , дополняющие пятый кислородный слой.

Гексаферрит бария имеет весьма сложную магнитную структуру, так как ионы Fe^{3+} занимают пять различных кристалло-

графических позиций. Однако суммарный магнитный момент $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ складывается из магнитных моментов восьми ионов Fe^{3+} , ориентированных в одном направлении, и магнитных моментов четырех ионов Fe^{3+} , ориентированных антипараллельно. В результате суммарный магнитный момент равен $\sim 20\mu_B$.

16.4. Применение. Взаимосвязь структуры и свойств

Магнитные свойства материала зависят от многих параметров. В настоящее время возможно «конструировать» материалы с необходимым набором свойств путем тщательного контроля состава и выбора методов получения. В данном разделе кратко обсудим некоторые области применения магнитных материалов и факторы, влияющие на подбор материалов для особых целей.

16.4.1. Сердечники трансформаторов

В основном ферро- и ферритмагнитные материалы используются в качестве сердечников трансформаторов и электромоторов. Для этих целей необходимо иметь магнитно-мягкие материалы с высоким коэффициентом преобразования энергии и низкими магнитными потерями. Магнитно-мягкие материалы обладают высокой магнитной проницаемостью (они легко намагничиваются в слабых магнитных полях) и низкой коэрцитивной силой. Это обеспечивает низкие потери на гистерезис. Все эти свойства характерны для материалов с низким коэффициентом магнитострикции λ_s и низким коэффициентом магнитной кристаллографической анизотропии K_1 . Магнитно-мягкие материалы — это такие материалы, в которых доменные стенки могут легко перемещаться. Все вышеперечисленные параметры легко варьируются путем подбора состава материала и методов его получения.

Помимо уменьшения потерь на гистерезис серьезную проблему представляет собой борьба с вихревыми токами в материалах с низким электрическим сопротивлением. Особое значение это имеет при использовании магнитных полей высокой частоты, так как сила вихревых токов пропорциональна квадрату частоты. Вихревые токи в таких металлах, как железо, можно понизить при сплавлении железа, например, с никелем или кремнием. Понижение силы вихревых токов происходит из-за того, что сплавы, как правило, имеют сопротивление гораздо выше, чем сопротивление чистых металлов. Одно из основных преимуществ ферритмагнитных оксидов, таких, как марганец-цинковые

ферриты, никель-цинковые ферриты и железо-иттриевый гранат, состоит в том, что, будучи правильно синтезированными, они обладают высоким электрическим сопротивлением и вихревые токи в них пренебрежимо малы. Особенно высокое электрическое сопротивление имеет железо-иттриевый гранат, поскольку

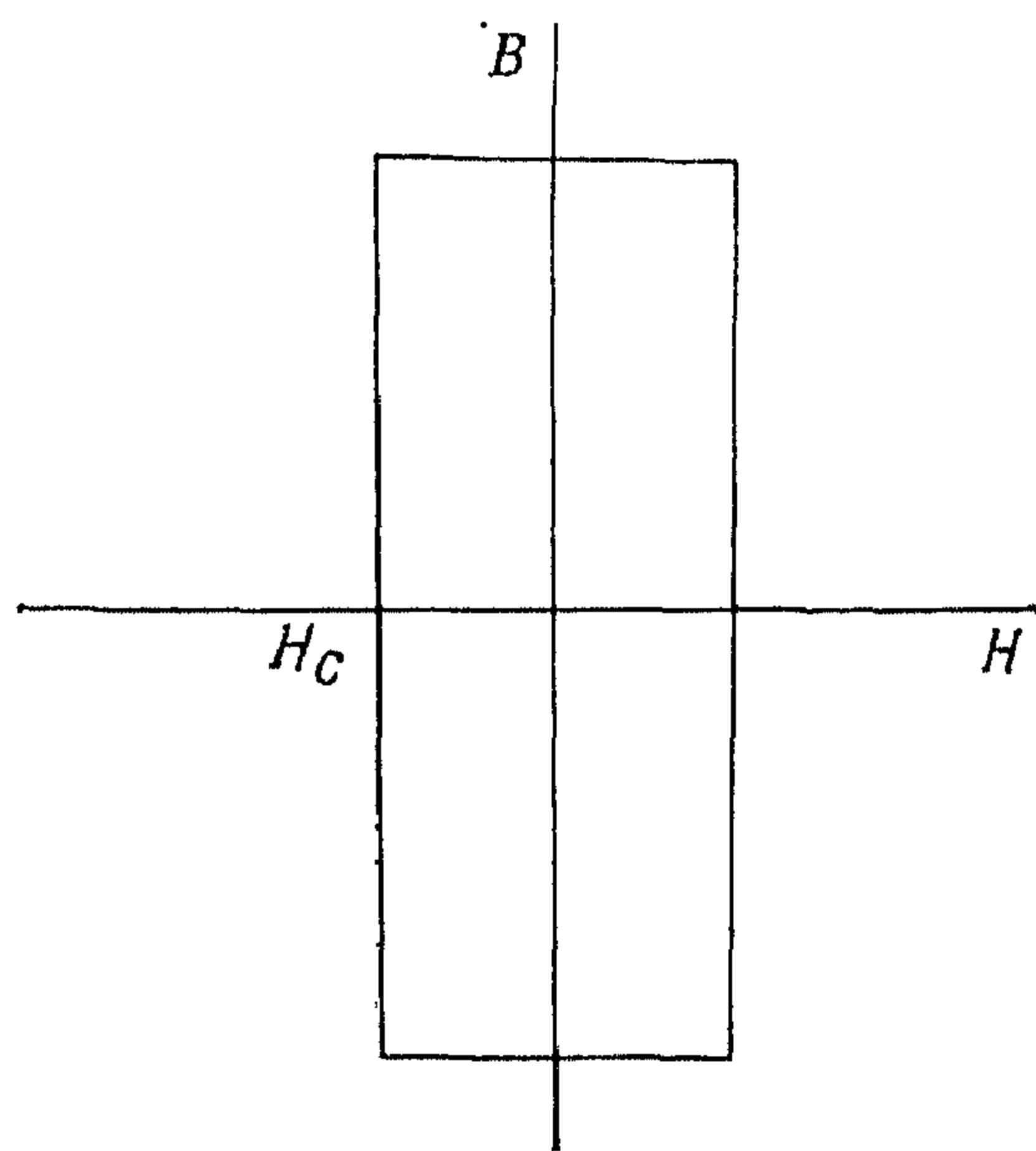


Рис. 16.15. Прямоугольная петля гистерезиса, необходимая для работы устройств хранения информации.

в его состав входят катионы только трехвалентных металлов, что затрудняет электронную проводимость. Проводимость этого материала при комнатной температуре составляет $10^{-12} \text{ (Ом} \cdot \text{см)}^{-1}$. При использовании ферритов необходимо специально заботиться о том, чтобы все ионы железа имели заряд $+3$. Иначе возможен перенос электронов в ходе окислительно-восстановительной реакции: $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$, что приводит к высокой электронной проводимости. Например, проводимость магнетита $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ составляет $10^2\text{—}10^3 \text{ (Ом} \cdot \text{см)}^{-1}$ при комнатной температуре, что на

~ 15 порядков выше проводимости железо-иттриевого граната. Высокая проводимость Fe_3O_4 объясняется присутствием в нем железа в разных степенях окисления.

16.4.2. Запоминающие устройства

Магнитные материалы, используемые в устройствах для хранения информации, должны обладать определенным набором магнитных свойств. Это должны быть магнитно-мягкие материалы, вихревые токи в которых малы, и главное они должны характеризоваться петлей гистерезиса определенной формы — прямоугольной или квадратной (рис. 16.15). Материалы с прямоугольной или квадратной петлей гистерезиса замечательны тем, что, если намагниченный образец поместить в магнитное поле обратной полярности, в нем не будет происходить никаких изменений до тех пор, пока напряженность магнитного поля не превысит величины коэрцитивной силы H_c . В этот момент намагниченность резко изменит свой знак. Два направления ориен-

тации намагниченности (+ и —) используют для обозначения 0 и 1 в двоичной системе исчисления. Некоторые магнитные ферриты обладают этими необходимыми характеристиками, причем время переключения составляет $\leq 10^{-6}$ с. Такие материалы находят применение в современной вычислительной технике.

16.4.3. Элементы памяти на цилиндрических магнитных доменах

Не так давно были разработаны новые типы элементов памяти на основе тонких слоев гранатов (толщиной в несколько микрометров), эпитаксиально выращиваемых на немагнитных подложках (гл. 2). Пленки осаждают при высоких температурах. Путем тщательного подбора состава граната, и в особенности получая гранаты с определенным параметром решетки, добиваются небольшого различия коэффициентов термического расширения пленки и подложки. При охлаждении до комнатной температуры сжатие пленки и подложки идет в разной степени. Возникающие в результате этого напряжения достаточны для появления в пленке граната направлений наиболее предпочтительной намагниченности, которые перпендикулярны плоскости пленки. Образующаяся при этом доменная структура пленки имеет результирующую намагниченность, направленную строго вверх или вниз. Если эту пленку рассматривать в поляризационный микроскоп, можно увидеть, что домены имеют форму цилиндров (или пузырьков). Как отмечалось в разд. 16.4.2, такие магнитные материалы можно использовать как элементы памяти в ЭВМ, использующих двоичную систему исчисления.

16.4.4. Постоянные магниты

Чтобы материалы можно было использовать в качестве постоянных магнитов, они должны обладать высокими значениями намагниченности насыщения, магнитной энергии (т. е. $B \cdot H$), коэрцитивной силы, остаточной намагниченности, температуры Кюри и магнитной кристаллографической анизотропии. Имеются две группы материалов, используемых в качестве постоянных магнитов: материалы на основе таких металлов, как Fe, Co, Ni, и магнитно-жесткие оксиды типа гексаферрита бария или магнетоплюмбита бария. Рассмотрим пути оптимизации магнитных характеристик этих материалов.

Жесткость магнитов может быть повышена, если будут найдены способы закрепления доменных стенок или уменьшения их подвижности. Этого можно достичь, например, путем введения в сталь специальных добавок, таких, как хром или вольфрам, которые вызывают при охлаждении выделение карбидной фазы или мартенситное превращение. Одно из последних достижений — создание сплава аллико — ферромагнитного материала, представляющего собой матрицу на основе алюминия, в которую внедрено большое количество мелкокристаллических областей. В состав этих областей входят кобальт и никель. Намагниченность всех областей имеет одно и то же направление, причем

оказывается очень трудно размагнитить такой магнит или изменить его магнитную ориентацию.

Оксидные магниты, такие, как гексаферрит бария, относительно легки и дешевы. Хотя их собственные магнитные свойства уступают магнитным характеристикам сплава алнико, их можно улучшить путем создания на стадии синтеза магнитно-упорядоченной текстуры. Это достигается следующим образом: исходный материал помещают во внешнее магнитное поле и придают ему соответствующую форму, а затем спекают при высокой температуре. Влияние внешнего магнитного поля состоит в магнитном упорядочении зерен, и это повышает остаточную намагниченность материала.

Упражнения

16.1. Как, используя магнитные весы Гун, можно определить, является ли данное вещество парамагнетиком, ферромагнетиком или антиферромагнетиком?

16.2. Моноксид ванадия диамагнитен, он — хороший проводник электричества. Оксид никеля — парамагнетик при высокой температуре и антиферромагнетик при низкой температуре. Он плохо проводит электрический ток. Объясните эти факты.

16.3. Объясните следующие магнитные свойства шпинелей: а) ZnFe_2O_4 — антиферромагнетик; б) MgFe_2O_4 — ферримагнетик, причем его магнитный момент возрастает с температурой; в) MnFe_2O_4 — ферримагнетик, его магнитный момент не зависит от температуры.

16.4. Почему магнитные материалы, используемые в качестве элементов памяти, должны иметь квадратную или прямоугольную петлю гистерезиса.

16.5. Почему чистое железо нельзя использовать в качестве материала для магнитных сердечников?

16.6. Покажите, что приведенные ниже величины магнитной восприимчивости никеля удовлетворяют закону Кюри — Вейсса:

$T, \text{ K}$	800	900	1000	1100	1200
$\chi \cdot 10^{-5}$	3,3	2,1	1,55	1,2	1,0

Оцените значения T_c или θ и C .

Литература

1. Коттон Ф., Уилкинсон Дж., Современная неорганическая химия. — М.: Мир, 1970.
2. Craik D. J. (ed.), Magnetic Oxides, Wiley, 1975, part 1 and 2.
3. Earnshaw A., Introduction to Magnetochemistry, Academic Press, 1968.
4. Goodenough J. B., Magnetism and the Chemical Bonds, Wiley, 1963.
5. Gorter E. W., Nature (London), 165, 798 (1950).
6. Hibst H., Hexagonal ferrites from melts and aqueous solutions, magnetic recording materials, Angew. Chemie, Int. Ed. Engl., 21, 270 (1982).

7. *Кингери У. Д.* Введение в керамику. — М.: Стройиздат, 1967.
8. *Schieber M. M.*, Experimental Magnetochemistry, North Holland, 1967.
9. *Shull C. G., Strauser W. A., Wollan E. O.*, Neutron diffraction by paramagnetic and antiferromagnetic substances, *Phys. Rev.*, 83, 333 (1951).
10. *Standley K. J.*, Oxide Magnetic Materials, Clarendon Press, 1972.
11. *Taylor K. N. R.*, *Contemp. Phys.*, 10, 423 (1970).
12. *Tebble R. S., Graik D. J.*, Magnetic Materials, Wiley, 1979.
13. *Wernick J. H.*, Structure and composition in relation to properties, in *Treatise on Solid State Chemistry*, N. B. Hannay (ed.), Plenum Press, vol. 1 (1973).
14. *Уэрт Ч., Томсон Р.* Физика твердого тела. — М.: Мир, 1969.

Дополнительная литература. *Бобак Э., Делла-Торр Э.* Цилиндрические магнитные домены. — М.: Энергия, 1977; *Вонсовский С. В.* Магнетизм. — М.: Наука, 1971; *Кринчик Г. С.* Физика магнитных явлений. — М.: Изд-во МГУ, 1976; *Мишин Д. Д.* Магнитные материалы. — М.: Высшая школа, 1981; *Преображенский А. А., Бишард Е. Г.* Магнитные материалы и элементы. — М.: Высшая школа, 1986; *Смоленский Г. А., Леманов В. В.* Ферриты и их техническое применение. — Л.: Наука, 1975; *Третьяков Ю. Д.* Термодинамика ферритов. — Л.: Химия, 1967.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ЛАЗЕРЫ

Явление поглощения света и природа окраски твердых тел уже обсуждались в гл. 14. В настоящей главе внимание концентрируется в основном на свойствах и применении материалов, основанных на испускании света.

17.1. Люминесценция и люминофоры

17.1.1. Определения и вводные замечания

Люминесценция — общее название явлений, выражающихся в испускании света веществом после поглощения им энергии. Существуют различные типы источников возбуждения излучения. Тип источника возбуждения включается в термин «люминесценция» (часто в виде соответствующей приставки). Так, *фотолюминесценция* — это люминесценция, возникающая под действием фотонов света (УФ-облучение). При *электролюминесценции* для возбуждения излучения используют электрическую энергию, а при *катодолюминесценции* — катодные лучи или электроны достаточной энергии. Различают два типа фотолюминесценции. Если длительность свечения после прекращения возбуждения составляет $\leq 10^{-8}$ с, то процесс называется *флуоресценцией*; таким образом, флуоресценция прекращается практически сразу после того, как удаляется источник возбуждения. Если свечение после удаления источника возбуждения длится долго (секунды, минуты и даже часы), то такой процесс называется *фосфоресценцией*.

Фотолюминесцентные материалы содержат два компонента — кристаллическое вещество *основу* (например, ZnS , CaWO_4 , Zn_2SiO_4 и др.) и *активатор*, добавляемый в небольших количествах к основе (например, катионы Mn^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Eu^{2+}); иногда вводят вторую добавку — *сенсibilизатор*. Механизм ге-

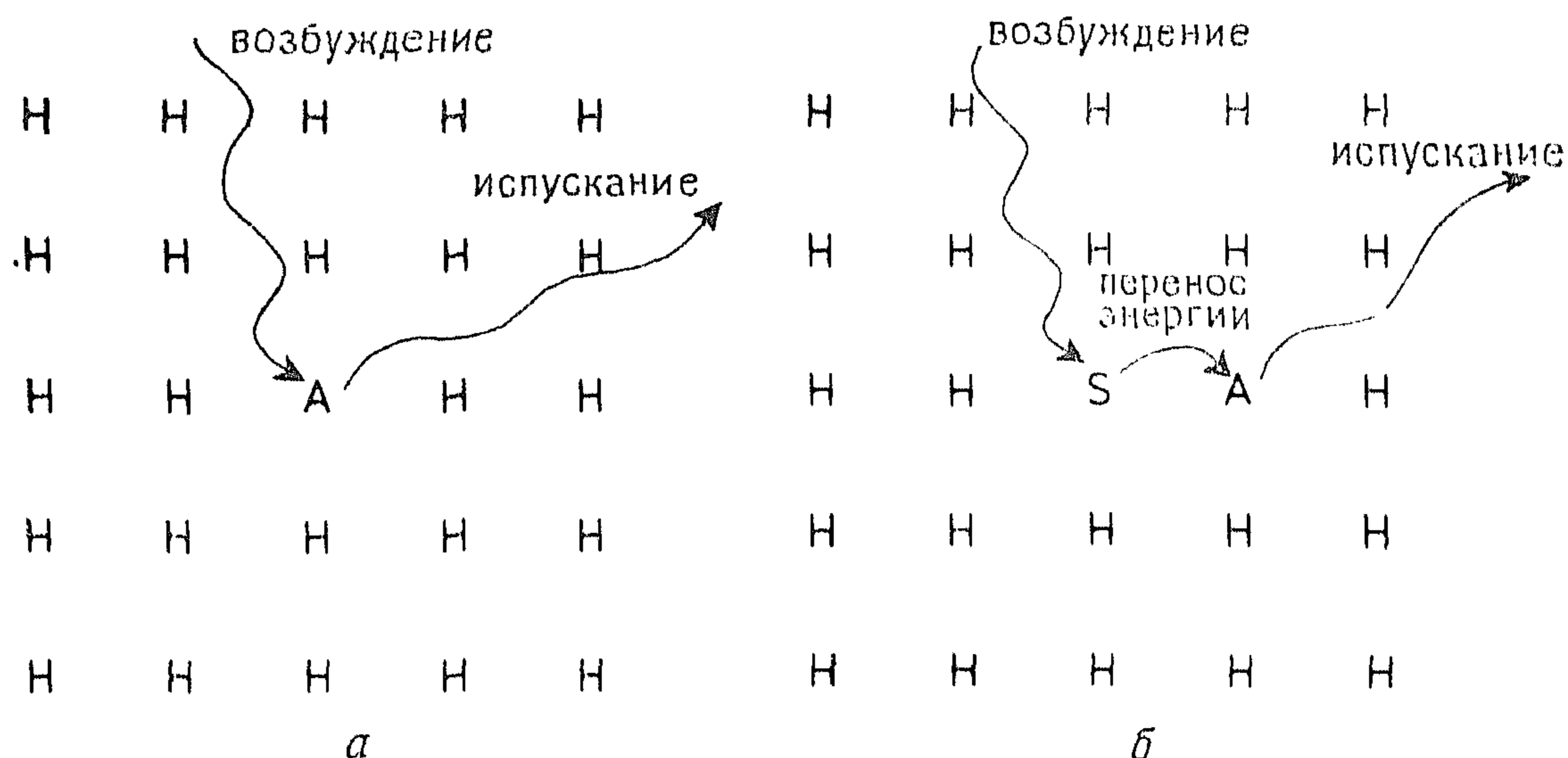


Рис. 17.1. Механизм возникновения люминесценции [2]. *а* — в кристаллическую решетку основы Н введен активатор А; *б* — в кристаллическую решетку основы Н введены активатор А и сенсibilизатор S.

перации светового излучения неорганическими *люминофорами* (кристаллофосфорами) схематически изображен на рис. 17.1. Заметим, что в общем случае энергия испускаемого света меньше энергии возбуждающего облучения, т. е. свечение твердого тела обычно смещено в длинноволновую область по сравнению с возбуждающим лучом. Это возрастание длины волны называется *стоксовским сдвигом*. В люминесцентных лампах — наи-

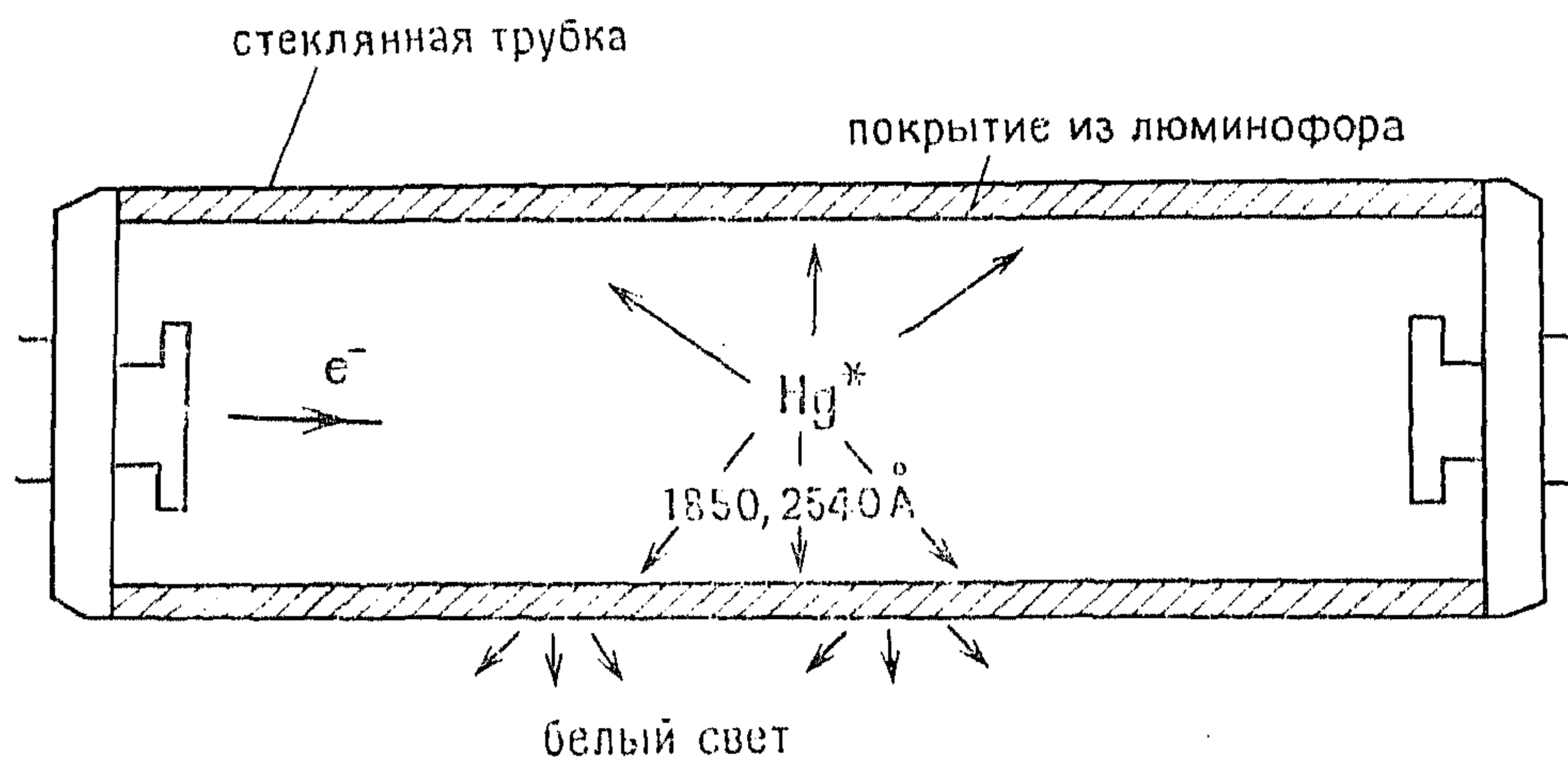


Рис. 17.2. Схема устройства люминесцентной лампы.

более важной области применения неорганических люминофоров — возбуждающим излучением является УФ-свет (ртутные источники излучения). На рис. 17.2 схематически изображено устройство люминесцентной лампы, которая представляет собой стеклянную трубку, внутренняя поверхность которой покры-

та люминофором. Трубка заполняется смесью паров ртути и аргона. При пропускании электрического тока через лампу электроны сталкиваются с атомами ртути, последние возбуждаются, и их электроны переходят на более высокие энергетические уровни. Обратный переход в основное состояние сопровождается испусканием УФ-лучей двух характеристических длин волн 2540 и 1850 Å. Эти лучи попадают на фосфоресцирующее покрытие

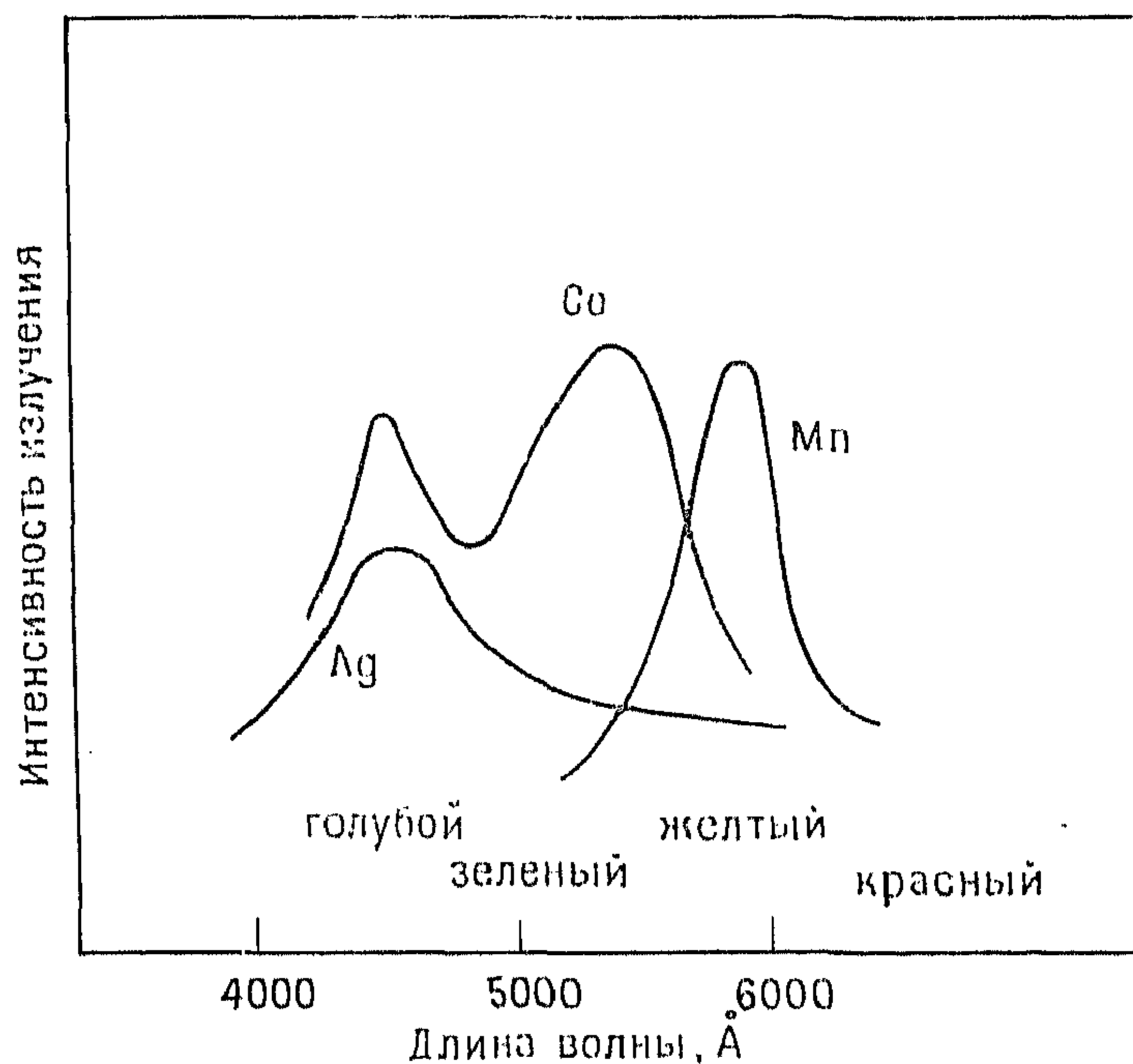


Рис. 17.3. Спектры люминесценции люминофоров на основе ZnS, содержащих различные активаторы, после их облучения УФ-светом.

внутренней поверхности стеклянной трубки, которое испускает белый свет.

На рис. 17.3 приведены примеры спектров испускания люминофоров на основе ZnS, активированных различными катионами. Каждому активатору соответствует характеристический спектр, что придаст кристаллу ZnS определенный цвет. В ходе фотолюминесценции ионы активаторов переходят в возбужденные состояния:

Ион	Основное состояние	Возбужденное состояние
Ag^+	$4d^{10}$	$4d^9 5p^1$
Sb^{3+}	$4d^{10} 5s^2$	$4d^{10} 5s^1 5p^1$
Eu^{2+}	$4f^7$	$4f^6 5d^1$

Материалы основы, используемые для получения кристаллофосфоров, можно разделить на две группы:

1) диэлектрики, характеризующиеся ионным типом связи, например $\text{Cd}_2\text{B}_2\text{O}_5$, Zn_2SiO_4 , апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{Cl}, \text{F})_2$. При введении активаторов в такие вещества возникает серия дискретных энергетических уровней, положение которых модифицируется локальным окружением кристаллической решетки основы. Для качественного описания люминесценции в этих ионных соединениях служит модель конфигурационных координат;

2) полупроводниковые сульфиды с ковалентным характером связи, например ZnS . В них зонная структура основы модифицируется путем добавления локализованных энергетических уровней, возникающих при введении ионов активаторов.

17.1.2. Модель конфигурационных координат

Изобразим график зависимости потенциальной энергии основного и возбужденного электронных состояний центров люминесценции от некоторой обобщенной координаты (чаще всего межатомного расстояния); на рис. 17.4 такая зависимость при-

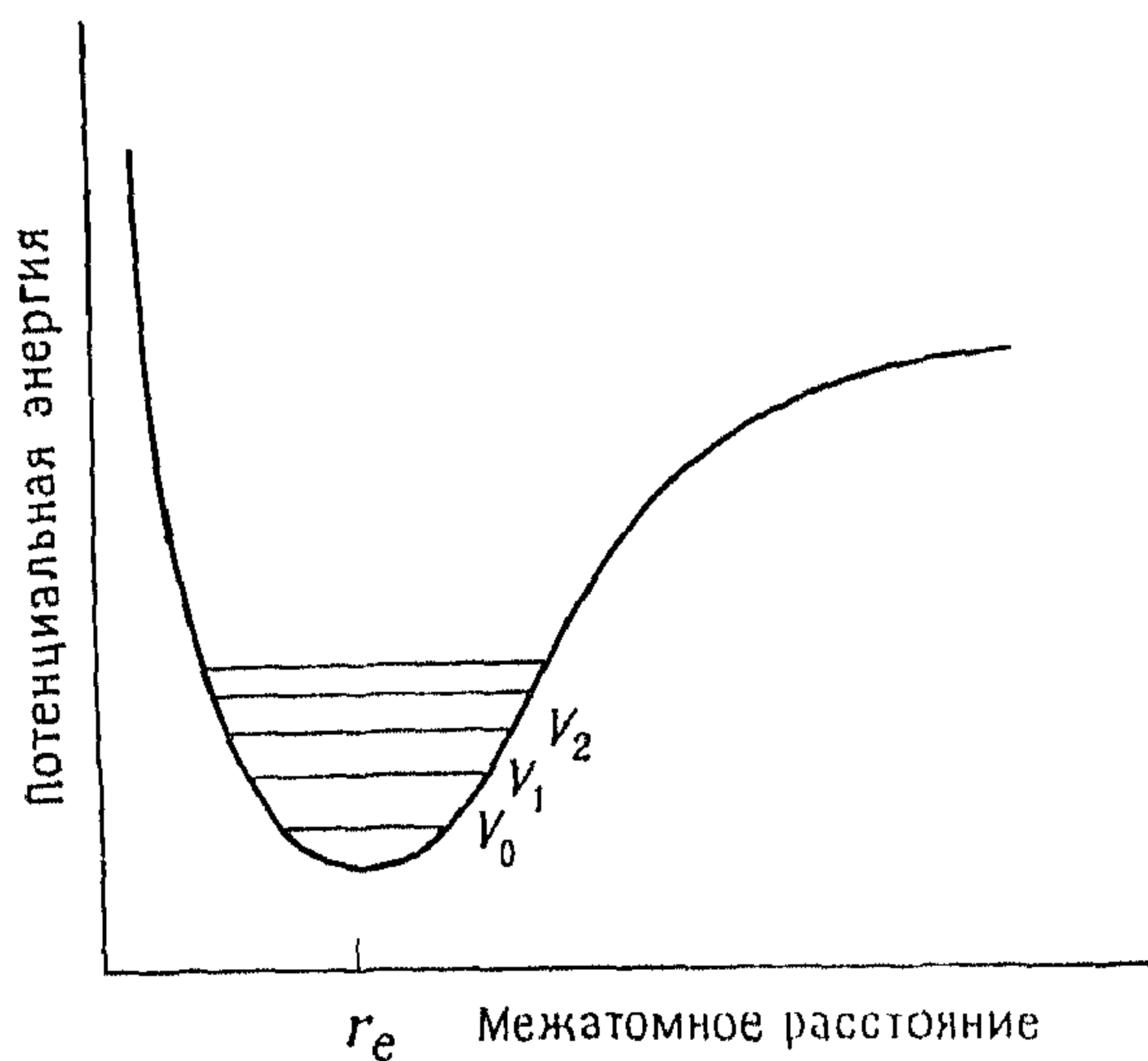


Рис. 17.4. Изменение потенциальной энергии основного состояния центра люминесценции в зависимости от межатомного расстояния в случае ионного кристалла.

ведена для основного состояния. Кривая потенциальной энергии позволяет качественно оценить изменение потенциальной энергии в зависимости от межатомного расстояния. При некоторой равновесной величине длины химической связи r_e кривая потенциальной энергии проходит через минимум. В данном основном электронном состоянии возможны различные дискретные колебательные состояния иона, которым отвечают уровни энергии V_0 , V_1 и т. д. (горизонталы на рис. 17.4).

Каждому электронному состоянию центра люминесценции соответствует кривая потенциальной энергии, аналогичная той, которая приведена на рис. 17.4. Типичное положение кривых потенциальной энергии основного и возбужденного состояний показано на рис. 17.5. Воспользуемся рис. 17.5 для объяснения некоторых особенностей люминесценции.

Во-первых, процесс возбуждения представляет собой переход активного центра с энергетического уровня A основного со-

стояния на один из более высоких колебательных уровней, например уровень B , возбужденного состояния. Во-вторых, в ходе быстрой релаксации в возбужденном состоянии (переход на более низкий колебательный уровень C) происходит некоторая диссипация энергии. Энергия теряется в виде тепла, рассеиваемого кристаллической решеткой основы. В-третьих, активный центр возвращается в свое основное состояние (на уровне A

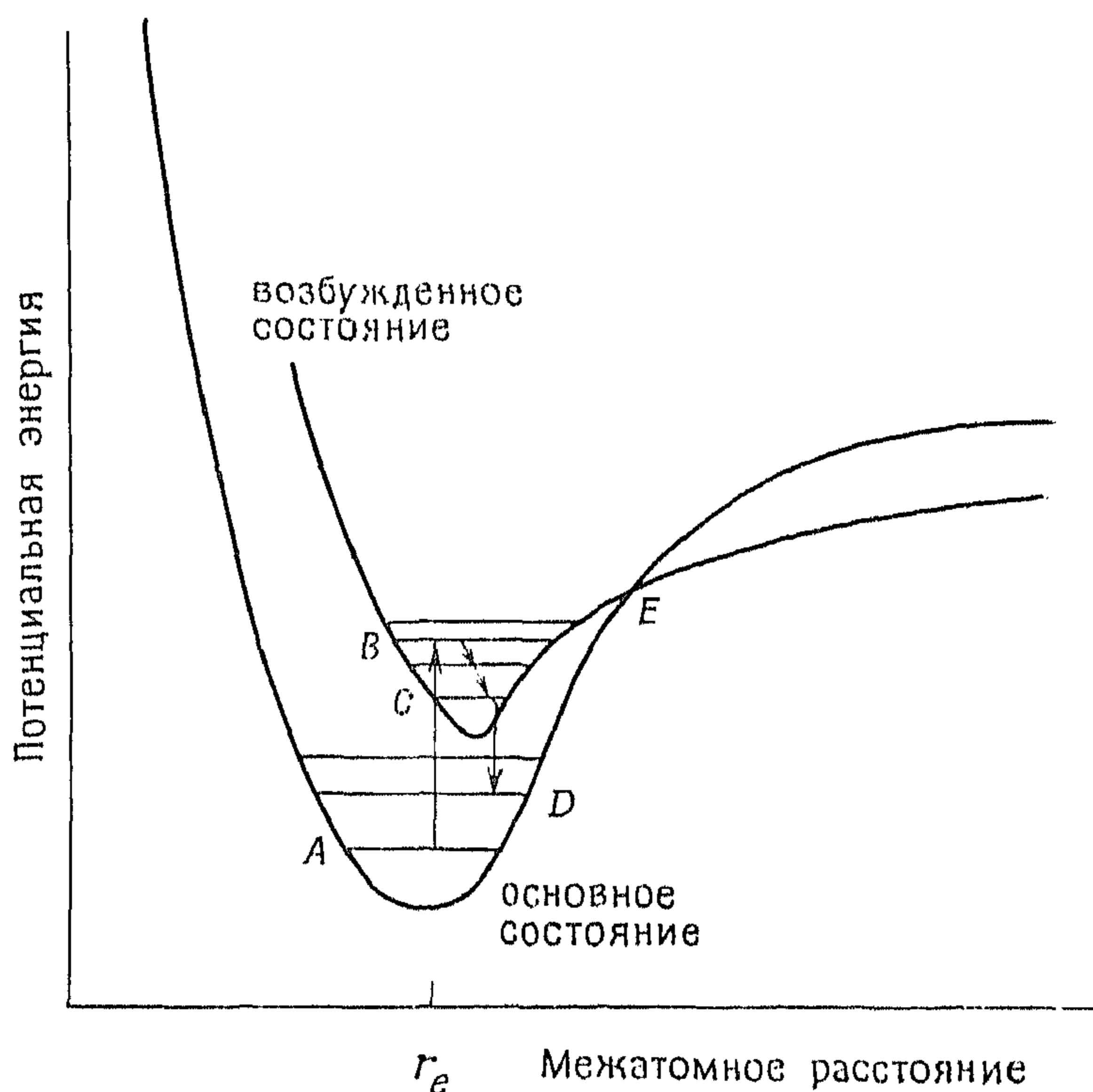


Рис. 17.5. Изменение потенциальной энергии основного и возбужденного состояний центра люминесценции в зависимости от межатомного расстояния.

или D), испуская при этом свет. Поскольку энергия возбуждения перехода $A \rightarrow B$ выше, чем энергия испускания при переходе $C \rightarrow D$, то испускаемое излучение характеризуется большей длиной волны по сравнению с возбуждающим облучением. Это объясняет стоксовский сдвиг.

С помощью рис. 17.5 можно также объяснить явление *термического тушения*, проявляющееся в том, что выше определенной температуры свечение люминофора заметно уменьшается. Из рис. 17.5 видно, что в точке E кривые потенциальной энергии основного и возбужденного состояний пересекаются. В этой точке ион, находящийся в возбужденном состоянии, может переходить обратно в свое основное состояние с той же энергией. Затем он может перемещаться на более низкие колебательные уровни основного состояния путем ряда последовательных переходов. Таким образом, точка E является своеобразной переваль-

ной точкой. Если ион при переходе в возбужденное состояние приобретает достаточно энергии и достигает точки E , он может попасть на один из колебательных уровней основного состояния. Если это произойдет, то вся высвобождающаяся энергия выделится в виде колебательной энергии, и люминесценции не наблюдается. Поэтому энергия, отвечающая точке E , называется критической энергией. Такой критический уровень энергии может быть достигнут путем нагревания, так как при этом увеличивается тепловая энергия ионов и становится возможным их переход на более высокие колебательные уровни.

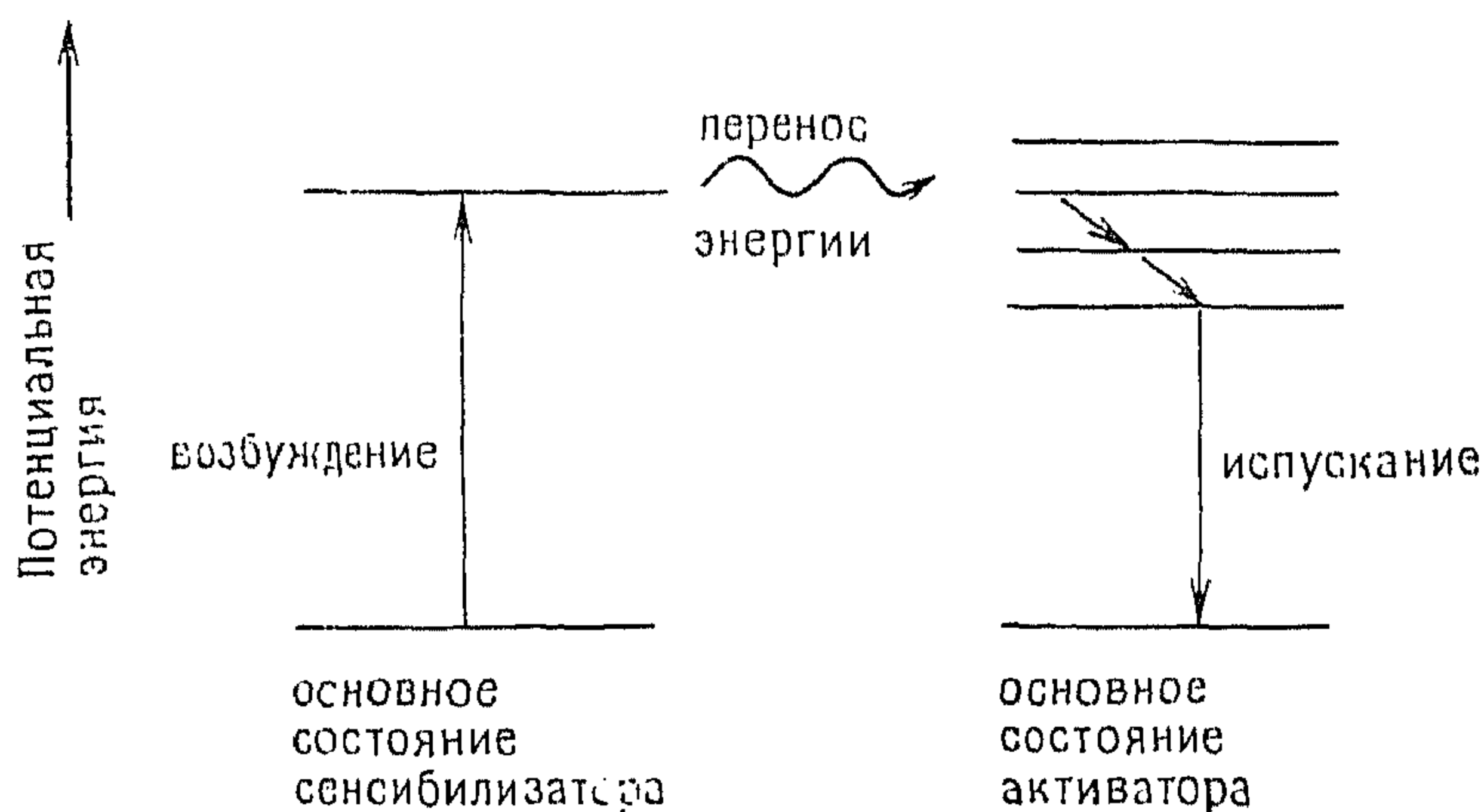


Рис. 17.6. Безызлучательный перенос энергии в случае люминофоров, содержащих сенсibilизатор.

Описанный выше для объяснения явления термического тушения тип перехода — один из примеров так называемых *безызлучательных переходов*. При таких переходах возбужденный ион теряет часть своей избыточной энергии путем передачи колебательной энергии своему окружению в кристаллической решетке основы. В этом случае возбужденный ион может вернуться на более низкий энергетический уровень, не испуская электромагнитного излучения, т. е. света.

Другой тип безызлучательных переходов имеет место в случае сенсibilизированных люминофоров. Этот переход называют *безызлучательным переносом энергии* (рис. 17.6). Безызлучательный перенос энергии осуществляется, если: 1) энергетические уровни ионов активатора и сенсibilизатора в возбужденном состоянии близки между собой; 2) ионы активатора и сенсibilизатора занимают относительно близкие позиции в кристаллической решетке основы. В этом случае под действием возбуждающего облучения в возбужденное состояние переходят прежде всего ионы сенсibilизатора. Затем происходит перенос энергии на соседние ионы активатора. При этом в ходе переноса не про-

исходит потери энергии (или теряется лишь очень незначительная доля энергии), ионы же сенсibilизатора переходят обратно в основное состояние. И наконец, ионы активатора переходят в свое основное состояние, излучая свет (люминесцируя).

Безызлучательный перенос энергии лежит в основе *отравляющего действия* некоторых примесей. Механизм отравляющего действия заключается в переносе энергии от сенсibilизатора или активатора на примесный атом. При этом энергия рассеивается в кристаллической решетке основы, переходя в колебательную энергию. При получении кристаллофосфоров необходимо удалять ионы, склонные к безызлучательным переходам в основное состояние (например, Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+}).

17.1.3. Некоторые фосфоресцирующие материалы

К настоящему времени экспериментально изучено множество систем типа «основа — активатор» с целью определения их основных характеристик как люминофоров. Многие из этих систем оказались весьма перспективными для практического использования. Однако дальнейший прогресс в создании новых люминесцентных материалов связан с теоретическим выяснением соотношения между кристаллической структурой и положением энергетических уровней легирующих ионов.

Приведем некоторые примеры применения люминофоров. В люминесцентных лампах широко используются люминофоры на основе апатита с добавками ионов Mn^{2+} и Sb^{3+} . Сам фтороапатит имеет формулу $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. При введении ионов Sb^{3+} он светится синим цветом, а добавки Mn^{2+} дают оранжево-желтое свечение. Совместное же присутствие ионов Mn^{2+} и Sb^{3+} приводит к широкому спектру испускания фосфоресцентного материала, который охватывает почти всю область белого света. Путем частичного замещения ионов F^- во фтороапатите на ионы Cl^- можно достигнуть некоторого изменения распределения длин волн в спектре испускания. Такой эффект объясняется тем, что подобное замещение ведет к изменению положения энергетических уровней ионов активатора и, следовательно, к изменению длин волн испускаемого излучения. Таким образом, варьирование химического состава люминофора — вполне эффективное средство достижения желаемой окраски при свечении. В табл. 17.1 указаны люминофоры, используемые в люминесцентных лампах.

Важное значение как ион-активатор имеет ион Eu^{3+} . Его введение в люминофор дает красное свечение, что используют, например, при изготовлении экранов цветных телевизоров. В люминофоре $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ группа $[\text{VO}_4]^{3-}$ поглощает энергию катодных лучей в электронно-лучевых трубках, эмитером (испускате-

лем) же энергии является ион Eu^{3+} . Перенос заряда от группы $[\text{VO}_4]^{3-}$ на ион Eu^{3+} , по-видимому, безызлучательный процесс, протекающий по обменному механизму через кислородные ионы. Таким же механизмом обменного взаимодействия объясняется возникновение антиферромагнитного упорядочения ионов Ni^{2+} в NiO (гл. 16). Перенос энергии в люминофорах по обменному механизму будет особенно эффективным, если химические связи металл — кислород — металл будут направлены вдоль одной линии. Именно в этом случае достигается максимальное перекрытие атомных орбиталей. В люминофоре $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ угол

Таблица 17.1. Некоторые люминофоры, используемые в люминесцентных лампах [1]

Люминофор	Активатор	Цвет
Виллемит Zn_2SiO_4	Mn^{2+}	Зеленый
Y_2O_3	Eu^{3+}	Красный
Диопсид $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$	Ti	Синий
Волластонит CaSiO_3	Pb, Mn	Оранжево-желтый
$(\text{Sr}, \text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2$	Sn	Оранжевый
Фтороапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})$	Sb, Mn	«Белый»

между связями ванадий — кислород — европий составляет 170° , поэтому перенос энергии осуществляется весьма быстро.

При добавлении в качестве активатора ионов Eu^{3+} в принципе возможны энергетические переходы на различные f -уровни и с различных f -уровней. Эти разные переходы действительно наблюдаются, и поэтому окраска таких люминофоров зависит от кристаллической структуры основы, и в особенности от симметрии позиции, которую занимает ион Eu^{3+} . Если ион Eu^{3+} попадает в центр симметрии (как в случае легированных европием кристаллов NaLuO_2 и $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$), то наиболее вероятен переход типа ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. В результате свечение этих люминофоров имеет оранжевый цвет. Если ион Eu^{3+} находится в нецентросимметричной позиции (как в случае $\text{NaGdO}_2:\text{Eu}^{3+}$), то наиболее вероятен переход типа ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и цвет свечения красный. Таким образом, кристаллическая структура основы имеет первостепенное значение для окраски люминофора.

При изготовлении экранов цветных телевизоров используют катодолюминофоры трех цветов:

1) красный (обычно используют упоминавшийся ранее $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$);

- 2) синий ($\text{ZnS} : \text{Ag}^+$);
- 3) зеленый ($\text{ZnS} : \text{Cu}^+$).

При изготовлении экранов черно-белых телевизоров используют смеси «синего» ($\text{ZnS} : \text{Ag}^+$) и «желтого» ($(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S} : \text{Ag}^+$) катодолуминофоров.

17.1.4. Антистоксовские люминофоры

Антистоксовские люминофоры — относительно новый класс светящихся материалов, к которым в последние годы проявляется повышенный интерес. Отличительная особенность этих веществ состоит в том, что они испускают поток фотонов большей энергии (меньшей длины волны), чем первичное возбуждающее облучение. Применение антистоксовских люминофоров позволяет преобразовывать инфракрасное излучение в электромагнитное излучение большей энергии, в видимый свет. Закон сохранения энергии, конечно, не нарушается. Дополнительная энергия, естественно, поглощается люминофором, но процесс возбуждения протекает в две или более стадии (рис. 17.7).

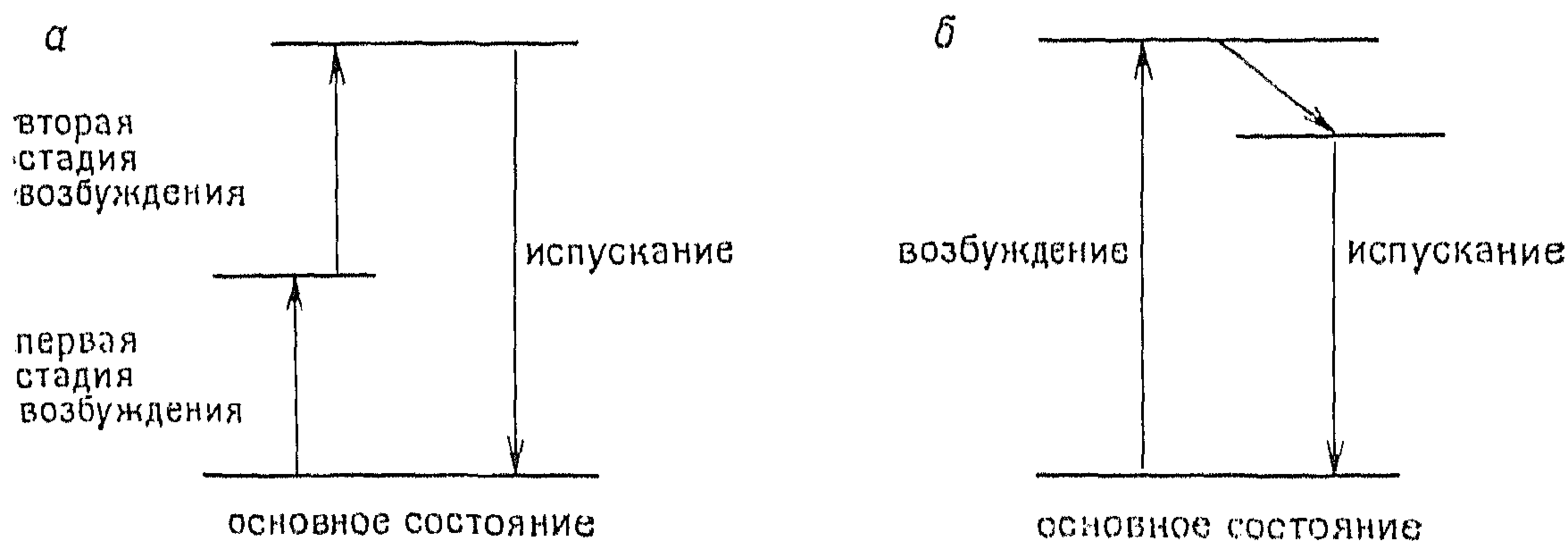


Рис. 17.7. Схематическое изображение процессов, протекающих в антистоксовских (а) и обычных (б) люминофорах.

В настоящее время наиболее подробно исследованы антистоксовские люминофоры на основе YF_3 , $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ и $\alpha\text{-NaYF}_4$, которые легированы ионами Yb^{3+} (сенситизатор) и Er^{3+} (активатор). При облучении таких люминофоров инфракрасным светом возникает свечение зеленого цвета. При этом осуществляется перенос двух фотонов, поглощенных ионами Yb^{3+} в ходе ИК-облучения материала, на соседние ионы Er^{3+} . После двухстадийного процесса возбуждения активатора (рис. 17.7) начинается испускание электромагнитных волн видимой части спектра.

17.2. Лазеры

Работа твердотельных лазеров основана на использовании люминофоров, удовлетворяющих некоторым особым требованиям. Термин лазер составлен из первых букв английских слов **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation (усиление света стимулированным испусканием излучения). Процесс возбуждения заключается в переводе активных центров в возбужденное состояние (так называемая накачка), в котором они могут пребывать достаточно длительное время. Состояние, характеризующееся тем, что большая часть активных центров находится в возбужденном состоянии, называется «инверсной заселенностью». В лазерах испускание фотона света одним активным центром стимулирует испускание света другими центрами, причем все излучаемые электромагнитные волны распространяются в одной фазе. Таким образом, возникает интенсивный пучок или импульс когерентного излучения.

В 1960 г. Мейман сообщил об изобретении первого рубинового лазера. В настоящее время можно говорить о существовании самостоятельного направления науки и техники, связанного с исследованием и применением лазеров в различных областях человеческой деятельности: фотографии, хирургии, средствах связи, для точных измерений и многих других. Открыты многие типы лазерных систем. Все используемые лазеры можно разделить на три типа: газовые лазеры, лазеры на красителях с подстраиваемой длиной волны и твердотельные лазеры. В цели автора не входило дать общий обзор всех лазерных систем; коснемся лишь некоторых вопросов, связанных с работой твердотельных лазеров.

17.2.1. Рубиновый лазер

Рубиновый лазер был первым оптическим квантовым генератором. И сегодня, более двадцати лет спустя, он находит широкое применение. Наиболее важная часть рубинового лазера — монокристалл Al_2O_3 , легированный небольшим количеством ($\sim 0,05$ масс. %) Cr^{3+} . Ионы Cr^{3+} замещают ионы Al^{3+} в искаженных октаэдрах кристаллической решетки корунда (структура корунда близка структуре ильменита FeTiO_3 ; см. разд. 16.3.5). При введении Cr_2O_3 в монокристаллы Al_2O_3 белого цвета последние окрашиваются в красный (при малой концентрации ионов Cr^{3+}) или зеленый (при больших концентрациях ионов Cr^{3+}) цвет. Твердые растворы системы Al_2O_3 — Cr_2O_3 обсуждались ранее в гл. 10.

На рис. 17.8 схематически показано положение энергетических уровней иона Cr^{3+} в рубине. Накачку лазера производят

с помощью мощной вспышки света, например ксеноновой лампы. При этом d -электроны ионов Cr^{3+} могут переходить из основного состояния $^4A_2$ в более высокие состояния $^4F_2$ и $^4F_1$. Затем быстро протекает безызлучательный переход на уровень ^2E . Время пребывания электронов в возбужденном состоянии ^2E весьма велико и составляет $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ с. Это значит, что успевает образоваться состояние инверсной заселенности. Ла-

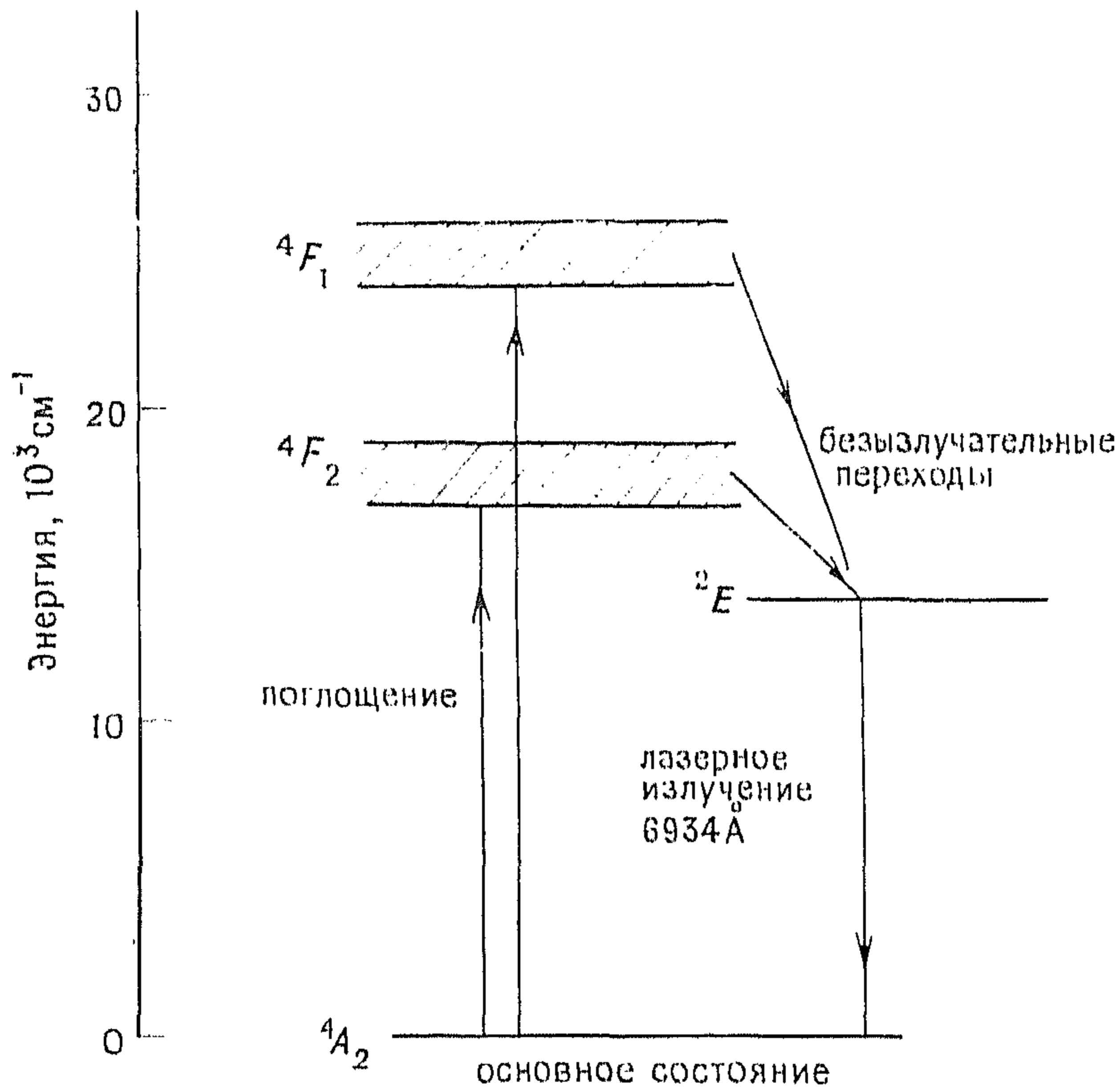


Рис. 17.8. Энергетические уровни иона Cr^{3+} и лазерное излучение в кристалле рубина.

зерное излучение возникает при переходе электронов из возбужденного состояния ^2E в основное состояние. Этот переход стимулируется одновременно для многих ионов, причем излучаемые электромагнитные волны распространяются в одной фазе. Длина волны мощного когерентного импульса красного света составляет 6934 Å.

На рис. 17.9 изображена схема устройства рубинового лазера. Основная часть лазера — рубиновый стержень длиной несколько сантиметров и диаметром 1—2 см. Как показано на рис. 17.9, рубиновый стержень окружает в виде спирали газоразрядная импульсная лампа. Возможно и другое расположение лампы рядом со стержнем. В этом случае лампа и рубиновый стержень помещаются внутри отражающего кожуха так, чтобы стержень интенсивно облучался со всех сторон. С одного торца

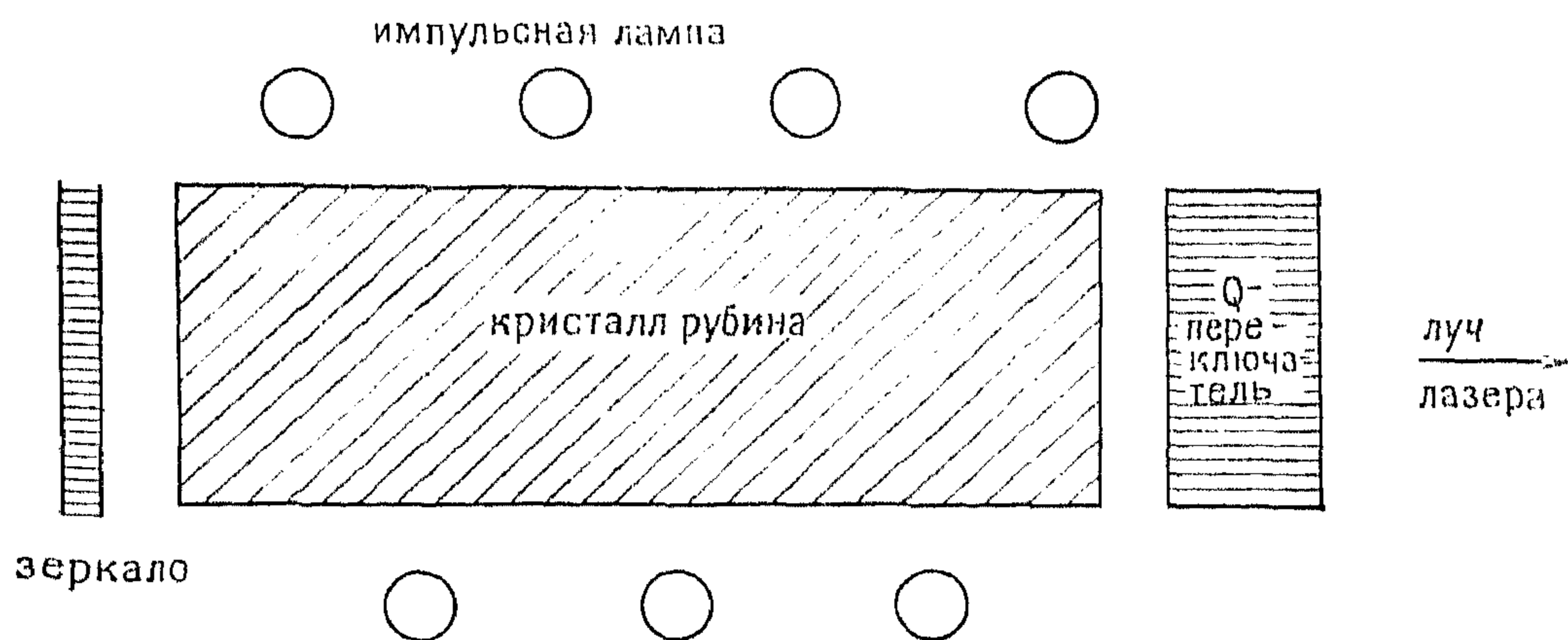
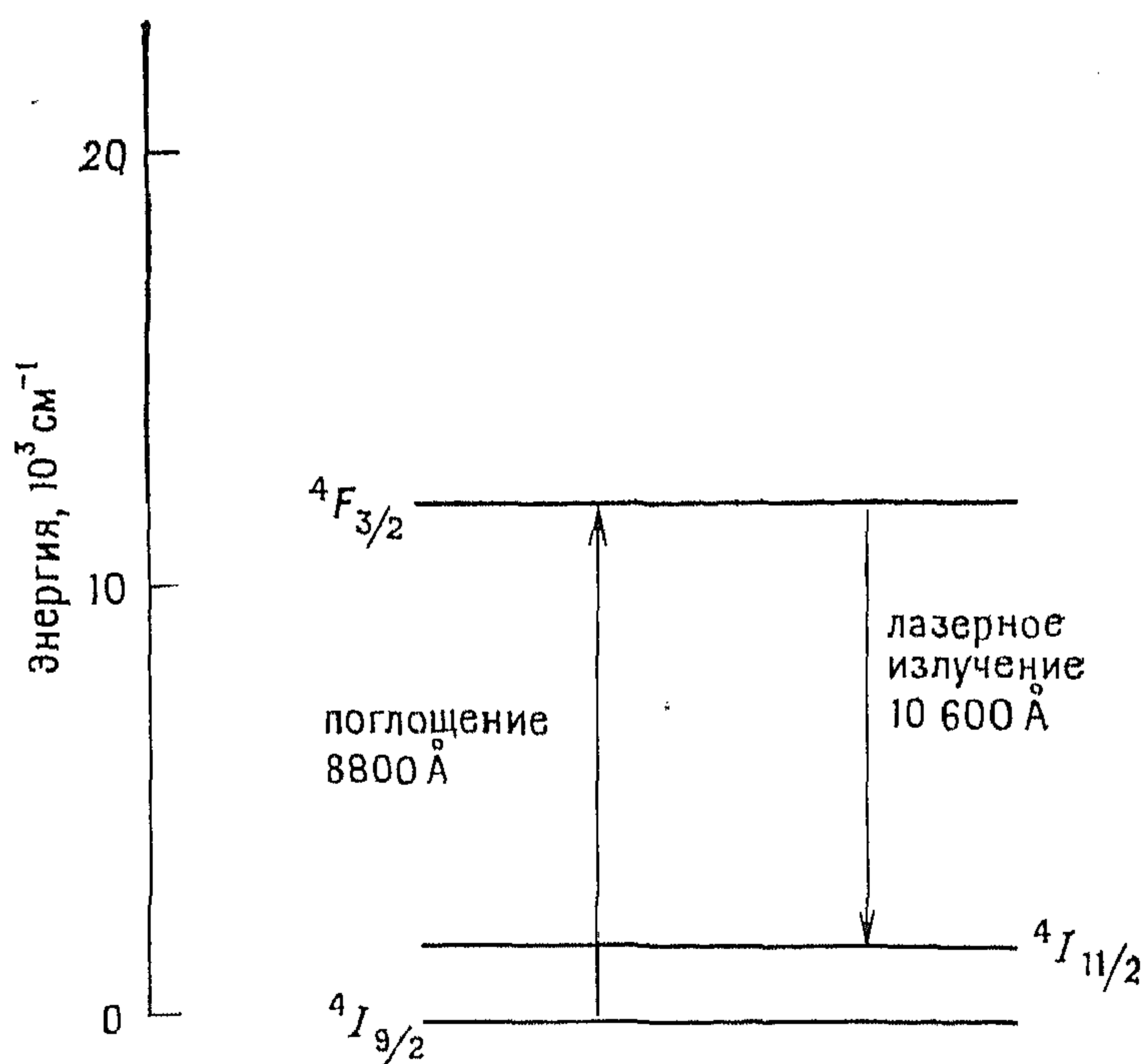


Рис. 17.9. Схема устройства рубинового лазера.

стержня устанавливается зеркало для отражения импульса испускаемого света обратно в сторону рубинового стержня. С другого конца стержня ставят специальное устройство — так называемый Q-переключатель, который может либо выпускать луч лазера из системы, либо отражать его обратно для нового цикла. Q-Переключатель обычно представляет собой вращающееся зеркало, которое в строго определенное время выпускает лазерный луч из системы. Такая конструкция позволяет добиться излучения оптимальной интенсивности, так как импульс испускаемого света, прошедший после отражения в зеркале вперед и назад, вдоль стержня, увеличивает интенсивность излучения.

Рис. 17.10. Энергетические уровни иона Nd^{3+} в неодимовых лазерах.

Это связано с тем, что лазерный луч стимулирует испускание новыми активными центрами, причем стимулированное излучение когерентно начальному импульсу света.

17.2.2. Неодимовые лазеры

В качестве основы люминофоров, используемых в неодимовых лазерах, служит либо стекло, либо алюмо-иттриевый гранат $Y_3Al_5O_{12}$ (свойства алюмо-иттриевого и других гранатов обсуждались в разд. 16.3.4). Активными центрами в этих материалах являются ионы Nd^{3+} . На рис. 17.10 показано положение энергетических уровней и схема энергетических переходов, реализующихся при работе неодимовых лазеров. Возбуждающее облучение люминофора проводят с помощью мощной лампы. При поглощении энергии возможны переходы на несколько энергетических уровней (на рисунке изображен переход лишь в одно возбужденное состояние). Далее следует безызлучательный переход на возбужденный уровень $^4F_{3/2}$, с которого осуществляется переход в состояние $^4I_{11/2}$. Последний переход сопровождается лазерным излучением с длиной волны 10 600 Å (для неодимового стекла) или 10 640 Å (для $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$). Время пребывания в состоянии $^4F_{3/2}$ достаточно велико ($\sim 10^{-4}$ с) и зависит от концентрации ионов Nd^{3+} . Это позволяет возникать состоянию инверсной заселенности. На основе материалов, содержащих ионы Nd^{3+} в качестве активаторов, созданы лазеры высокой мощности.

Упражнения

17.1. Какие общие требования предъявляются к твердым материалам, используемым в лазерах?

17.2. Антистоксовские люминофоры испускают свет меньшей длины волны, чем длина волны возбуждающего излучения. Объясните, почему не нарушается при этом закон сохранения энергии.

Литература

1. Burrus H. L., Lamp Phosphors, Mills and Boon, 1972.
2. Deluca J. A., An introduction to luminescence in inorganic solids, J. Chem. Ed., 57, 541 (1980).
3. Evans T. R., Applications of Lasers to Chemical Problems, Wiley, 1982.
4. Maiman T. H., Stimulated optical radiation in ruby, Nature, 187, 493 (1960).
5. Moore C. B., Chemical and Biochemical Applications of Lasers, Academic Press, 1974.
6. Newnham R. E., Structure — Property Relations Springer-Verlag, 1975.

Дополнительная литература. Башкин А. С., Игошин В. И., Ораевский А. Н., Щеглов В. А. Химические лазеры. /Под ред. Басова Н. Г. — М.: Наука, 1982; Казанкин О. Н., Марковский Л. Я., Миронов И. А. и др. Неорганические люминофоры. — Л.: Химия, 1975; Левшин В. Л., Левшин Л. В. Люминесценция и ее применение. — М.: Наука, 1972.

Стекло — один из самых древних синтетических материалов, используемых человечеством. Сведения о стекле накапливались в течение многих веков, но научный подход к исследованию стекла зародился лишь в начале XIX в. благодаря работам Фарадея и его современников. К настоящему времени исследованием стекол занимается самостоятельное научное направление, которое быстро развивается благодаря привлечению самых современных методов изучения структуры и свойств стекол. Исследование стекол имеет и отчетливые практические приложения, поскольку постоянно создаются новые стеклообразные материалы со специальными характеристиками. Известно два основных определения стекла. В одном определении акцентируется внимание на наиболее распространенном способе получения стекла. Этот способ заключается в охлаждении расплава без его закристаллизовывания до того момента, пока за счет резкого повышения вязкости не возникает упругое твердое тело. Согласно второму определению, первостепенное значение имеет структура стекла: стекло — это аморфное твердое тело, в котором отсутствует дальний порядок и периодичность в расположении атомов. По-видимому, ни то ни другое определение нельзя считать идеальным. Ведь в настоящее время помимо охлаждения расплавов известны и другие методы получения стекол, например высушивание гелей или осаждение из паровой фазы. Известно, что аморфный твердый материал, аналогичный по свойствам кварцевому стеклу, можно приготовить путем гидролиза тетраметилортосиликата $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ и последующего нагревания желеобразного продукта до $\sim 550^\circ\text{C}$. В связи с этим вполне правомочны и такие вопросы: любое ли аморфное твердое тело можно считать стеклом или относится ли стекло просто к одному из типов некристаллических твердых тел.

Существует широкий круг материалов, который образуют стекла. Наибольшее значение для практики имеет ряд неоргани-

ческих силикатов и боратов. Однако стекла также можно получать из некоторых водных растворов, смесей расплавленных солей, металлических и полупроводниковых расплавов, жидких органических соединений. В данной главе речь пойдет в основном о структуре, свойствах и применении оксидных (главным образом силикатных) стекол, а также о некоторых новых стеклах, имеющих интересные свойства и области применения.

18.1. Факторы, влияющие на стеклообразование

18.1.1. Оксидные стекла. Электроотрицательность и тип химической связи

Перечень стеклообразующих оксидов включает в основном следующие: SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 . Элементы, образующие эти оксиды, находятся в довольно узкой области периодической системы (рис. 18.1) и характеризуются средними значениями электроотрицательности, т. е. электроотрицательность этих элементов не настолько мала, чтобы они образовывали ионные соединения (такие, как MgO или NaCl), но и не настолько велика, чтобы на их основе возникали соединения с молекулярной структурой и ковалентными связями (типа CO_2).

Характер связей в соединениях таких элементов — смешанный (ионный и ковалентный), а их структуры представляют собой обычно трехмерный полимерный каркас. Оксиды других элементов, находящихся по соседству в периодической системе, также проявляют склонность к стеклообразованию. Некоторые из них, такие, как As_2O_3 и Sb_2O_3 , переходят в стеклообразное состояние лишь при очень большой скорости охлаждения расплава.

Другие, например Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Bi_2O_3 , SeO_2 , TeO_2 , называют *условными стеклообразователями*, так как сами по себе они стекло не образуют, но в присутствии некоторых других нестеклообразующих оксидов все-таки возникают стеклообразные фазы. Например, в системе $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3$ существует область составов, в которой стекла образуются при охлаждении расплавов, хотя ни для CaO , ни для Al_2O_3 не известны стеклообразные формы. Стеклообразующие оксиды (SiO_2 , B_2O_3 и др.) могут образовывать стекла как в чистом виде, так и при добавлении к ним значительных количеств нестеклообразующих оксидов. Например, стекла легко образуются при добавлении к SiO_2 или B_2O_3 до 20—40% оксидов щелочных металлов.

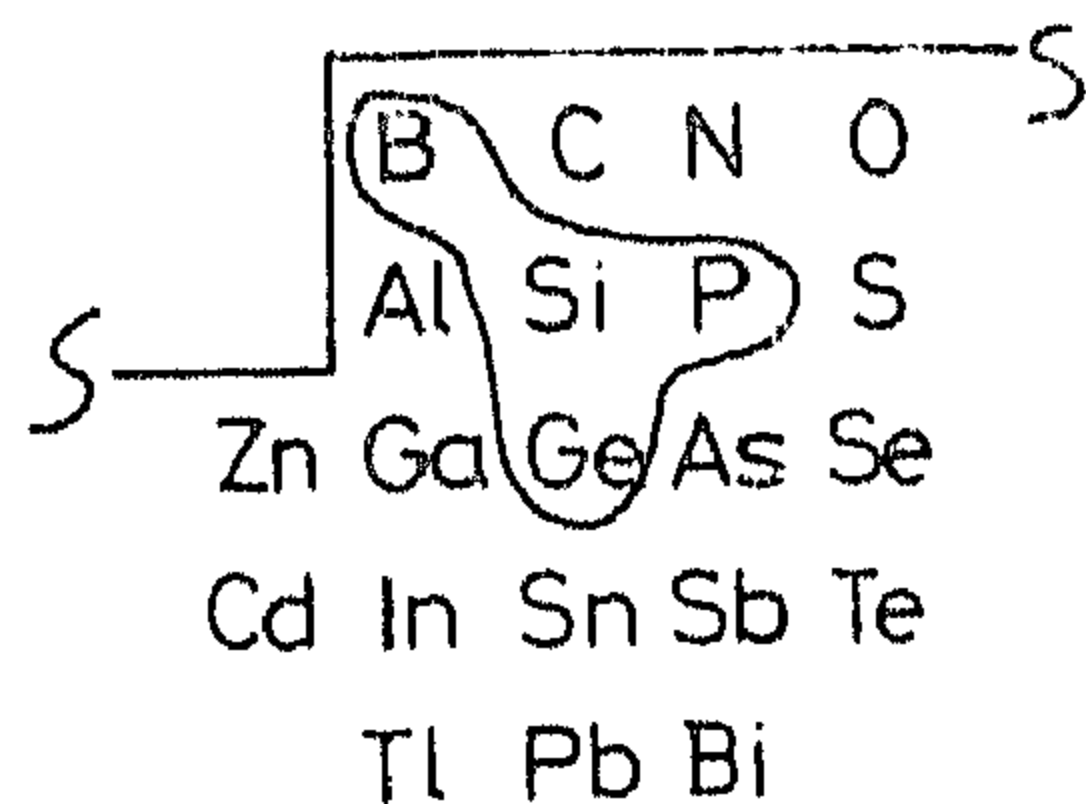


Рис. 18.1. Элементы, оксиды которых склонны к стеклообразованию.

18.1.2. Вязкость

Вязкость расплава несколько выше температуры плавления несомненно является важным фактором в процессе стеклования. Все стеклообразующие оксиды (рис. 18.1) в расплавленном состоянии характеризуются очень высокой вязкостью. Так, вязкость оксида кремния выше температуры плавления (при 1715°C) составляет $\sim 10^7$ П (разд. 18.6). В противоположность этому многие неорганические соединения, не склонные к стеклообразованию, в жидком состоянии характеризуются низкой вязкостью. Так, вязкость воды при 0°C или расплавленного хлорида лития при 613°C составляет $\sim 2 \cdot 10^{-2}$ П. Вязкость расплава определяется структурой и типом химических связей. Расплавленный оксид кремния имеет аморфную полимерную структуру с прочными связями $\text{Si}-\text{O}$, благодаря этому и высокую вязкость. Для того чтобы такая жидкость закристаллизовалась, необходимо разрушить и переориентировать прочные химические связи и провести перегруппировку атомов. Ясно, что подобные процессы в вязком полимерном расплаве протекают с большим трудом, чем в ионных или молекулярных жидкостях. Однако существуют и некоторые исключения в таком общем подходе к вязкости как к критерию склонности расплава к стеклообразованию. Вот два примера жидкостей, имеющих низкую вязкость в жидком состоянии и тем не менее образующих при охлаждении стекло: а) водные растворы ZnCl_2 ; б) расплавленная смесь LiNO_3 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

18.1.3. Влияние структуры. Правила Захариасена

Захариасен (1932 г.) изучил относительную склонность простых оксидов к стеклообразованию и сделал вывод о том, что важнейшим условием стеклообразования является способность вещества образовывать непрерывную трехмерную сетчатую структуру, в которой отсутствует дальний порядок. На основании такого подхода Захариасен сформулировал ряд правил, которые играют большую роль при изучении стеклообразного состояния твердых тел. Поскольку строение стекол обычно неизвестно, эти правила оперируют с кристаллическими структурами соответствующих оксидов, из которых образуются или не образуются стекла. Такое допущение вполне разумно, так как кристаллические и стеклообразные модификации оксидов характеризуются, видимо, одинаковым типом химической связи, одними и теми же координационными полиэдрами и т. п. При обсуждении этих правил необходимо различать кислородные атомы и «другие» атомы в бинарных оксидах. Правила Захариасена формулируются следующим образом:

- 1) атом кислорода может быть связан максимально с двумя «другими» атомами;
- 2) координационные числа «других» атомов невелики;
- 3) образуемые кислородными атомами координационные полиэдры, в которых находятся «другие» атомы, сочленяются друг с другом вершинами, а не гранями или ребрами;
- 4) полиэдры объединены друг с другом в трехмерную сетку.

Четвертое правило уже обсуждалось выше. Наличие сетчатой структуры, особенно в совокупности с высокой вязкостью расплава, существенно способствует стеклообразованию.

Выполнение первого и третьего правил открывает возможность существования в стекле или в расплаве трехмерной сетчатой структуры, в которой отсутствует дальний порядок. Так, кварцевое стекло построено из сочлененных вершинами тетраэдров SiO_4 , в которых каждый кислородный атом связан только с двумя атомами кремния. Такая нежесткая структура способствует тому, что валентные углы между связями кислородного атома Si—O—Si могут изменяться в широких пределах, не приводя к разрушению самих тетраэдров. Таким образом, возможна реализация трехмерной сетчатой структуры, в которой отсутствуют дальний порядок и периодичность расположения атомов. В каждой полиморфной модификации кристаллического оксида кремния (кварц, кристобалит и др.) величина валентных углов Si—O—Si строго постоянна, что приводит к регулярному расположению тетраэдров SiO_4 . И кристаллический оксид кремния, и кварцевое стекло имеют сетчатые структуры, но сама структура сетки у них различная: одна сетка — регулярная, упорядоченная, другая — нерегулярная, разупорядоченная. Если структура такова, что кислород имеет высокое координационное число (см. первое правило), то в особенности при сочленении полиэдров ребрами или гранями (см. третье правило) возникают затруднения с образованием неупорядоченной сетки (естественно при условии, что внутри полиэдров существует полный порядок).

Второе правило тесно связано с первым. Для соединений определенного состава координационные числа различных атомов взаимно обуславливают друг друга. Так, в SiO_2 КЧ атома кремния равно 4 и, следовательно, для кислорода КЧ должно составлять 2 (гл. 8).

Посмотрим, насколько приведенные выше правила применимы к оксидам элементов других групп периодической системы. В оксидах щелочных и щелочноземельных металлов, не образующих стекол, очевидно, эти правила не выполняются. Например, в Na_2O КЧ кислорода равно 8, а в MgO — 6 (см. первое правило), и полиэдры, составляющие структурную основу их кристаллических решеток (NaO_4 и MgO_6), сочленены ребрами, а не вершинами.

К оксидам третьей группы правила Захариасена применимы только в том случае, если «другие» элементы имеют КЧ 3. Так, если исходить из формулы M_2O_3 , «другие» элементы должны координировать вокруг себя три атома кислорода, чтобы координационное число кислородного атома было равно двум (первое правило). В B_2O_3 это условие выполняется (атом бора находится в центре треугольников из кислородных атомов), а в Al_2O_3 не выполняется (алюминий занимает положение в центре октаэдра из кислородных атомов). Такая структура оксидов бора и алюминия хорошо коррелирует с их способностью к стеклообразованию.

Для оксидов элементов IV и V групп правила выполняются в том случае, если «другие» элементы находятся в тетраэдрическом окружении атомов кислорода. Лишь такой вариант структуры позволяет кислороду иметь КЧ 2 (в случае элементов IV группы) и в среднем несколько меньше двух (элементы V группы). Дробные координационные числа, естественно, невозможны. Например, в P_2O_5 часть кислородных атомов имеет КЧ 2, а остальные атомы кислорода — КЧ 1.

Используя сформулированные правила, Захариасен смог прогнозировать склонность некоторых оксидов к стеклообразованию, подтвердив затем свои ожидания экспериментально (для V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Sb_2O_5 , P_2O_3 , Sb_2O_3).

В последние годы установлено, что правила Захариасена все же имеют некоторые ограничения. Например, были получены оксидные стекла, не удовлетворяющие этим правилам. В частности, существуют стекла, не имеющие трехмерную сетчатую структуру. Эти примеры вовсе не свидетельствуют о бесполезности правил Захариасена, а лишь еще раз напоминают о затруднениях, которые ожидают теоретиков и экспериментаторов при создании общей структурной теории стеклообразования.

18.1.4. Критерии Сана и Роусона

Известны и другие корреляции между особенностью кристаллической структуры и склонностью простых оксидов к стеклообразованию. Сан предположил, что весьма важной характеристикой является прочность связи кислорода с «другими» элементами. Он обратил внимание на то, что энергия связи в стеклообразующих оксидах составляет ≥ 330 кДж/моль, в то время как энергия связи кислорода с ионами модификаторов, которые не участвуют в образовании сетчатой структуры, существенно меньше.

Роусон модифицировал критерий Сана и связал склонность к стеклообразованию с отношением энергии связи к температуре плавления. Это отношение должно характеризовать как проч-

ность связи, так и тепловую энергию, необходимую для разрыва связей, которая зависит от температуры. Практически невозможно закристаллизовать стеклообразный V_2O_5 , и это полностью соответствует критерию Роусона, так как температура плавления V_2O_5 невелика и составляет $\sim 400^\circ\text{C}$. С помощью этого критерия можно также объяснить, почему в бинарных системах область стеклообразования часто находится вблизи низкотемпературной эвтектики. В этом отношении показательна система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$: ни CaO , ни Al_2O_3 не способны образовывать стекла (если не учитывать получение тонких пленок методом сверхбыстрой закалки), но в области составов между CaAl_2O_4 (CA) и $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C_3A) (рис. 19.8) стекло легко образуется. Эти составы лежат вблизи низкотемпературной эвтектики (температуры ликвидуса $\sim 1400-1600^\circ\text{C}$).

Дополнительно к вышесказанному необходимо учитывать, что в бинарных и многокомпонентных стеклообразующих системах состав стекла может существенно отличаться от состава соответствующей кристаллической фазы. Поэтому для кристаллизации охлаждаемого расплава необходимо, чтобы диффузия атомов и ионов осуществлялась в достаточно больших областях расплава. Это ведет к уменьшению скорости кристаллизации и к возрастанию вероятности стеклообразования.

18.2. Термодинамика процесса стеклования.

Поведение жидкостей при охлаждении

При охлаждении в расплавах могут протекать два различных процесса. Либо расплав кристаллизуется при температуре плавления или несколько ниже этой температуры, либо он значительно переохлаждается и без кристаллизации переходит в стеклообразное состояние. На рис. 18.2 приведены температурные зависимости объема в системах, где идет кристаллизация или стеклообразование. Изменение объема при охлаждении большинства нестеклообразующих расплавов может быть описано кривой $abcd$. При температуре $T_{\text{пл}}$ начинается кристаллизация (отрезок bc), хотя иногда перед началом кристаллизации из-за кинетических затруднений может происходить некоторое переохлаждение расплава. Большой наклон отрезка ab по сравнению с наклоном cd указывает на то, что коэффициент термического расширения жидкости обычно больше, чем твердой фазы.

Изменение объема при охлаждении стеклообразующей системы показано кривыми $abef$ и $abgh$. В области be существует переохлажденная незамороженная жидкость. В этой области при любой температуре жидкость быстро достигает состояния внутреннего равновесия, и оно успевает устанавливаться вслед за

изменением температуры окружающей среды. Тем не менее состояние переохлажденной жидкости является метастабильным по отношению к кристаллическому состоянию. При понижении температуры вязкость жидкости постепенно возрастает до тех пор, пока не достигнет значения, при котором внутреннее равновесие жидкости уже не устанавливается. Расположение атомов в та-

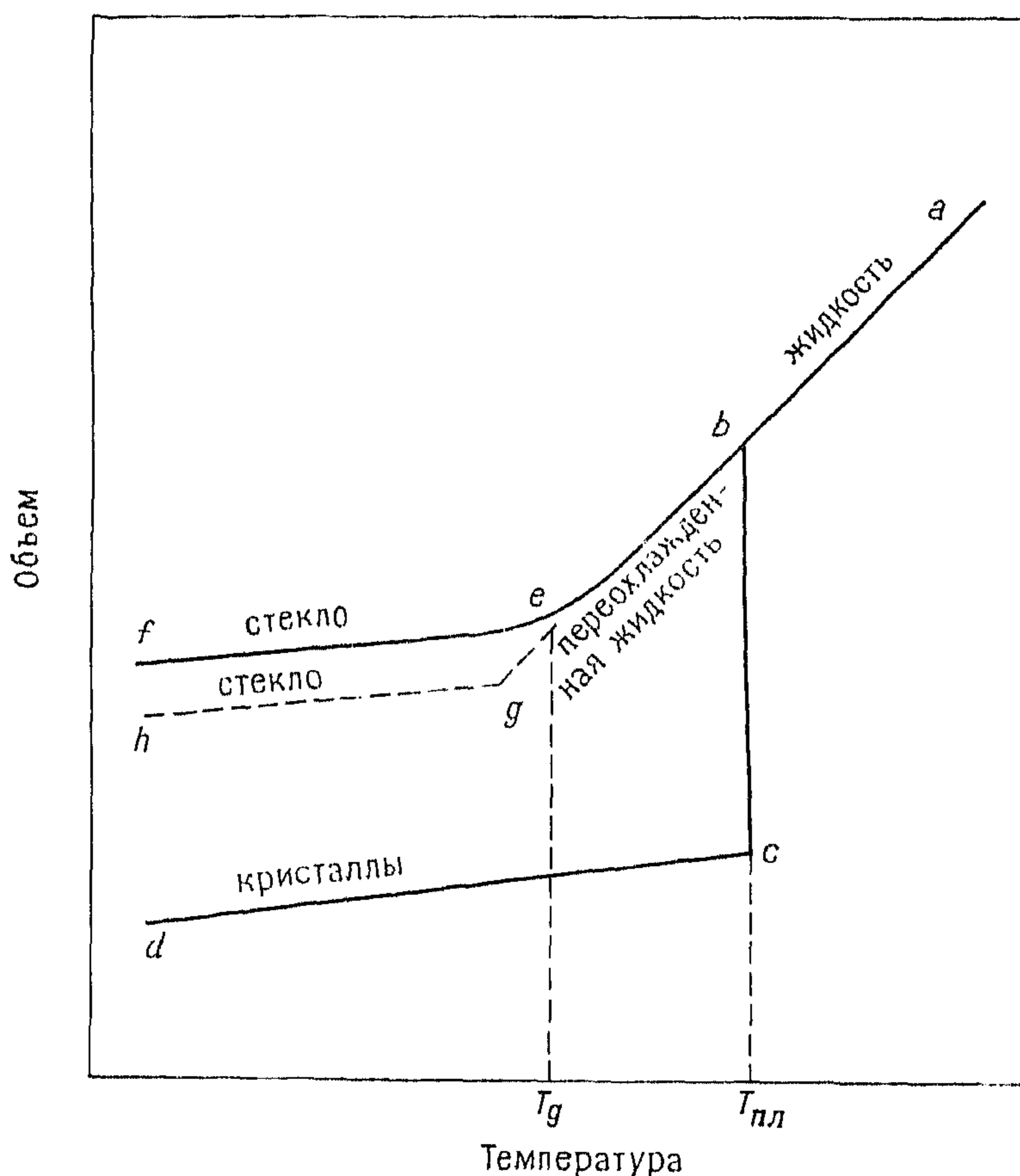


Рис. 18.2. Зависимость объема от температуры для кристаллических, жидких и стеклообразных веществ.

кой переохлажденной жидкости как бы замораживается, и при последующем охлаждении вещество становится таким же упругим и жестким, как и кристаллическое твердое тело. Образовавшееся твердое тело, однако, характеризуется отсутствием трехмерной периодичности в расположении атомов, присущей кристаллическим веществам. Такое изменение свойств при переходе из расплава в стеклообразное состояние происходит при некоторой температуре (или в некоторой области температур), называемой *температурой стеклования* T_g .

Для любого данного состава в принципе возможно синтезировать стекла с разной степенью стабильности, т. е. характеризующиеся различными значениями T_g . Если расплав не закристаллизовывается, то при медленном охлаждении жидкость мо-

жет пребывать в состоянии внутреннего равновесия до более низких температур, чем в случае быстрого охлаждения расплава. Следовательно, температура T_g может быть несколько понижена (ср. точки e и g на рис. 18.2). Переход в стеклообразное состояние может осуществляться тогда, когда время измерения какого-либо свойства переохлажденной жидкости, например ее вязкости (при температуре $\leq T_g \sim 10^{13}$ П), становится соизмеримым со временем внутренней перестройки структуры жидкости, происходящей при изменении температуры. Время структурной перестройки жидкости составляет при T_g примерно несколько минут. Отрезок eg (рис. 18.2), вообще говоря, слишком удлинять невозможно, так как при этом существенно увеличивается время, необходимое для достижения внутреннего равновесия в жидкости.

В 1970 г. Энжелл показал, что с позиций теоретической термодинамики должна существовать нижняя температурная граница, где с неизбежностью из переохлажденного расплава образуется стекло. Эта температура называется *температурой стеклования идеального стекла* T_0 . Существование такой температуры становится понятным при сравнении теплоемкостей и энтропий жидкой и кристаллической фаз одинакового состава. Энтропия вещества S связана с теплоемкостью C_p соотношением

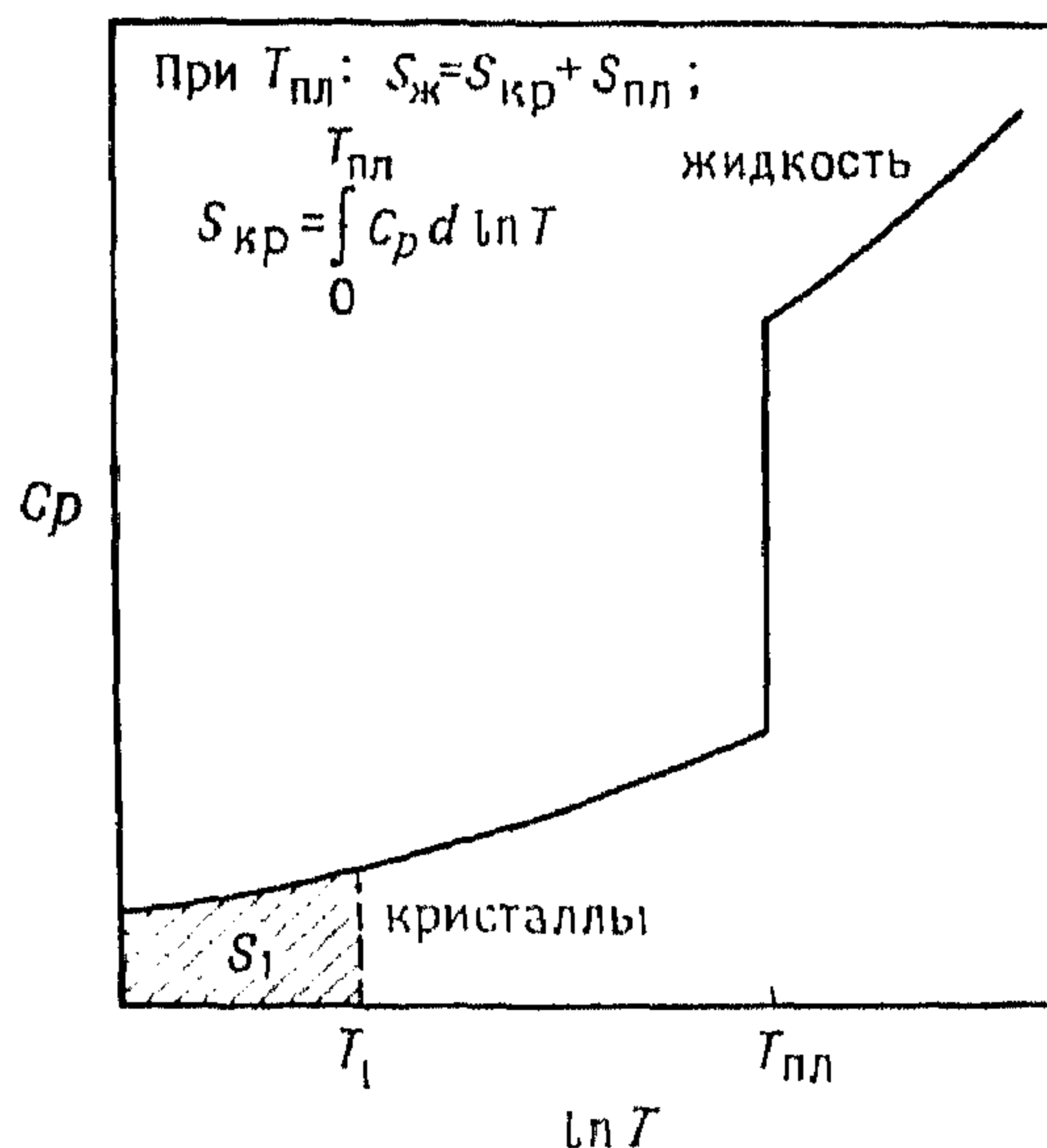


Рис. 18.3. Зависимость теплоемкости и энтропии от температуры.

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = \int_0^T C_p d(\ln T) \quad (18.1)$$

Из температурной зависимости теплоемкости (рис. 18.3) видно, что при заданной температуре T_1 энтропия определяется площадью под кривой $C_p = f(\ln T)$ в интервале изменения аргумента от $T=0$ до $T=T_1$. В случае если при некоторой температуре (ниже температуры, до которой ведется интегрирование) происходит фазовый переход, в уравнении (18.1) появится дополнительное слагаемое, учитывающее энтропию этого фазового превращения. Например, при температуре $T_{пл}$ (рис. 18.3) энтропии

жидкости $S_{ж}$ и кристаллов $S_{кр}$ описываются разными уравнениями

$$S_{кр} = \int_0^{T_{пл}} C_p d(\ln T) \quad (18.2)$$

$$S_{ж} = \int_0^{T_{пл}} C_p d(\ln T) + \Delta S_{пл} \quad (18.3)$$

В интервале температур между T_g и $T_{пл}$ (рис. 18.4) переохлажденная жидкость (кривая bc) характеризуется более высоким значением теплоемкости, чем соответствующая кристаллическая фаза (кривая eg). Поэтому при охлаждении жидкости ниже $T_{пл}$ энтропия жидкости уменьшается быстрее, чем энтропия кристаллической фазы, охлаждаемой до той же температуры. При температуре стеклования T_g заштрихованная область на рис. 18.4 характеризует суммарную избыточную энтропию переохлажденной жидкости по отношению к энтропии кристалла. Тем не менее эта избыточная энтропия меньше энтропии плавления, и поэтому энтропия переохлажденной жидкости или стекла выше энтропии кристалла. Предположим, что T_g смещается в область более низких температур из-за уменьшения скорости охлаждения жидкости. Это приведет к тому, что избыточная энтропия жидкости или стекла увеличится. В предельном случае при некоторой температуре T_0 площадь, ограниченная кривой $bdfe$, станет равной энтропии плавления кристалла. При этой температуре энтропия переохлажденной жидкости или стекла должна понизиться на величину избыточной энтропии и стать равной энтропии кристаллической фазы. Поэтому температура T_0 является нижней границей перехода в стеклообразное состояние, так как, если бы можно было бы переохлаждать жидкость ниже T_0 , возникла бы физически абсурдная си-

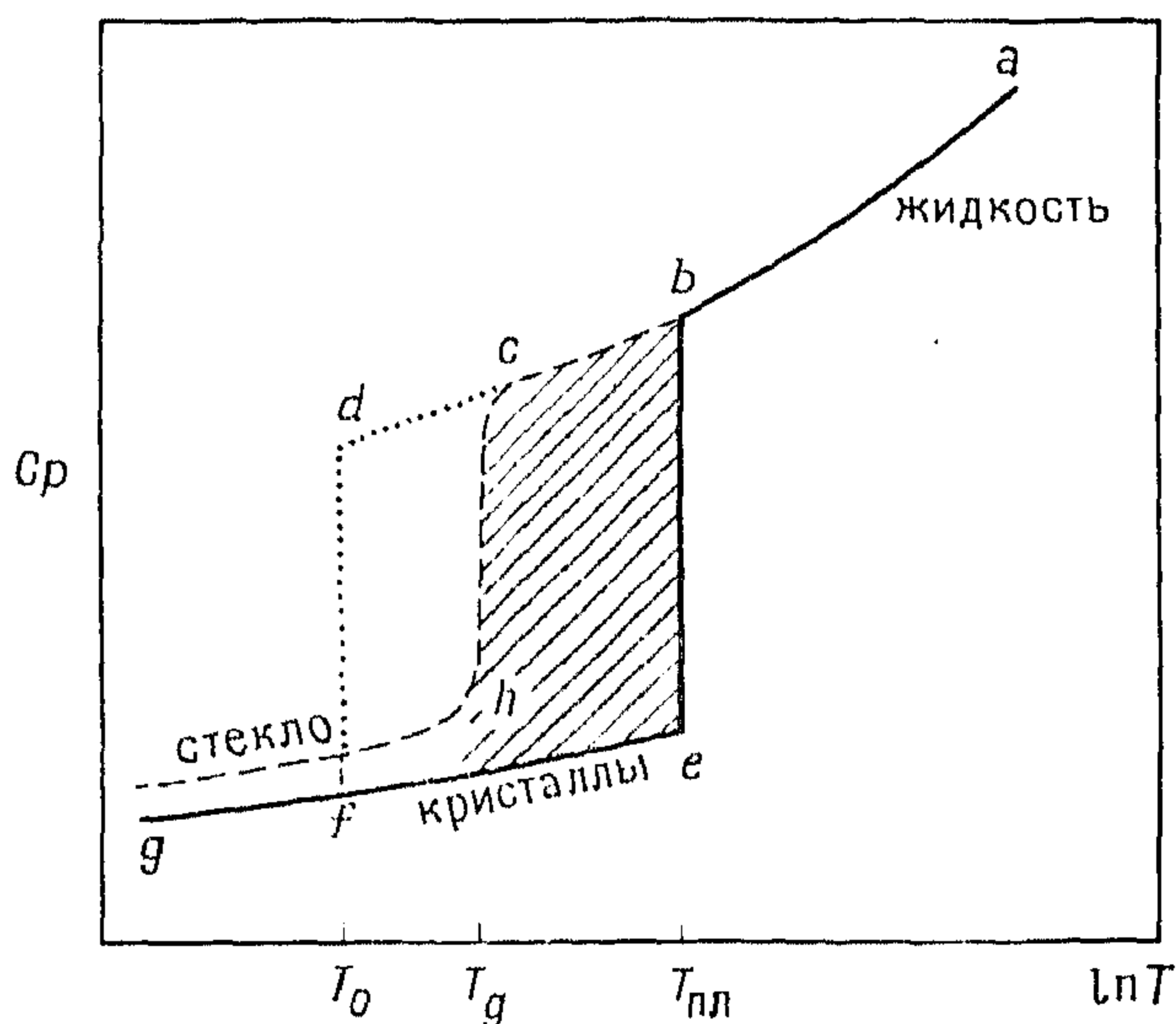


Рис. 18.4. Оценка температуры стеклования идеального стекла T_0 .

чае при некоторой температуре T_0 площадь, ограниченная кривой $bdfe$, станет равной энтропии плавления кристалла. При этой температуре энтропия переохлажденной жидкости или стекла должна понизиться на величину избыточной энтропии и стать равной энтропии кристаллической фазы. Поэтому температура T_0 является нижней границей перехода в стеклообразное состояние, так как, если бы можно было бы переохлаждать жидкость ниже T_0 , возникла бы физически абсурдная си-

туация, когда энтропия аморфной фазы была бы ниже энтропии термодинамически стабильной упорядоченной кристаллической фазы.

Действительно, было установлено, что всегда $T_g > T_0$, т. е. при охлаждении стеклование начинается раньше достижения предельной температуры T_0 . Чтобы стекло образовалось при

Таблица 18.1. Экспериментальная температура стеклования T_g и температура стеклования идеального стекла T_0

Стекло	T_g , °C	T_0 , °C
B_2O_3	250	60
Пирекс	550	350
Оконное стекло (Na_2O , CaO , SiO_2)	550	270
Хрусталь (PbO , SiO_2)	440	150
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	—50	—70

температуре T_0 , необходимо было бы охлаждать расплав с бесконечно малой скоростью. В табл. 18.1 приведены значения T_0 и T_g для некоторых стекол.

18.3. Кинетика кристаллизации и стеклования

Для перехода расплава при охлаждении в стеклообразное состояние необходимо, чтобы скорость кристаллизации переохлажденной жидкости была крайне низкой. Поэтому для описания процесса стеклообразования полезно использовать кинетические соображения, а также структурные и термодинамические критерии, о которых речь шла выше.

Кристаллизация переохлажденной жидкости включает две стадии: 1) образование кристаллических зародышей; 2) последующий рост кристаллов. Благоприятными кинетическими условиями стеклообразования являются малые скорости зародышеобразования и (или) роста кристаллов. В некоторых переохлажденных жидкостях процесс зарождения кристаллов облегчен из-за наличия в них большого количества центров кристаллизации: инородные частицы, поверхности контейнера и т. п. Поэтому лимитирующей стадией кристаллизации является стадия роста кристаллов. На рис. 18.5 приведена типичная температурная зависимость скорости кристаллизации. В точке плавления скорость кристаллизации равна нулю, затем она возрастает до максимального значения при некоторой промежуточной степени переохлаждения и вновь понижается до нуля при низких температурах.

Кривую, аналогичную изображенной на рис. 18.5, можно получить и экспериментально, измеряя скорость кристаллизации в системах, где этот процесс идет достаточно медленно. Большинство же жидкостей замерзает при температуре $\leq T_{\text{пл}}$, и скорость их кристаллизации настолько велика, что она не может

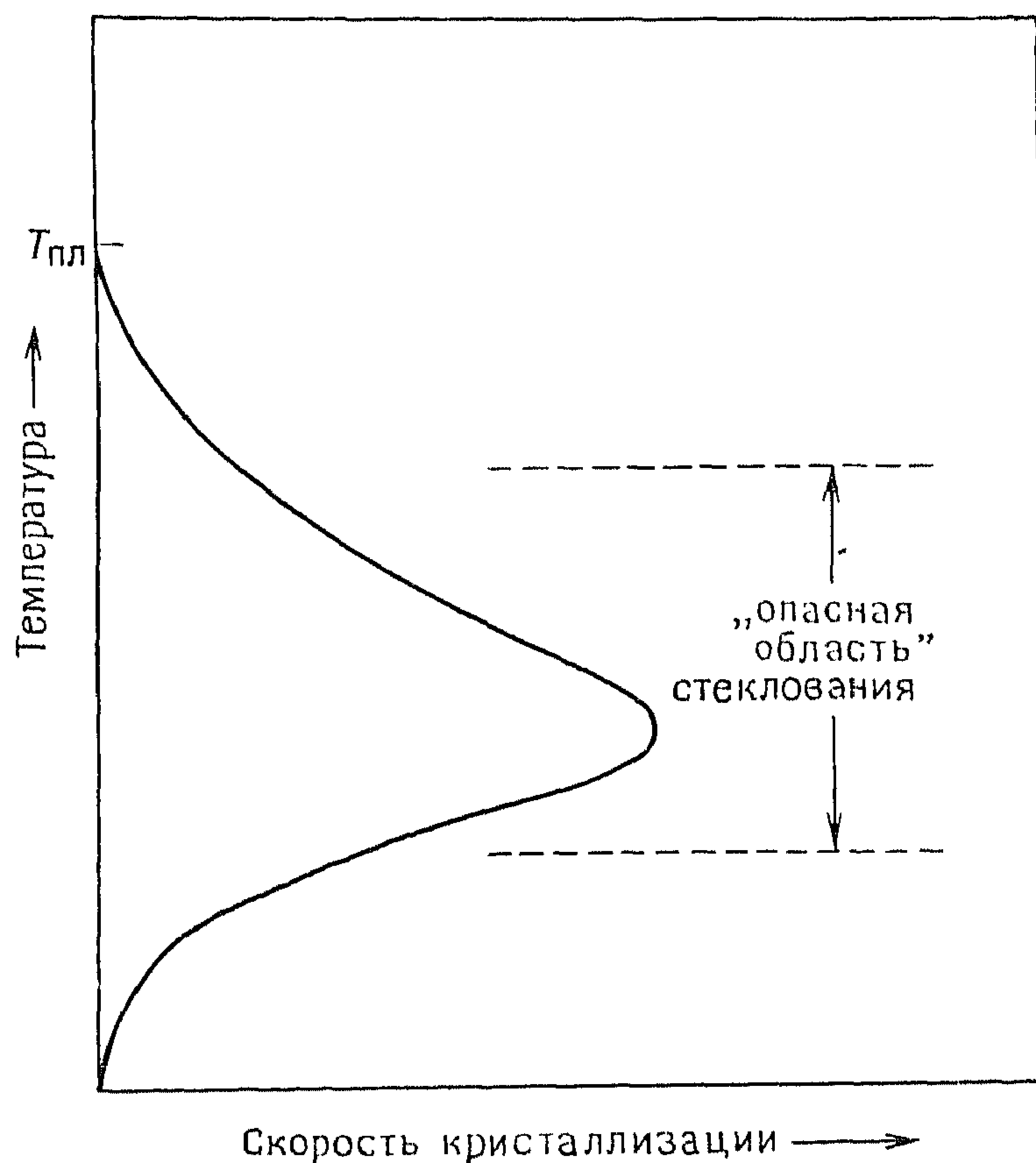


Рис. 18.5. Зависимость скорости кристаллизации переохлажденной жидкости от температуры (по Тамману).

быть измерена. Форму кривой, представленной на рис. 18.5, можно объяснить следующим образом.

При температурах, близких к точке плавления $T_{\text{пл}}$, свободные энергии кристаллов и жидкости примерно одинаковы. Поэтому движущая сила процесса кристаллизации очень мала, и скорость кристаллизации почти равна нулю.

При температурах $< T_{\text{пл}}$ свободная энергия кристаллов меньше свободной энергии жидкости. Принимая, что энтропия плавления $\Delta S_{\text{пл}}$ не зависит от температуры, можно записать следующее выражение для разности свободных энергий жидкой и кристаллической фаз:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{\text{пл}}$$

Поскольку же при температуре $T_{пл}$

$$\Delta G = \Delta H_{пл} - T_{пл} \Delta S_{пл} = 0 \quad \text{и} \quad \Delta H_{пл} = T_{пл} \Delta S_{пл}$$

то

(18.4)

$$\Delta G = \Delta S_{пл} (T_{пл} - T) \quad \text{для} \quad T < T_{пл}$$

Возрастание скорости кристаллизации ниже температуры плавления $T_{пл}$ (рис. 18.5) отвечает увеличению разности свободных энергий кристаллов и жидкости и, следовательно, объясняется ростом движущей силы процесса кристаллизации. В области еще более низких температур важную роль, особенно для стеклообразующих веществ, приобретает вязкость переохлажденных расплавов. С ростом вязкости диффузия ионов и атомов в объеме жидкости к поверхности растущего кристалла становится все более затрудненной и скорость кристаллизации начинает уменьшаться.

Таким образом, при понижении температуры начинают проявляться два конкурирующих процесса. Если увеличение разности свободных энергий кристалла и жидкости благоприятствует процессу кристаллизации, то повышение вязкости переохлажденной жидкости уменьшает склонность к кристаллизации. Максимум на кривой скорости кристаллизации (рис. 18.5) соответствует ситуации, когда оба конкурирующих процесса уравновешивают друг друга. Ниже температуры максимума доминирующим фактором является вязкость, а выше максимума кинетика процесса кристаллизации определяется разностью свободных энергий кристаллов и жидкой фазы.

На графике зависимости скорости кристаллизации от температуры (рис. 18.5) существует область температур, так называемая «опасная зона стеклования», где скорость кристаллизации максимальна. Если удастся быстро переохладить жидкость до температур ниже этой зоны, то можно не опасаться последующей кристаллизации (расстекловывания), поскольку образуется кинетически стабильное стекло.

Все вышеприведенные рассуждения относятся к кинетике роста кристаллов. Предполагалось, что зародышеобразование либо уже произошло, либо происходит сравнительно легко. Что же касается самого зародышеобразования, то необходимо различать два механизма этого процесса: гомогенное и гетерогенное зародышеобразование. Если гетерогенные зародыши (например, инородные частицы) отсутствуют в переохлажденной жидкости, то может происходить гомогенное зародышеобразование. Этот процесс протекает в объеме жидкости, когда нет искусственно введенных центров кристаллизации. Например, вода:

обычно замерзает при температуре 0°C или чуть ниже, поскольку в ней существуют центры кристаллизации. Если же вода очень чистая, то ее можно переохладить до -20°C , и кристаллизация может быть задержана кинетически на значительное время. Однако при охлаждении до -40°C , несмотря на все меры предосторожности по поводу чистоты воды, она всегда очень быстро кристаллизуется. Дело в том, что при такой степени переохлаждения быстро идут процессы гомогенного зародышеобразования.

Зависимость скорости гомогенного зародышеобразования от температуры имеет тот же вид, что и зависимость скорости роста кристаллов (рис. 18.5), но вся кривая несколько смещена в сторону более низких температур. Существуют две причины такого смещения. Во-первых, зародышеобразование идет в объеме жидкости (трехмерный процесс), в то время как рост кристаллов — на поверхности растущего зародыша (т. е. не более чем двумерный процесс). Следовательно, энергия активации зародышеобразования заметно выше, чем в случае роста кристаллов. Во-вторых, поверхностная энергия небольших зародышей, а значит и повышенная свободная энергия процесса зародышеобразования, связанная с созданием новых поверхностей, должны быть скомпенсированы благодаря уменьшению свободной энергии в процессе кристаллизации, т. е. благодаря понижению объемной свободной энергии зародышей (гл. 12). При малом переохлаждении, когда суммарное понижение свободной энергии при кристаллизации невелико, зародыши нестабильны и повторно растворяются в жидкости из-за относительно высокой поверхностной свободной энергии. Поэтому при температурах чуть ниже точки плавления стабильными будут лишь очень большие гомогенные зародыши, у которых поверхностная свободная энергия почти равна нулю. Альтернативная, хотя и близкая по смыслу точка зрения о причинах смещения максимума скорости зародышеобразования в область более низких температур сводится к тому, что небольшие зародыши имеют более низкую температуру плавления, чем большие зародыши, и, следовательно, лишь последние могут устойчиво существовать вблизи $T_{\text{пл}}$.

Критический размер зародыша определяется соотношением двух упоминавшихся выше величин — поверхностной и объемной свободной энергии. Зародыши устойчивы, если понижение объемной свободной энергии превосходит рост поверхностной свободной энергии. Критический размер зародыша отвечает ситуации, когда эти величины сравнимы между собой. Следовательно, если размеры зародышей меньше этого критического значения, то они нестабильны и могут повторно растворяться, в то время как зародыши с размером больше критического ста-

бильны и продолжают расти. Значения критических размеров зародышей сильно зависят от температуры. При температуре плавления $T_{пл}$ (и несколько выше) критический размер зародышей велик, однако с ростом переохлаждения ($< T_{пл}$) он быстро уменьшается. При достаточно большом переохлаждении критический размер становится весьма малым и зародыши легко образуются при случайных термических флуктуациях или флуктуациях состава жидкости. На этой стадии идет спонтанное гомогенное зародышеобразование.

Таблица 18.2. Классификация стеклообразующих материалов по типу химической связи [6]

Тип связи	Примеры
Ковалентная связь	Оксиды (силикаты и др.), халькогениды, органические полимеры
Ионная связь	Галогениды, нитраты и др.
Гидратированная ионная связь	Водные растворы солей
Молекулярная связь	Органические жидкости
Металлическая связь	Быстро закаленные сплавы

Таким образом, для некоторых жидкостей имеется область температур ниже $T_{пл}$, в которой (в отсутствие гетерогенных зародышей) они кинетически стабильны (не кристаллизуются); их можно рассматривать как гомогенные переохлажденные жидкости. При дальнейшем понижении температуры может спонтанно идти зародышеобразование и кристаллизация (вспомним пример с водой).

Математический аппарат теории кристаллизации, развитый в основном Турбуллом и сотр., приводит в принципе к таким же зависимостям скоростей зародышеобразования и роста кристаллов от температуры, как и наблюдаемые экспериментально. Некоторые переменные, входящие в теоретические уравнения, весьма сложно оценить количественно (например, поверхностную энергию зародышей), поэтому пока можно говорить лишь о качественном согласии теории и эксперимента.

18.4. Структура стекол

Стекла образуются не только в неорганических силикатных системах, они характерны и для других классов веществ. Как видно из табл. 18.2, вещества с любым типом химической связи способны переходить в стеклообразное состояние. Каждая группа материалов обычно имеет различный тип структуры, и, сле-

довательно, факторы, влияющие на стеклообразование, несколько изменяются от группы к группе. В настоящем разделе описаны структуры некоторых наиболее важных оксидных стекол.

18.4.1. Кварцевое стекло

Кварцевое стекло — простейший пример стекол на основе SiO_2 . Изучение его структуры и свойств очень важно для понимания строения и характеристик химически более сложных силикатных стекол. Общепринятая точка зрения на структуру кварцевого стекла во многом совпадает со взглядами Захаряна (1932 г.), которые были подтверждены рентгеновскими исследованиями Уоррена (1936 г.). Основу структуры кварцевого стекла составляют сочлененные вершинами тетраэдры SiO_4 , которые образуют непрерывную сетку. Эта сетка не симметрична, в ней отсутствует дальний порядок. Поскольку соблюдается условие электронейтральности, каждый атом кислорода, находящийся в вершине, принадлежит лишь двум тетраэдрам, поэтому структура носит довольно открытый характер.

Рентгенограммы порошков стеклообразных веществ представляют собой весьма размытую картину, состоящую из широких диффузных рефлексов, а не из острых пиков. На рис. 18.6 для сравнения представлены порошковые диаграммы кварцевого стекла и кристобалита. Поскольку для стеклообразного вещества невозможно выделить элементарную ячейку структуры, единственной информацией, которую можно получить рентгеновским методом, является *функция радиального распределения* (ФРР). ФРР отражает вероятность обнаружения второго атома в зависимости от расстояния до данного атома. На рис. 18.7 приведена ФРР кварцевого стекла. Вероятность обнаружения второго атома выражается ординатой функции парного распределения при данном значении межатомного расстояния. Прямая на рис. 18.7 соответствует ФРР гипотетического вещества, состоящего из беспорядочной совокупности невзаимодействующих друг с другом атомов. Первый и самый высокий максимум на кривой для SiO_2 находится при межатомном расстоянии, равном 1,62 Å, второй (меньший по высоте) максимум — при 2,65 Å. Эти межатомные расстояния отвечают соответственно длинам связей кремний — кислород и кислород — кислород в тетраэдрах SiO_4 . Такие значения межатомных расстояний близки к соответствующим величинам в кристаллическом SiO_2 и в силикатах. Два первых максимума на рис. 18.7 весьма узки. Это вполне понятно, поскольку соответствующие им межатомные расстояния примерно постоянны как в стекле, так и в кристаллах, т. е. тетраэдры SiO_4 не разупорядочены. Однако следующие пики все больше расширяются, так как в стекле существует разброс значений межатомных рас-

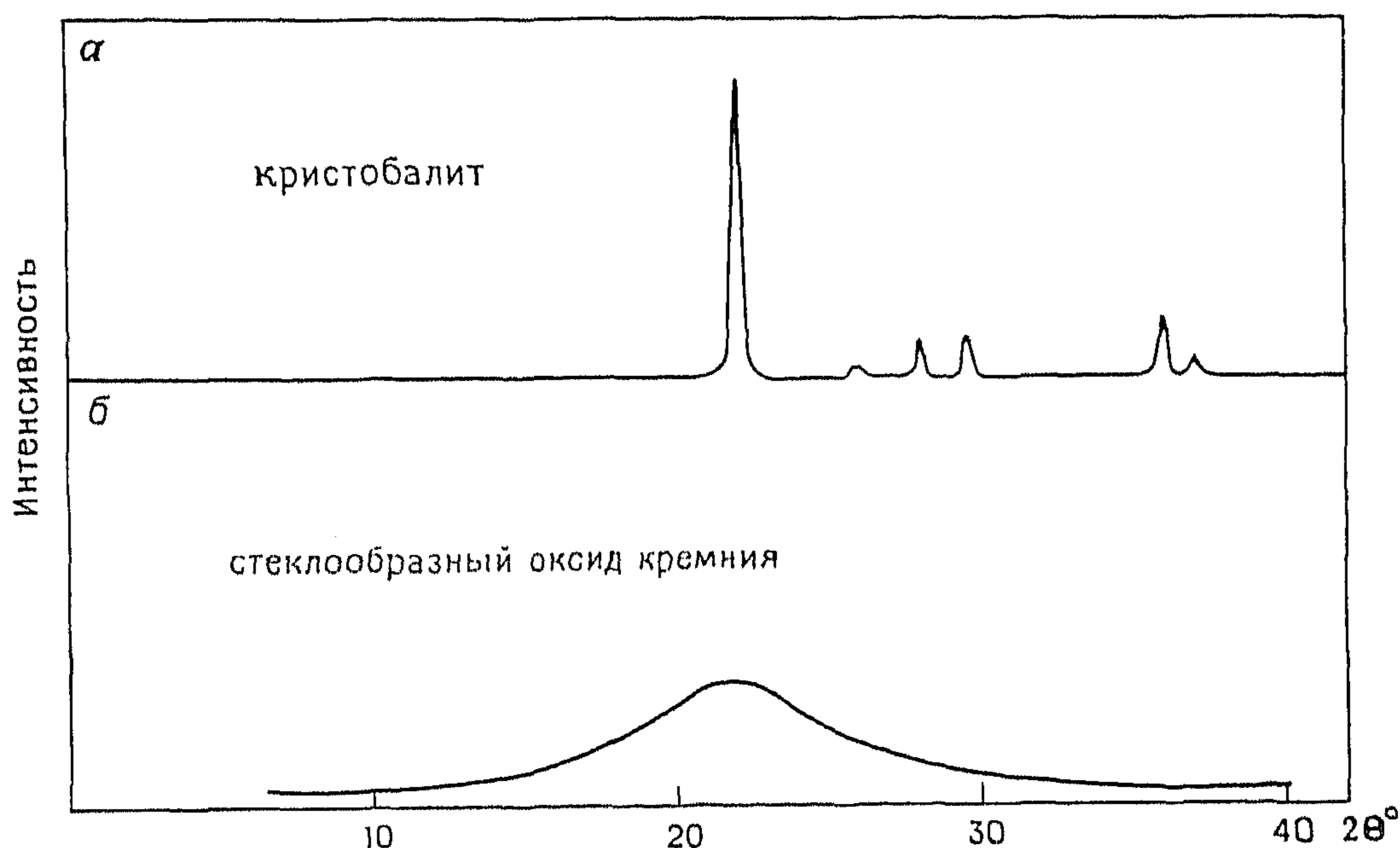


Рис. 18.6. Порошкограммы кристобалита (а) и стеклообразного SiO_2 (б) (CuK_α -излучение).



Рис. 18.7. Результаты рентгеновского исследования кварцевого стекла [11].

стояний. Третий пик при $\sim 3,12$ Å отвечает минимальному расстоянию между атомами кремния, т. е. расстоянию между центрами двух тетраэдров SiO_4 . Угол между валентными связями кислорода (угол Si—O—Si) несколько меняется, поскольку тетраэдры поворачиваются и вращаются в разные стороны друг относительно друга. Поэтому существует и разброс значений межатомных расстояний Si—Si . Другие пики отвечают расстояниям между следующими атомами: $\sim 4,15$ Å — расстояние меж-

ду кремнием и кислородом во второй координационной сфере; $\sim 5,1$ Å — расстояние между атомом кислорода и другим атомом кислорода во второй координационной сфере или между атомом кремния и другим атомом кремния во второй координационной сфере. При межатомных расстояниях, больших, чем 6—7 Å, на ФРР отсутствуют явно выраженные пики. Этот факт вполне соответствует модели неупорядоченной сетки для структуры кварцевого стекла.

Несмотря на то что результаты исследований Уоррена можно легко описать в рамках простой физической модели неупорядоченной сетки, в течение многих лет выдвигаются и обосновываются аргументы в пользу другой модели, описывающей строение стекол — так называемой кристаллитной модели структуры кварцевого стекла. В рамках этой модели предполагается, что в стекле существуют очень маленькие упорядоченные области (или микрокристаллиты), которые связаны друг с другом неупорядоченными участками. Для объяснения ширины линий на порошкограммах (рис. 18.6) необходимо принять, что размер кристаллитов очень мал (не больше 8—10 Å). Поэтому всегда возникает вопрос, насколько можно применять термин «кристаллит» к таким небольшим образованиям. Совершенно определено, что один отдельно взятый кристаллит такого размера был бы неустойчив, так как он обладает очень высокой поверхностной энергией. Однако в стеклообразном SiO_2 , который характеризуется определенной сетчатой структурой, на границе раздела между упорядоченной и неупорядоченной областями отсутствуют атомы кислорода или кремния, потенциально способные образовывать новые химические связи, поэтому и границы кристаллитов не характеризуются высокой поверхностной энергией.

Доказательства применимости кристаллитной модели для описания строения стекол основываются на наблюдениях за их кристаллизацией и расстекловыванием. Согласно правилу Оствальда, первый продукт кристаллизации стекла может соответствовать тем структурным образованиям, которые присутствуют в самом стекле. Кварцевое стекло получают плавлением либо кристаллического кварца, либо кристобалита; при кристаллизации кварцевого стекла в зависимости от условий проведения этого процесса образуются либо кварц, либо кристобалит. Это является доказательством того, что в стекле присутствуют кварцеподобные или кристобалитоподобные микрокристаллиты. Расплавленный SiO_2 является очень вязкой жидкостью, и даже при 1800°C нельзя быть вполне уверенным, что процесс плавления и гомогенизации полностью завершен. Это утверждение справедливо, несмотря на то что образующееся стекло рентгеноаморфно и оптически однородно. Таково в настоящее время

состояние кристаллитной модели стекла. Несмотря на то что эта модель, возможно, и не вполне корректна, с ее выводами нельзя не считаться.

18.4.2. Силикатные стекла

Структура и свойства двойных силикатных стекол в сильной степени зависят от природы второго оксида. При введении *модификатора* (оксида, который модифицирует исходную сетчатую структуру), например оксидов щелочных или щелочноземельных металлов, силикатная сетка все больше разрушается по мере добавления этих компонентов. Это проявляется, например, в том, что вязкость расплавов двойных силикатов существенно меньше вязкости расплавленного SiO_2 . При введении в структуру SiO_2 посторонних ионов мостиковые связи Si—O—Si разрушаются и возникают немостиковые кислородные атомы (рис. 18.8, а).

Если соотношение количеств модифицирующего оксида и оксида кремния увеличивается до 1 : 2 (например, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), то отношение числа атомов кремния к числу атомов кислорода уменьшается до 1 : 2,5. Это означает, что в вершинах каждого тетраэдра SiO_4 в среднем один атом кислорода немостиковый. В кристаллических силикатах того же состава, т. е. $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, силикатные анионы обычно имеют структуру бесконечных двумерных слоев; в стеклах могут также присутствовать небольшие участки этих слоев. Однако более вероятно, что существует открытая трехмерная каркасная структура, а катионы Na^+ и им подобные размещаются в относительно больших пустотах этого каркаса.

Распределение таких катионов, как Na^+ , по указанным пустотам не вполне беспорядочно, так как из рентгеновских данных известно, что катионы могут объединяться в кластеры. Причина этого не до конца ясна. Может быть это обусловлено небеспорядочным расположением доступных для ионов Na^+ пустот в силикатной сетке. Другое возможное объяснение заключается в том, что существует специфическое катион-катионное взаимодействие, возможно, с участием кислородных ионов, которое приводит к кластерообразованию.

Если вводить оксид второго компонента в структуру стекла в еще больших количествах, то силикатная сетка разрывается еще больше, расплав становится все более текучим и при охлаждении возрастает тенденция к расстекловыванию. Обычно при отношении оксид второго компонента: оксид кремния = 1 : 1 трудно, да и едва ли возможно сильно переохладить расплав и получить стекло.

Эффект от добавления к кремнезему других стеклообразующих оксидов или условных стеклообразующих оксидов заметно

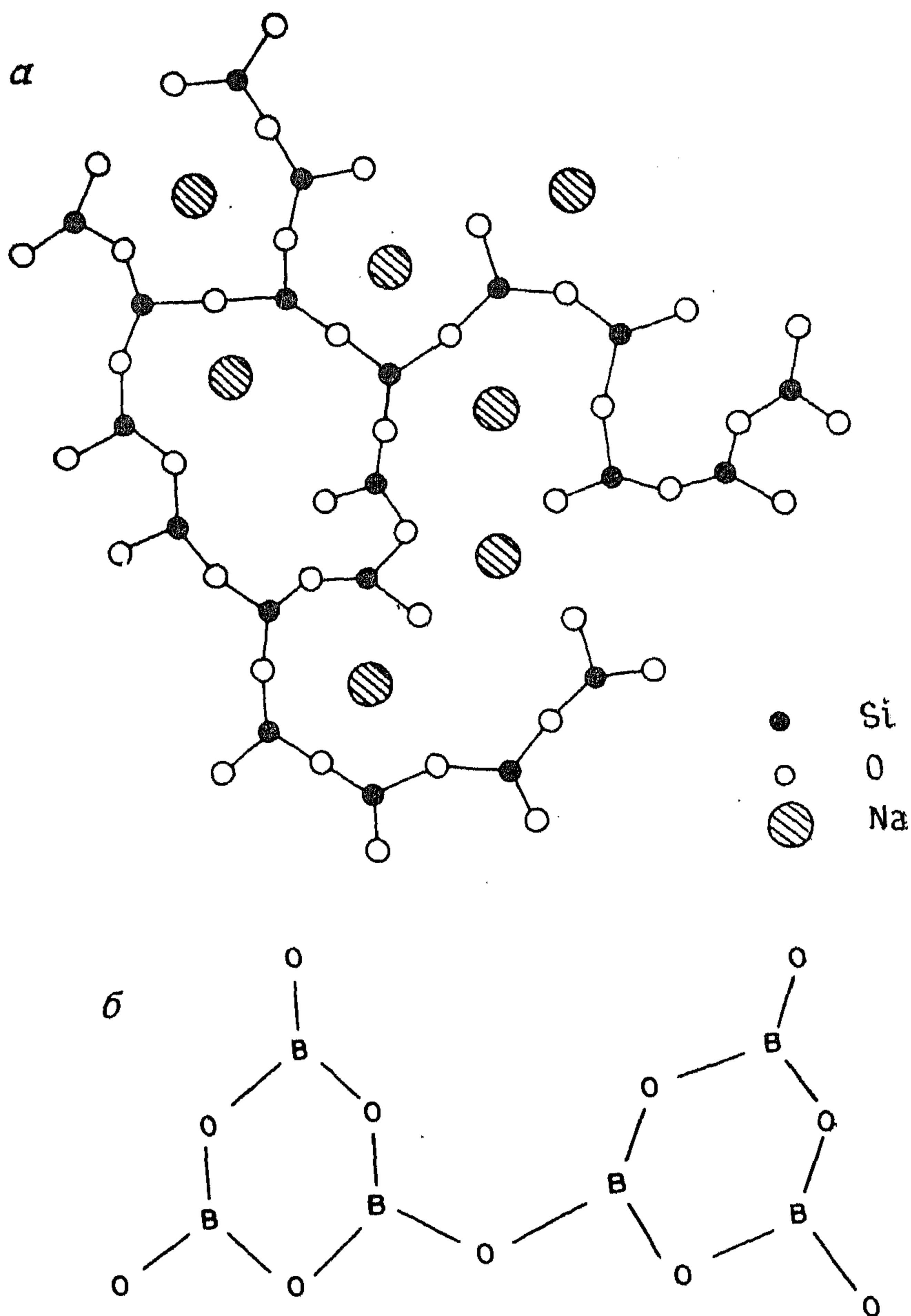


Рис. 18.8. Структура силикатных стекол (*a*) и две борксоловые группы, связанные мостиковым кислородным атомом (*б*). В структуре силикатов изображены только по три кислородных атома вокруг каждого атома кремния.

отличается от эффекта введения модификаторов. Стеклообразующие оксиды обычно замещают оксид кремния, так что беспорядочная трехмерная сетчатая структура сохраняется. Следовательно, при охлаждении расстекловывание практически не идет, а область стеклообразования существенно расширяется. Так, стекла на основе силиката свинца могут содержать до 80 мол. % PbO (PbO — условный стеклообразующий оксид), а в системе B_2O_3 — SiO_2 стекла существуют во всем интервале составов от чистого SiO_2 до чистого B_2O_3 .

18.4.3. Стеклообразный B_2O_3 и боратные стекла

Хотя боратные стекла имеют ограниченное практическое значение из-за их растворимости в воде, B_2O_3 — важный компонент боросиликатных стекол, таких, как пирекс. В отличие от кварцевого и силикатных стекол, в которых атомы кремния находятся внутри тетраэдров SiO_4 , структура стеклообразного B_2O_3 построена из треугольных структурных элементов BO_3 , а в боратных стеклах присутствуют треугольники BO_3 и тетраэдры BO_4 , соотношение которых зависит от состава стекла. Важную структурную роль в стеклообразном B_2O_3 играют бороксоловые группы (рис. 18.8, б) — это плоские шестичленные кольца, образованные атомами бора и кислорода. Такие группы сочленяются в трехмерную сетку посредством мостиковых кислородных атомов. Однако, поскольку в стеклообразном B_2O_3 основные структурные элементы имеют плоскую форму, его структура более открытая по сравнению со структурой кварцевого стекла, построенной из трехмерных тетраэдров SiO_4 . Поэтому расплавленный B_2O_3 менее вязкий, чем расплавленный SiO_2 .

Тригональная координация бора в структуре стеклообразного B_2O_3 была установлена рентгенографическими и спектроскопическими методами. Особенно убедительные данные получены методом ЯМР на ядрах B^{11} . При рентгенографических исследованиях обнаружено, что кривая радиального распределения стеклообразного B_2O_3 имеет максимумы при 1,37 и 2,40 Å; эти значения соответствуют длинам связей бор — кислород и кислород — кислород в треугольниках BO_3 . Полученные значения межатомных расстояний отличаются от межатомных расстояний в кристаллических боратах, содержащих тетраэдры BO_4 , в которых расстояния между бором и кислородом больше (1,48 Å).

Введение оксидов щелочных металлов в стеклообразный B_2O_3 приводит к иным последствиям, чем в силикатных стеклах. В боратных стеклах наблюдается так называемая *борная аномалия*. Например, в системе $Na_2O-B_2O_3$ вязкость расплава возрастает с ростом содержания Na_2O . Она максимальна при ~16 мол. % Na_2O . Коэффициент термического расширения стекла понижается с ростом содержания Na_2O . Он принимает минимальное значение при 16 мол. % Na_2O . На зависимостях других свойств стекол от состава также наблюдается экстремумы в этой области составов. В отличие от этого силикаты щелочных металлов с увеличением содержания оксида щелочного металла становятся менее вязкими, а коэффициент их термического расширения возрастает. Никаких минимумов и максимумов на зависимостях свойств от состава обнаружено не было.

По-видимому, существуют несколько факторов, приводящих к возникновению борной аномалии, т. е. к наличию максимумов

и минимумов на зависимостях свойств от состава при $\sim 16\%$ Na_2O . Но и после многолетних дискуссий и экспериментальных исследований природа этого явления так и осталась не до конца выясненной.

Используя данные исследований методом ЯМР на ядрах B^{11} , Брей показал, что добавление оксидов щелочных металлов к B_2O_3 ведет к постепенному изменению координационного числа бора от трех до четырех. Когда добавка оксида щелочного металла достигает $\sim 30\%$, то приблизительно 40% атомов бора имеют четверную (тетраэдрическую) координацию, причем это не зависит от того, оксид какого щелочного металла используют. Если атом бора находится в центре треугольника из атомов кислорода, то в спектре ЯМР присутствуют широкие резонансные линии из-за квадрупольного расщепления. При тетраэдрической координации бора квадрупольное расщепление является слабым, а резонансные линии — узкими. Данные ЯМР свидетельствуют о том, что на зависимостях координационного числа от состава боратных стекол особые эффекты при 16% Na_2O отсутствуют; доля тетраэдрически координированных атомов бора линейно растет в области составов от 0 до 30% Na_2O .

Борная аномалия в какой-то степени может быть объяснена. При малых добавках оксидов щелочных металлов некоторые атомы бора оказываются в тетраэдрическом окружении атомов кислорода, и это приводит к их «связыванию» в сетку и, следовательно, к возрастанию вязкости. Таким образом, при введении оксидов щелочных металлов соотношение между атомами бора и кислорода меняется от $1:1,5$ (в B_2O_3) до $1:2$ (как в кварцевом стекле). Пространственная сетка, целиком состоящая из тетраэдров, теоретически может возникнуть при содержании оксида щелочного металла 50% (т. е. при составе $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$). Однако известно, что задолго до этого вязкость боратного расплава начинает вновь понижаться. Вероятно, это связано с тем, что сетка, содержащая большое количество тетраэдрически координированных атомов бора, не является такой прочной и жесткой, как соответствующая силикатная сетка. Поскольку формальный заряд бора ($+3$) ниже, чем кремния ($+4$), химические связи $\text{B}-\text{O}$ в тетраэдрах существенно слабее связей $\text{Si}-\text{O}$ в тетраэдрах SiO_4 .

18.5. Несмешиваемость жидкостей и ликвация в стеклах

Для многих практических нужд необходимо, чтобы стекла представляли собой однофазные гомогенные материалы, т. е. при сплавлении компонентов стекла должен образовываться гомогенный расплав, который сохраняет свою однофазность при переохлаждении. Однако иногда, например при получении стек-

ла викор, крайне необходимо, чтобы в стекле присутствовали области микрорасплаивания. Чтобы понять природу несмешиваемости жидкостей, необходимо рассмотреть соответствующую диаграмму состояний (см. рис. 11.9 и 11.10). В области составов, богатых оксидом кремния, например в системе CaO—SiO_2 , на диаграмме состояния (рис. 11.8) при температуре $\sim 1700^\circ\text{C}$ видна область расслаивания в жидком состоянии. Поэтому заведомо можно утверждать о невозможности получения однофазной жидкости, например состава $20\% \text{ CaO} + 80\% \text{ SiO}_2$. Хотя теоретически однофазная жидкость такого состава существует при $\sim 2000^\circ\text{C}$, при охлаждении этот расплав неизбежно пройдет через область расслаивания и очень быстро распадется на две фазы. Относительно небольшой купол расслаивания, существующий при высоких температурах в системе CaO—SiO_2 , фактически представляет собой лишь верхнюю часть более широкой метастабильной области расслаивания при более низких температурах (рис. 11.10). Для точного определения положения границы купола расслаивания при более низких температурах необходимо, чтобы переохлаждение жидкости происходило без кристаллизации, т. е. чтобы жидкость при охлаждении вела себя так, как будто на фазовой диаграмме отсутствуют линии ликвидуса и солидуса.

В системе CaO—SiO_2 широкая метастабильная область несмешиваемости, которая появляется при переохлаждении жидкости, как бы накрыта сверху куполом расслаивания (он изображен на диаграмме состояния). В таких системах, как $\text{Li}_2\text{O—SiO}_2$ или $\text{Na}_2\text{O—SiO}_2$, метастабильная область несмешиваемости целиком находится ниже линии ликвидуса, и купол расслаивания отсутствует на равновесной диаграмме состояний (рис. 11.10, б).

Появление или отсутствие в стеклах ликвационных областей зависит от состава и температуры, при которой охлаждаемая жидкость попадает в область купола расслаивания. Если это происходит при очень высоких температурах (например, 1500°C), то скорость диффузии велика, и даже при очень быстром охлаждении в жидкой фазе идет процесс расслаивания. Структура ликвационных областей в стекле зависит от объемной доли каждой из двух жидких фаз; области ликвации могут иметь форму капель (когда одна жидкая фаза вовлекается в матрицу другой жидкой фазы) или состоять из взаимно проникающих жидких сеток (если объемные доли обеих фаз примерно одинаковы). Если процессы расслаивания начинаются при гораздо более низких температурах (например, 800°C), то скорость диффузии существенно меньше, так как, во-первых, запас тепловой энергии атомов и ионов недостаточен для интенсивного перемещения и, во-вторых, жидкость более вязкая. Это

приводит к образованию гораздо более мелких ликвационных областей.

Возможность визуального наблюдения за образованием неоднородных областей зависит от соотношения размеров этих областей и длины волны белого света. Если эти области являются более крупными, чем длина волны света, или, особенно, если показатели преломления двух стеклообразных фаз сильно различаются между собой, то получаемое стекло непрозрачно и кажется, что оно покрыто эмалью. Это объясняется тем, что свет не проходит сквозь стекло, а отражается на границах раздела двух фаз. Можно ожидать, например, что из расплава состава 30% CaO, 70% SiO₂ будет образовываться при охлаждении матовое стекло.

Если размеры областей неоднородности примерно равны длине волны белого света и разность показателей преломления двух жидких фаз мала, то в результате может получиться опалесцирующее стекло. Так, можно приготовить опалесцирующее стекло на основе силиката лития, содержащее ~25% Li₂O. Такое стекло в отраженном свете голубое, а в проходящем оранжевое. В этом случае свет частично рассеивается на внутренних границах раздела фаз.

Возможен и другой крайний случай: размеры областей неоднородности гораздо меньше длины волны белого света, а показатели преломления обеих жидких фаз практически неразличимы. Тогда свет не рассеивается на границах фаз, и стекло кажется оптически прозрачным и гомогенным. Чтобы исследовать неоднородность стекла, в этом случае необходимо использовать электронный микроскоп с высоким разрешением. Примером стекла, имеющего такую структуру, является стекло состава 20% Na₂O + 80% SiO₂.

18.5.1. Структурные теории расслаивания жидкостей

Ликвация — характерная особенность силикатных стекол, содержащих большое количество оксида кремния. Это явление, например, наблюдается в стеклах системы оксид щелочного металла — SiO₂ или оксид щелочноземельного металла — SiO₂. В некоторых системах купол расслаивания появляется на диаграммах состояния (например, для систем SiO₂ с MgO, CaO, SrO; рис. 11.10, а), в других — область расслаивания полностью метастабильна (системы SiO₂ с BaO, оксидами щелочных металлов; рис. 11.10, б). В этих двух группах систем склонность к расслаиванию максимальна в системе MgO—SiO₂ (купол расслаивания наибольший) и минимальна в системе Cs₂O—SiO₂. Уоррен и Пинкус (1940 г.) изучали тенденцию изменения склонности к расслаиванию стекол в упомянутых системах и обнаружили корреляцию этой характеристики с увеличением прочности химической связи между кислородом и катионом модификатора. Величина, характеризующая прочность химической связи, определяется отношением z/r (где z — заряд катиона, r — его ионный радиус). Очевидно, что отношение z/r максимально у Mg²⁺ и минимально у Cs⁺. Качественно несмешиваемость жидкостей можно рассматривать как результат «конкурирующего» стремления катионов

модификатора и кремния образовывать химические связи с атомами кислорода. Катионы модификатора склонны к координации немостиковых кислородных атомов, и это ведет к возникновению в расплаве двух областей: области, богатой оксидом кремния, и области с недостатком оксида кремния. Если отношение z/r для катионов модификатора велико, то вероятность расслаивания жидкостей увеличивается.

Описанная выше качественная корреляция между прочностью химической связи и склонностью к разделению фаз в некоторых системах вполне очевидна; однако имеются системы, в которых этой закономерности не обнаруживается. В последнем случае более существенную роль играют другие факторы, которые определяют несмешиваемость жидкостей или, точнее, отсутствие несмешиваемости. Одним из таких факторов является координационное число второго компонента. Если он склонен к образованию тетраэдрического окружения, то может замещать атомы кремния в структурной сетке стекла, что существенно понижает склонность к расслаиванию. Поэтому на диаграммах состояния систем, образованных SiO_2 и такими оксидами, как BeO , Al_2O_3 , GeO_2 и P_2O_5 , отсутствуют области расслаивания, несмотря на то что отношение z/r у этих катионов велико. Этот факт объясняется тем, что перечисленные оксиды встраиваются в существующие тетраэдры и образуют часть сетчатой структуры. В отличие от этого ионы, имеющие высокие координационные числа (~ 6), такие, как Mg^{2+} , разрушают сетку оксида кремния.

Левин и Блок (1957 г.) изучали координационные числа атомов и применили правило Полинга, предложенное для ионных кристаллов (гл. 8), к стеклам. Прочность электростатических связей (ПЭС) определяется соотношением:

$$\text{ПЭС} = \frac{\text{заряд катиона } z}{\text{координационное число катионов}}$$

Левин и Блок обратили внимание на то, что склонность к расслаиванию в бинарных силикатных и боратных системах зависит от значений ПЭС второго катиона. При малых значениях ПЭС, например $1/8$ для K^+ (КЧ 8), $1/6$ для Na^+ , Li^+ (КЧ 6), имеет место лишь расслаивание метастабильного переохлажденного расплава ниже линии ликвидуса. Для более высоких значений ПЭС ($1/4$ для Sr^{2+} , Ba^{2+} ; КЧ 8) на диаграммах состояния возникает купол расслаивания в жидкой фазе, в случае же еще больших значений ПЭС ($\geq 1/8$ как для Fe^{2+} , Zn^{2+} ; КЧ 6) области несмешиваемости существуют как в силикатных, так и в боратных расплавах. Исключение составляют ионы Be^{2+} и Al^{3+} , которые замещают атомы кремния в сетчатом каркасе стекла, и поэтому расслаивания в таких системах не происходит.

18.5.2. Термодинамика расслаивания в жидкой фазе

Рассмотрим термодинамические факторы, которые влияют (или не влияют) на расслаивание в системе из двух жидкостей А и В. Важным параметром, безусловно, является свободная энергия. Если при данном составе смесь двух жидкостей имеет свободную энергию более низкую, чем однофазная жидкость, то в такой системе идет расслаивание. Выделим энтропийный (ΔS) и энтальпийный (ΔH) вклады в свободную энергию:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

При смешивании двух жидкостей А и В и образовании однородной жидкой смеси происходит увеличение энтропии, т. е. $\Delta S > 0$.

Смешиваются или не смешиваются две жидкости между собой — это зависит от энтальпии смешения, которая в свою очередь зависит от соотношения энергий взаимодействия между молекулами $A-A$, $A-B$ и $B-B$. При этом возможны два случая:

1) суммарное изменение энтальпии смешения компонентов A и B либо отрицательно, либо равно нулю, т. е. энергия гетероатомного взаимодействия $A-B$ больше или равна энергии взаимодействия одинаковых атомов $A-A$ и $B-B$. Тогда $\Delta H \leq 0$. Поскольку $\Delta S > 0$, то $\Delta G < 0$ и жидкости смешиваются между собой при любых температурах;

2) суммарная энтальпия смешения положительна, т. е. атомы A и B отталкиваются друг от друга. В этом случае наблюдается тенденция к сегрегации атомов одного сорта. Положительное значение энтальпии смешения ΔH уравнивается отрицательным вкладом в ΔG члена $T\Delta S$, который, что совершенно очевидно, зависит от температуры. Поэтому если $\Delta H > T\Delta S$, то происходит расслаивание, так как $\Delta G > 0$. Расслаивание наблюдается при низких температурах (когда $\Delta H > T\Delta S$), однако с ростом температуры область расслаивания уменьшается и выше некоторой критической температуры T_c происходит полное смешивание жидкостей ($\Delta H < T\Delta S$).

18.5.3. Механизм расслаивания

Расслаивание — это процесс разделения гомогенной жидкости на две жидкие фазы, когда однофазная жидкость при охлаждении попадает в область несмешиваемости диаграммы состояния. Процесс расслаивания представляет несомненный интерес, и в настоящее время известны два механизма его протекания:

1) образование и рост зародышей и 2) спинодальный распад жидкости. Кан и Хиллерт показали, что эти два механизма отличаются друг от друга тем, как изменяется свободная энергия первоначально гомогенной однофазной жидкости при флуктуации ее состава.

На рис. 18.9, *а* показана зависимость свободной энергии от состава при двух температурах T_1 и T_2 , причем эти температуры выбраны таким образом, что при T_2 в системе происходит расслаивание, а при T_1 расслаивания нет (рис. 18.9, *б*). При температуре T_1 жидкость однофазна при всех составах и зависимость свободной энергии от состава описывается кривой, вогнутой вниз. Таким образом, при смешении компонентов A и B в любых соотношениях при температуре T_1 происходит уменьшение свободной энергии. Если в жидкой смеси происходит флуктуация состава, это приводит к общему повышению свободной энергии.

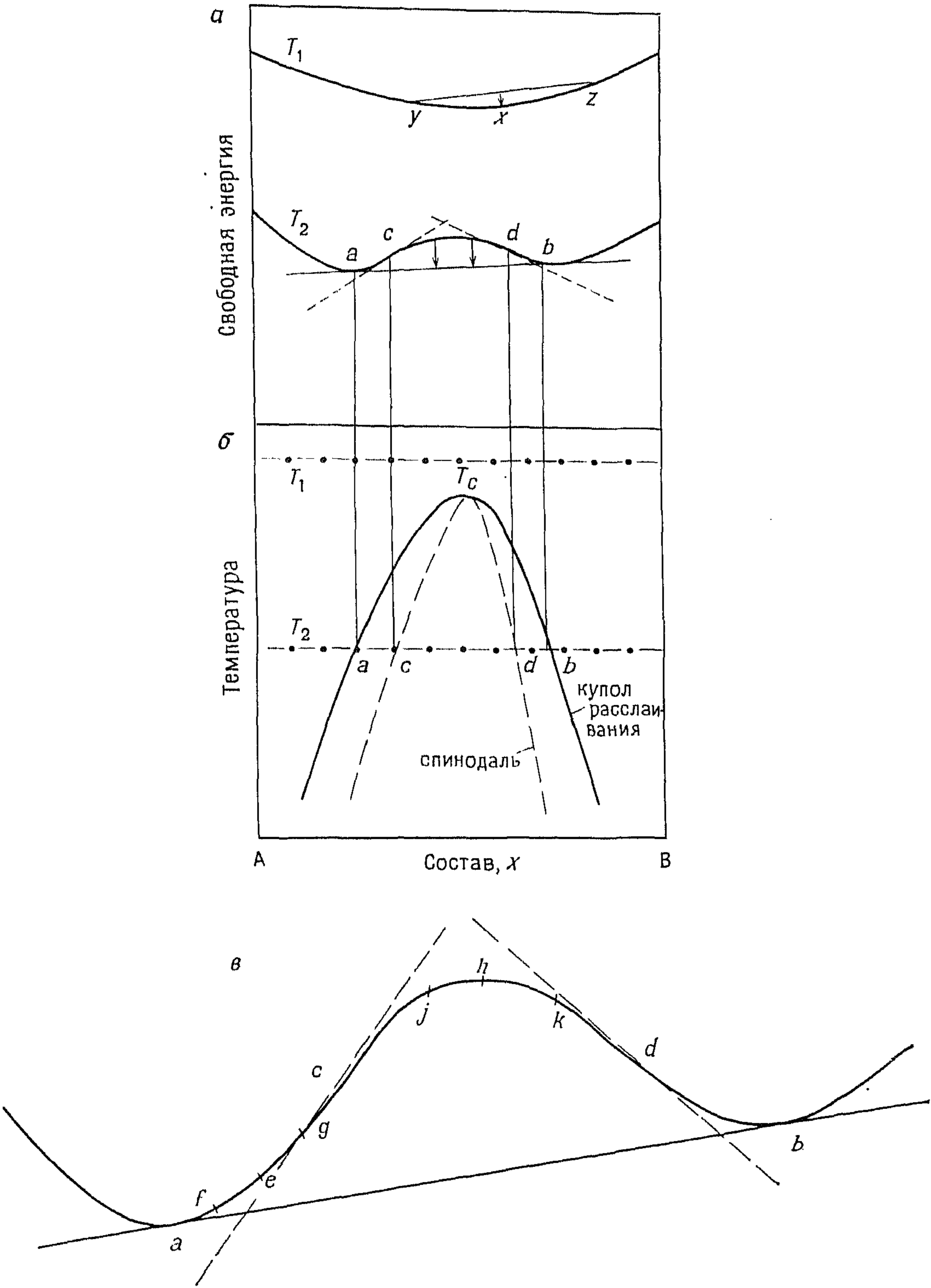


Рис. 18.9. Зависимости свободной энергии от состава в системе с расслаиванием.

Поэтому такие флуктуации не сопровождаются устойчивым изменением состава и со временем жидкость вновь станет однородной (однородной). Например, если жидкость состава x в результате флуктуации состава переходит в смесь двух жидкостей составов y и z , то это вызывает увеличение свободной энергии (показано стрелками на рис. 18.9, a).

При температуре T_2 происходит расслаивание жидкости на две фазы составов a и b . Следовательно, при любом составе между a и b устойчива только гетерогенная смесь двух жидкостей этих составов. На кривой свободной энергии в точках a и b имеются минимумы. Между точками a и b свободная энергия, относящаяся к метастабильной и неустойчивой жидким фазам, повышается и проходит через максимум. В этой области происходит разделение однородной жидкости на две фазы, которое сопровождается понижением свободной энергии (показано стрелками на рис. 18.9, a). Возникающая двухфазная смесь характеризуется свободной энергией, величина которой отвечает прямой, соединяющей точки a и b .

Рассмотрим теперь, к чему приводит флуктуация состава однофазной однородной жидкости при температуре T_2 . Жидкости, составы которых находятся между точками c и d , ведут себя иначе, чем жидкости в интервале составов $a—c$ и $d—b$. Небольшие флуктуации в жидкости состава e , находящегося между точками a и c (рис. 18.9, b), приводят к ее распаду на две жидкости составов f и g . Этот распад сопровождается ростом суммарной свободной энергии, так как точка e лежит ниже линии, соединяющей точки f и g . Поэтому такое небольшое изменение состава неустойчиво во времени и возникшие фазы составов f и g вновь образуют однофазную жидкость. Если, однако, в результате флуктуации состав жидкости изменится сильно, то это может привести к понижению свободной энергии и образованию смеси фаз составов a и b . Таким образом, жидкость состава e устойчива при небольших флуктуациях состава и неустойчива при сильных флуктуациях. Расслаивание жидкости состава e на две фазы идет по механизму образования и роста зародышей. Разделение фаз в этом случае не происходит спонтанно, и жидкость состава e является метастабильной фазой. Для распада такой жидкости на две фазы нужно преодолеть определенный потенциальный барьер, связанный с необходимостью возникновения сильной флуктуации и, следовательно, с диффузией ионов на большие расстояния. Часто процессы образования и роста зародышей кинетически идут весьма медленно, и необходима значительная энергия активации для образования зародышей.

Жидкости, составы которых принадлежат области $c—d$, ведут себя совершенно иначе. Например, жидкость состава h при

небольшой флуктуации состава распадается на две жидкости составов j и k . Этот процесс сопровождается понижением свободной энергии. Поскольку флуктуации состава возникают при обычном термическом движении атомов или ионов в жидкости, фаза состава h неустойчива и спонтанно распадается на две жидкости. В отличие от жидкости состава e в данном случае отсутствует какой-либо потенциальный барьер для такого распада. Процесс спонтанного разделения фазы состава h назы-

Таблица 18.3. Некоторые различия в микроструктуре стекол, образующихся в результате спинодального распада и возникновения и роста зародышей [3]

Образование и рост зародышей	Спинодальный распад
Состав второй фазы при постоянной температуре не меняется со временем	Состав обеих фаз меняется со временем, пока не будет достигнуто равновесие
Между двумя фазами всегда существуют резкие границы	Границы между двумя фазами сначала размыты, но со временем становятся достаточно резкими
Частицы второй фазы, как правило, разных размеров	Вторая фаза характеризуется регулярным распределением частиц по размеру, которые определенным способом расположены в образце
Частицы второй фазы, как правило, представляют собой сферические капли, не связанные друг с другом	Вторая фаза, как правило, представляет собой соединенные друг с другом несферические области

вают *спинодальным распадом*. Он обычно протекает чрезвычайно быстро; поэтому гомогенную жидкость или стекло состава h весьма трудно охладить до комнатной температуры без их расщепления.

Спинодальный распад представляет собой обратный процесс по отношению к процессу смешения жидкостей, сопровождающемуся ростом разупорядоченности и возрастанием энтропии. Если обычно процессы диффузии ведут к выравниванию составов в различных частях системы, то при спинодальном распаде происходит обратное — диффузия увеличивает градиент состава в системе. Движущей силой такого понижения энтропии является значительное уменьшение энтальпии, происходящее при разделении фаз, которое приводит к общему понижению свободной энергии.

Спинодальный распад характерен для жидкостей, составы которых находятся между точками c и d . Геометрическое место точек c и d при разных температурах (штриховая кривая на рис. 18.9, б) называется *спинодалью*. Точки c и d являются точ-

ками перегиба на кривой зависимости свободной энергии от состава, т. е. здесь $\partial^2 G / \partial x^2 = 0$.

Вследствие различных механизмов расслаивания (спинодальный распад или образование и рост зародышей), протекающего в системе, образующиеся продукты распада имеют различную структуру (табл. 18.3).

18.6. Вязкость

Вязкость является важным параметром, который необходимо учитывать при получении и эксплуатации стекол.

Во-первых, от этого параметра зависит выбор условий плавления стеклообразующих компонентов, т. е. температуры расплава и времени, в течение которого сырье нагревается для получения однородного расплава. Если при температуре синтеза расплав очень вязок, необходимо длительное время, чтобы растворить или расплавить кристаллы исходной смеси. В таких случаях более предпочтительно проводить плавление при более высоких температурах, где жидкость менее вязкая и гомогенность расплава достигается быстрее.

Во-вторых, чтобы качество продукции было высоким, необходимо «рафинировать» расплав, т. е. удалить из него пузырьки газа. Чем ниже вязкость, тем легче идет «рафинирование».

В-третьих, заметим, что после стадий плавления и рафинирования для получения стекла расплав охлаждают, а в области температур стеклования обычно проводят дополнительную термическую обработку стекла. Это делают прежде всего для того, чтобы придать стеклу желаемую форму. Кроме того, отжиг стекла необходим для устранения механических напряжений, которые могут возникнуть в ходе охлаждения. Если стеклянное изделие недостаточно отождено, оно может неожиданно расколоться в процессе эксплуатации. При выборе температуры обработки и отжига стекла один из главных факторов, на который следует обращать внимание, — это вязкость переохлажденного расплава.

В-четвертых, температура размягчения стекла и (или) температура расстекловывания (кристаллизации) обычно представляют собой максимальные температуры его эксплуатации, при которых стекло сохраняет свои основные свойства. Вязкость является важнейшим параметром, определяющим температуру, при которой происходят эти процессы.

Вязкость можно определить следующим образом. Если на жидкость действует внешняя сила F , то жидкость начинает течь. Вязкость η — есть отношение величины приложенной силы к скорости течения. Если жидкость находится между двумя параллельными пластинами, площадь поверхности которых A и

расстояние между которыми d , а внешняя сила F приложена к этим пластинам, то

$$\eta = Fd/Av \quad (18.5)$$

где v — скорость движения жидкости относительно пластин. Единицей измерения вязкости является пуаз (П).

Вязкости обычных жидкостей в нормальных условиях составляют $\sim 10^{-2}$ П. Различают несколько характеристических уровней вязкости, отвечающих различным стадиям получения стекла:

	η , П
Температура обработки	10^4
Температура размягчения	$10^{7,6}$
Температура отжига	$10^{13,4}$
Температура снятия напряжений	$10^{14,6}$
Температура стеклования	$10^{14}—10^{15}$

Теория вязкого течения стекла и переохлажденной жидкости пока еще, видимо, далека от совершенства. Для простых жидкостей при описании температурной зависимости вязкости в широком интервале температур используют уравнение Аррениуса

$$\eta = \eta_0 \exp(Q/RT) \quad (18.6)$$

где Q — энергия активации вязкого течения. Однако часто зависимость $\lg \eta = f(1/T)$ отклоняется от прямолинейной. Экспериментальные данные лучше описывает уравнение Фулчера (особенно в случае многокомпонентных систем)

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (18.7)$$

где B — константа, T_0 — некоторая идеальная предельно низкая температура, при которой вязкость становится бесконечно большой величиной. На практике уравнение Фулчера хорошо описывает экспериментальные данные при температурах $T \gg T_0$. При $T \rightarrow T_0$ наблюдаются значительные отклонения до данной зависимости.

На рис. 18.10 в координатах $\lg \eta = f(1/T)$ приведена зависимость вязкости переохлажденного расплава B_2O_3 в области температур выше T_g . Видно, что температурная зависимость вязкости представляет собой кривую, которую нельзя описать уравнением Аррениуса.

18.7. Электрическая (ионная) проводимость стекол и полищелочной эффект

Большинство боратных и силикатных стекол при комнатной температуре являются изоляторами с уровнем проводимости $\sim 10^{-10} - 10^{-20} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$. С ростом температуры, однако, подвижность ионов щелочных металлов возрастает, и проводимость стекол на основе силикатов щелочных металлов при температуре стеклования T_g ($\sim 500^\circ\text{C}$) становится равной $\sim 10^{-5} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$. Интересный и убедительный опыт для демонстрации подвижности ионов Na^+ при высоких температурах в обычном стекле типа $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ описан Бертом в 1925 г. Электрическая лампа (негазонаполненная, вакуумного типа) была частично погружена в расплавленную солевую ванну, содержащую ионы Na^+ . Когда был включен электрический ток, электроны начали покидать вольфрамовую нить накала и нейтрализовать ионы Na^+ на внутренней поверхности стекла. Под действием внешнего постоянного электрического поля, приложенного между расплавом и нитью накаливания, ионы натрия из расплава проходили через стеклянную оболочку лампы. В результате образовывалась пленка металлического

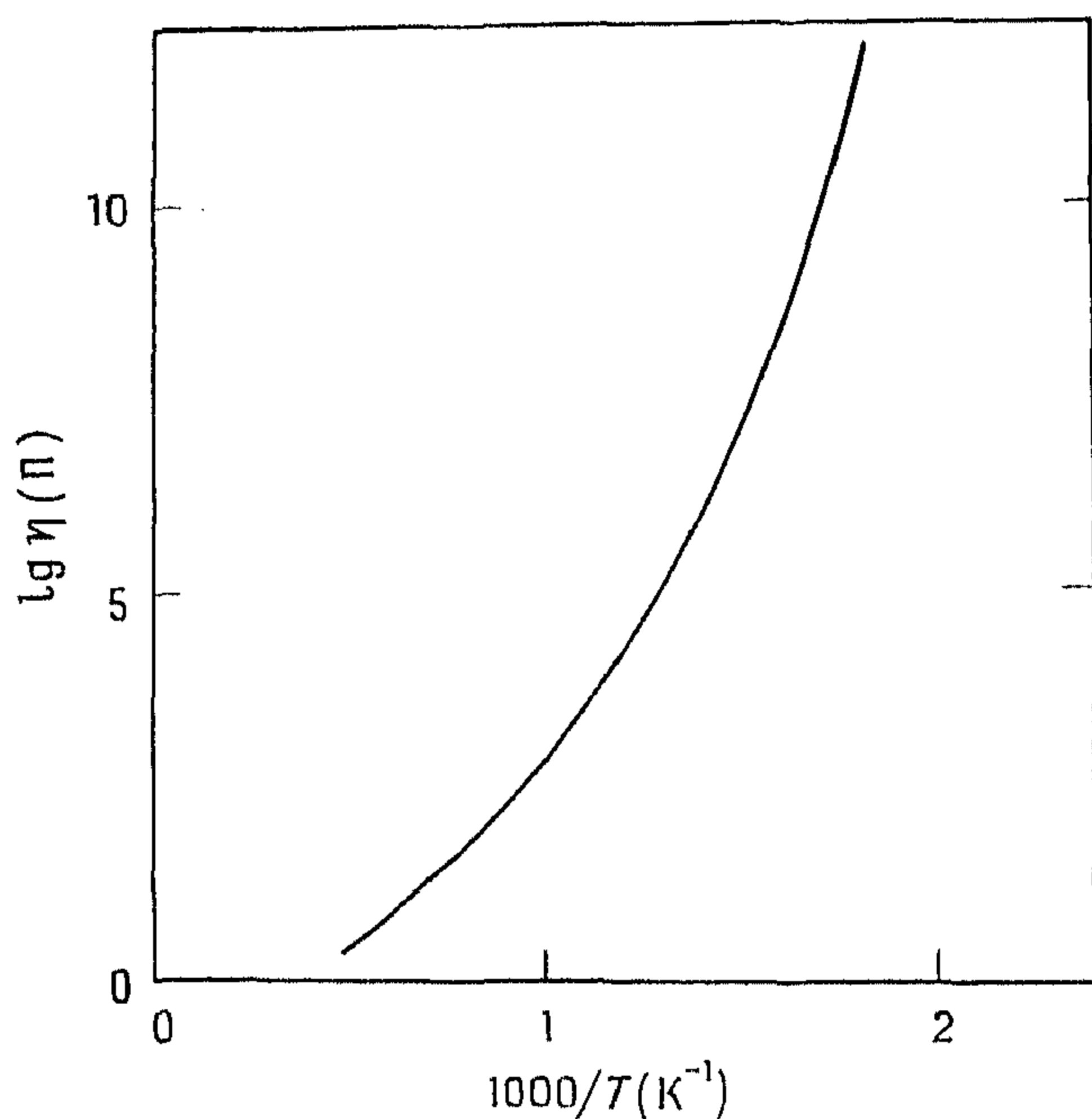


Рис. 18.10. Вязкость B_2O_3 выше температуры стеклования.

натрия на внутренней поверхности стекла лампы. Этот эксперимент свидетельствует о том, что ионы Na^+ являются носителями электрического заряда в стекле.

Путь, по которому движутся носители заряда, например ионы Na^+ , не известен, так как обычно имеются сведения лишь о строении областей ближнего порядка в стекле. В кристаллических твердых телах ионная проводимость, видимо, характеризуется прыжковым механизмом, при котором ионы преодолевают «энергетические барьеры» одной и той же высоты (см. приложение 8). В стеклах, однако, по-видимому, имеются потенциальные барьеры разной высоты вследствие разупорядоченной структуры материала и из-за того, что не все позиции в стекле

была частично погружена в расплавленную солевую ванну, содержащую ионы Na^+ . Когда был включен электрический ток, электроны начали покидать вольфрамовую нить накала и нейтрализовать ионы Na^+ на внутренней поверхности стекла. Под действием внешнего постоянного электрического поля, приложенного между расплавом и нитью накаливания, ионы натрия из расплава проходили через стеклянную оболочку лампы. В результате образовывалась пленка металлического

имеют одинаковые размеры и форму. Таким образом, при движении ионов Na^+ им приходится преодолевать то высокие, то низкие потенциальные барьеры (рис. 18.11, а).

Проводимость стекла сильно зависит от его состава. На рис. 18.11, б представлена зависимость проводимости натрий-силикатного стекла от состава при 400°C . Проводимость кварцевого стекла очень низка, и ее уровень существенно зависит от присутствия примесей. При введении карбоната натрия в кремнезем проводимость возрастает на несколько порядков. Однако рост проводимости не прямо пропорционален концентрации ионов натрия, присутствующих в единице объема. При увеличении в два раза содержания Na_2O (от 10 до 20%, рис. 18.11, б) проводимость растет почти в 10 раз. Причины такого роста не до конца ясны. Частично это может быть связано с изменением энергии активации проводимости при изменении состава: когда содержание Na_2O в стекле возрастает, энергия активации уменьшается и ионы Na^+ легче передвигаются в объеме образца. Согласно более современным взглядам, стекло относится к *слабым* электролитам. В натрийсиликатных стеклах, как и в других слабых электролитах, подвижна лишь небольшая доля ионов Na^+ , причем эта доля растет с ростом температуры. Такой подход объясняет нелинейность зависимости $\lg \sigma T = f(1/T)$ (т. е. закон Аррениуса не выполняется) тем, что в предэкспоненциальный множитель входит величина концентрации подвижных ионов, которая зависит от температуры (см. приложение А.8). Таким способом можно объяснить сложную зависимость проводимости от состава.

Рассмотрим вкратце такое необычное явление, как полищелочной эффект. Несмотря на многочисленные исследования, это явление не получило еще полного и достаточно удовлетворительного объяснения. Полищелочной эффект состоит в том, что силикатные стекла, содержащие оксиды щелочных металлов, например стекло состава 33,3% Li_2O , 66,7% SiO_2 , резко уменьшает свою проводимость при последовательном замещении Li_2O на оксид другого щелочного металла, например Na_2O . Зависимость проводимости стекол от состава проходит через минимум при некоторых средних содержаниях одного из оксидов щелочного металла. Как показано на рис. 18.11, в, в трех системах силикатных стекол общего состава 33,3% A_2O , 66,7% SiO_2 (где A_2O — оксид щелочного металла) такие явления наблюдаются при 150°C . Чистое литийсиликатное стекло характеризуется уровнем проводимости $\sim 6 \cdot 10^{-10} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ (чисто литиевая проводимость), а проводимость натрийсиликатного стекла примерно на два порядка выше ($\sim 10^{-9} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$). Однако в смешанных стеклах происходит уменьшение проводимости почти на три порядка. Аналогичный, но еще более ярко выраженный

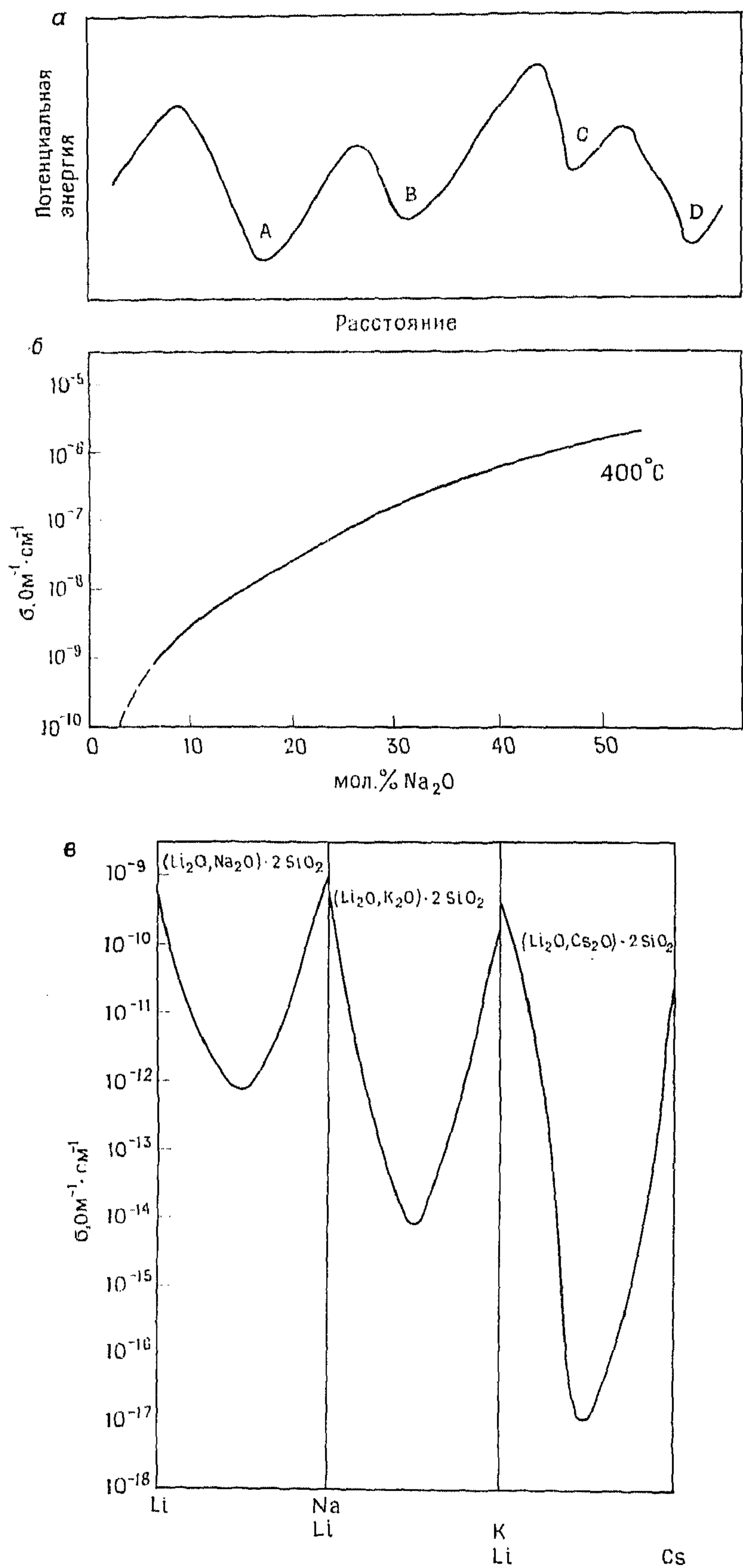


Рис. 18.11. *а* — схематическое представление потенциальных ям и барьеров в стекле; *б* — изменение проводимости натрийсиликатного стекла с изменением состава при 400°C ; *в* — полищелочной эффект в стеклах на основе двойных силикатов, содержащих ион Li^+ и ион другого щелочного металла.

эффект наблюдается в двойных силикатных стеклах $\text{Li}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O} - \text{Rb}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O} - \text{Cs}_2\text{O} - \text{SiO}_2$. При более низких температурах полищелочной эффект проявляется еще сильнее, так как энергия активации проводимости в полищелочных силикатных стеклах выше, чем в силикатных стеклах, содержащих оксид одного щелочного металла. Измерения коэффициента диффузии показали, что в полищелочных силикатных стеклах подвижность щелочных катионов любого сорта уменьшается. Кроме того, обнаружено, что уменьшение проводимости, которое наблюдается в полищелочных стеклах, тем сильнее, чем больше различие в размерах катионов щелочных металлов. Несмотря на многолетние исследования, полищелочной эффект так и не нашел удовлетворительного объяснения. Он проявляется не только на зависимостях проводимости от состава. Аномалии наблюдаются и на таких свойствах, как вязкость и объем, однако не такие сильные, как в случае проводимости.

В 1972 г. Хендриксон и Брей создали новую теорию полищелочного эффекта. В основе ее лежит учет энергии взаимодействия разнородных катионов, расположенных в соседних позициях. Такое взаимодействие объясняется тем, что различные ионы характеризуются различными частотами колебаний ν . С помощью развитых теоретических представлений было предсказано, что в стеклах, содержащих различные изотопы одного и того же щелочного металла, также должен иметь место полищелочной эффект. Позже такой эффект был действительно обнаружен.

Проводимость большинства стекол при низких (комнатной) температурах мала; однако в последние годы резко увеличилась потребность в стеклообразных материалах с высокой как ионной, так и электронной проводимостью. Свойства таких материалов обсуждаются в разд. 18.9. Стекла с высокой ионной проводимостью, например $10^{-2} \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при 25°C , как правило, содержат соединения серебра; для получения этих стекол готовят смеси AgI с кислородсодержащими солеобразными веществами, такими, как Ag_2MoO_4 или Ag_3AsO_4 . Например, стекло состава $3\text{AgI}\cdot\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ имеет при комнатной температуре проводимость $\sim 10^{-2} \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$. Такие материалы относятся к новому классу веществ — твердым электролитам; принципиально они могут использоваться в твердотельных источниках тока. Этот вопрос обсуждается в гл. 13.

18.8. Промышленные силикатные и боратные стекла

Чистое кварцевое стекло характеризуется целым набором важных эксплуатационных свойств — высокой температурой стеклования ($\sim 1200^\circ\text{C}$), высокой температурой размягчения,

устойчивостью к расстекловыванию и действию агрессивных сред, высокой прозрачностью для видимого и УФ-света; однако производство такого стекла весьма дорого. Причиной этого является высокая температура плавления (1713°C) и высокая вязкость образующегося расплава. Так, для получения гомогенного расплава необходимо нагревать материал до температур существенно более высоких, чем 1700°C , и выдерживать расплав при этих температурах длительное время. Поэтому кварцевое стекло не применяют для изготовления оконного стекла, бутылок, ламп и др., т. е. для изделий массового употребления. Для понижения температуры плавления при сохранении высокой химической стойкости и устойчивости к расстекловыванию к оксиду кремния добавляют различные оксиды.

Добавки Na_2O (~ 25 мол. %) к SiO_2 понижают температуру ликвидуса (плавления) от 1700 до 800°C (рис. 20.3). Однако получаемое стекло растворимо в воде и склонно к расстекловыванию. Поэтому к силикатному стеклу ($\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$) добавляют другие оксиды (CaO , MgO , Al_2O_3), которые при сохранении низкой температуры плавления стекла повышают его химическую стойкость и устойчивость к расстекловыванию. Таким образом, оконное стекло — многокомпонентный материал. Чтобы стекло было прозрачным, из него необходимо удалять примеси оксидов переходных металлов. Для бутылочного стекла коричневого цвета такая предосторожность не обязательна, и в качестве добавки к кремнезему можно использовать песок, содержащий оксид железа.

Важной операцией при производстве стекла является его правильный *отжиг*. Объем и показатель преломления стекла существенно зависят от режима охлаждения, используемого на практике. Отжиг проводят путем изотермической выдержки стекла в течение определенного времени при температурах несколько ниже температуры стеклования с целью его стабилизации, гомогенизации и доведения температуры стеклования до примерно постоянной величины. Отжиг особенно важен при производстве высококачественных оптических стекол, для которых весьма существенны однородность состава и постоянство показателя преломления. Отжиг также служит для снятия механических напряжений, поскольку иногда неотожженные стекла раскалываются из-за внутренних напряжений. Для большинства стекол время отжига составляет несколько часов и лишь для некоторых специальных марок стекла или для стекол, используемых в особых условиях, необходим более длительный отжиг. Например, огромное зеркало телескопа, установленного на горе Паломар, отжигалось при охлаждении от 500 до 300°C в течение десяти месяцев!

Поскольку изготовление стекла с высоким содержанием ок-

сида кремния обычными методами весьма дорого, для получения стекла марки викор (до $\sim 96\%$ SiO_2) используют специальный методический прием, который помогает обойтись без нагревания до очень высоких температур, что кажется на первый взгляд совершенно необходимым для производства стекол такого состава.

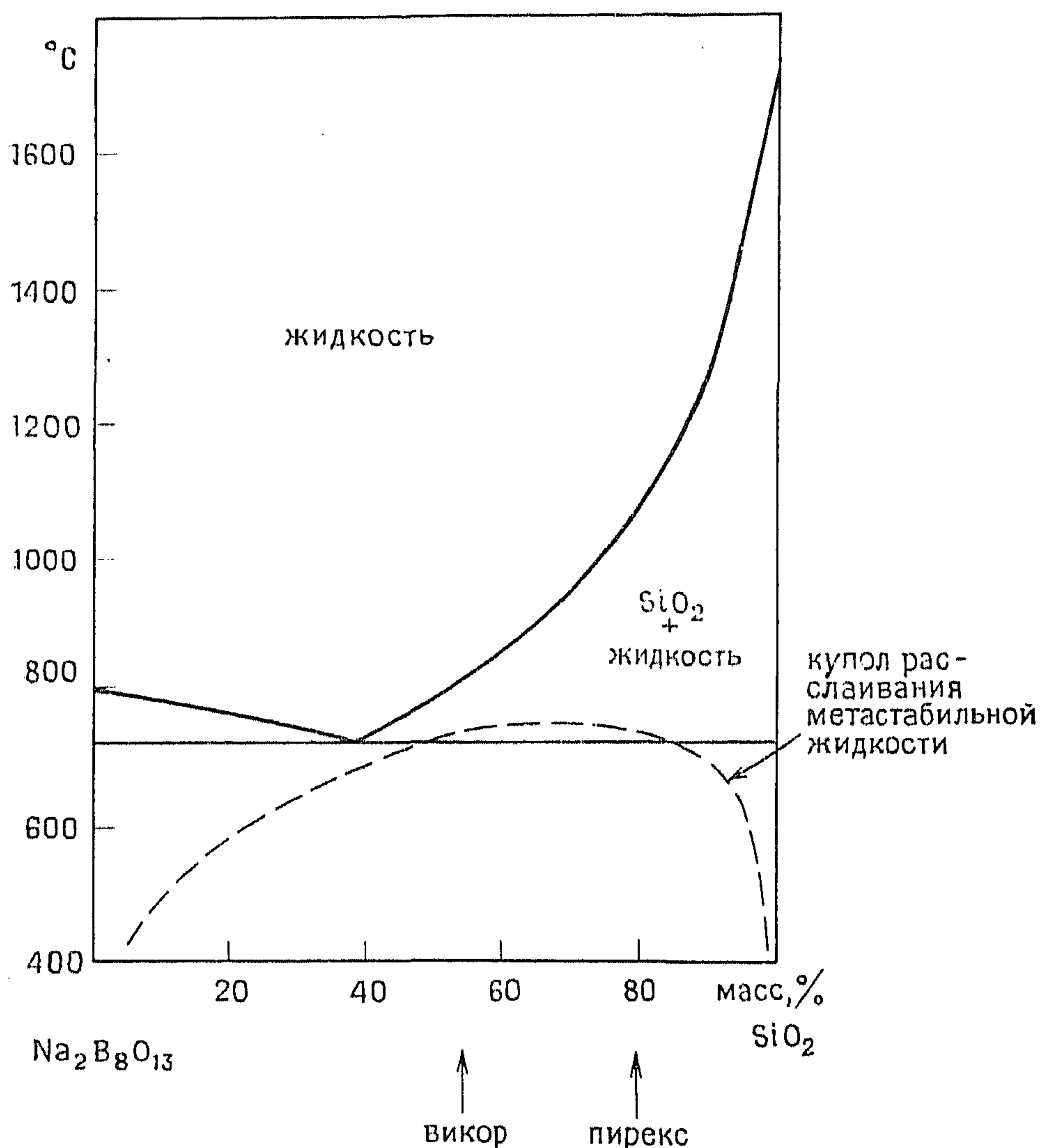


Рис. 18.12. Область расслаивания метастабильной переохлажденной жидкости в системе $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ — SiO_2 [16].

ва. Этот прием заключается в получении первоначально натрий-боросиликатного стекла примерного состава $10\% \text{Na}_2\text{O} + 30\% \text{B}_2\text{O}_3 + 60\% \text{SiO}_2$. В процессе его получения переохлажденная жидкость попадает в область метастабильного расслаивания и претерпевает, вероятно, спинодальный распад на две жидкие фазы. Одна из образовавшихся жидкостей имеет состав, близкий к чистому оксиду кремния, другая — обогащена Na_2O и особенно B_2O_3 . На рис. 18.12 представлена часть диаграммы состояния системы борат натрия $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ — оксид крем-

ния, на которую нанесена область расслаивания переохлажденной жидкости. Состав стекла викор лежит на этом разрезе (или вблизи него) тройной системы $\text{Na}_2\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$ в середине области расслаивания. Обе жидкости образуют взаимно проникающую структуру. На следующей стадии получения стекла викор оксиды натрия и бора выщелачиваются путем обработки материала кислотой. Остаток представляет собой хрупкий ячеистый стеклообразный почти чистый оксид кремния. В заключение технологического цикла проводится термическая обработка при $\sim 1000^\circ\text{C}$, благодаря чему материал переходит в текучее состояние и образуется беспористое прозрачное стекло, похожее на плавленый SiO_2 .

Стекло пирекс — другой пример стеклообразного материала, свойства которого улучшаются в результате фазового распада. Это стекло также готовят из смеси Na_2O , B_2O_3 и SiO_2 , но с иным начальным составом — 4% Na_2O , 16% B_2O_3 , 80% SiO_2 (этот состав показан стрелкой на рис. 18.12). Содержание SiO_2 здесь даже выше, чем в стекле марки викор. Согласно диаграмме состояния системы $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}—\text{SiO}_2$, состав стекла пирекс также попадает в область расслаивания переохлажденной жидкости. Однако объемная доля тетрабората натрия мала ($\sim 10 \div 20\%$), и поэтому в матрице на основе оксида кремния образуются изолированные капли жидкости, богатой оксидами натрия и бора. В отличие от стекла викор такие капли невозможно выщелачивать, так как они как бы обволакиваются матричной фазой. Таким образом, химическая устойчивость такого стекла определяется свойствами богатой оксидом кремния жидкой фазы. Следовательно, химическая стойкость стекла пирекс заметно повышается в результате протекающего в системе процесса разделения фаз.

18.9. Халькогенидные и другие полупроводниковые стекла

В настоящее время заметно возрос интерес к стеклообразным или аморфным полупроводникам, изготавливаемым из халькогенов — серы, селена теллура — или из их соединений с другими элементами. Аморфный селен, например, используют в фотокопировальных устройствах. Другие традиционные полупроводники, такие, как германий и кремний, могут быть также получены в виде тонких аморфных пленок. В настоящее время существует возможность легировать их таким же образом, как и кристаллические германий и кремний. Аморфные германий и кремний смогут найти свое применение в устройствах, где необходимо иметь большую поверхность полупроводникового материала, например в преобразователях солнечной энергии.

18.9.1. Халькогенидные стекла

Сера и селен при плавлении образуют вязкий расплав, который при охлаждении проявляет склонность к стеклообразованию. Химическая связь в этих веществах — ковалентная, и структура жидкости характеризуется наличием колец и цепей атомов серы и селена. Этим жидкие сера и селен отличаются от жидкого кислорода, температура плавления которого очень низкая. Жидкий кислород — молекулярная жидкость, несклонная к образованию стекол.

18.9.1.1. Сера. Сера имеет сложную структуру. Элементарная сера существует в виде нескольких полиморфных модификаций (ромбическая, моноклинная и др.), однако наиболее необычным является то, что структура жидкой серы сильно зависит от температуры. При температуре плавления (114°C) сера — весьма текучая жидкость (вязкость $\sim 10^{-2}$ П), состоящая главным образом из колец S_8 . С ростом температуры до 160°C текучесть и характер структуры не меняются. В интервале от 160 до $\sim 180^{\circ}\text{C}$ вязкость резко *возрастает* (примерно на пять порядков), а затем ($> 180^{\circ}\text{C}$) снова начинает понижаться (рис. 18.13). Причиной повышения вязкости, которое происходит выше 160°C , является полимеризация серы. Многие кольца S_8 разрываются и соединяются друг с другом, образуя полимерные цепи, состоящие в среднем из 10^5 — 10^6 атомов. С ростом температуры идут два конкурирующих процесса: с одной стороны, все больше колец S_8 раскрывается и полимеризуется, с другой — средняя длина образующихся полимерных цепей быстро уменьшается. Выше 180°C доминирующим становится второй процесс и, следовательно, вязкость расплава понижается.

Изменения в структуре жидкой серы, происходящие с изменением температуры, носят обратимый характер. Весь процесс можно выразить следующим равновесием: $x\text{S}_8 \rightleftharpoons \text{S}_{8x}$. При охлаждении системы равновесие смещается влево. Однако быстрой закалкой от температур $> 160^{\circ}\text{C}$ можно получить продукт, содержащий при комнатной температуре очень большую долю полимерных молекул. Такой материал — пластическая сера — на самом деле представляет собой метастабильную переохлажденную вязкую жидкость, которая после длительной выдержки при комнатной температуре переходит в кристаллическое состояние. Пластическая сера при охлаждении до температур более низких, чем комнатная, превращается в стекло с температурой стеклования -27°C .

Присутствие примесей оказывает заметное влияние на структуру жидкой серы. Присутствие небольших количеств иода ведет к существенному понижению вязкости, например, при 180°C .

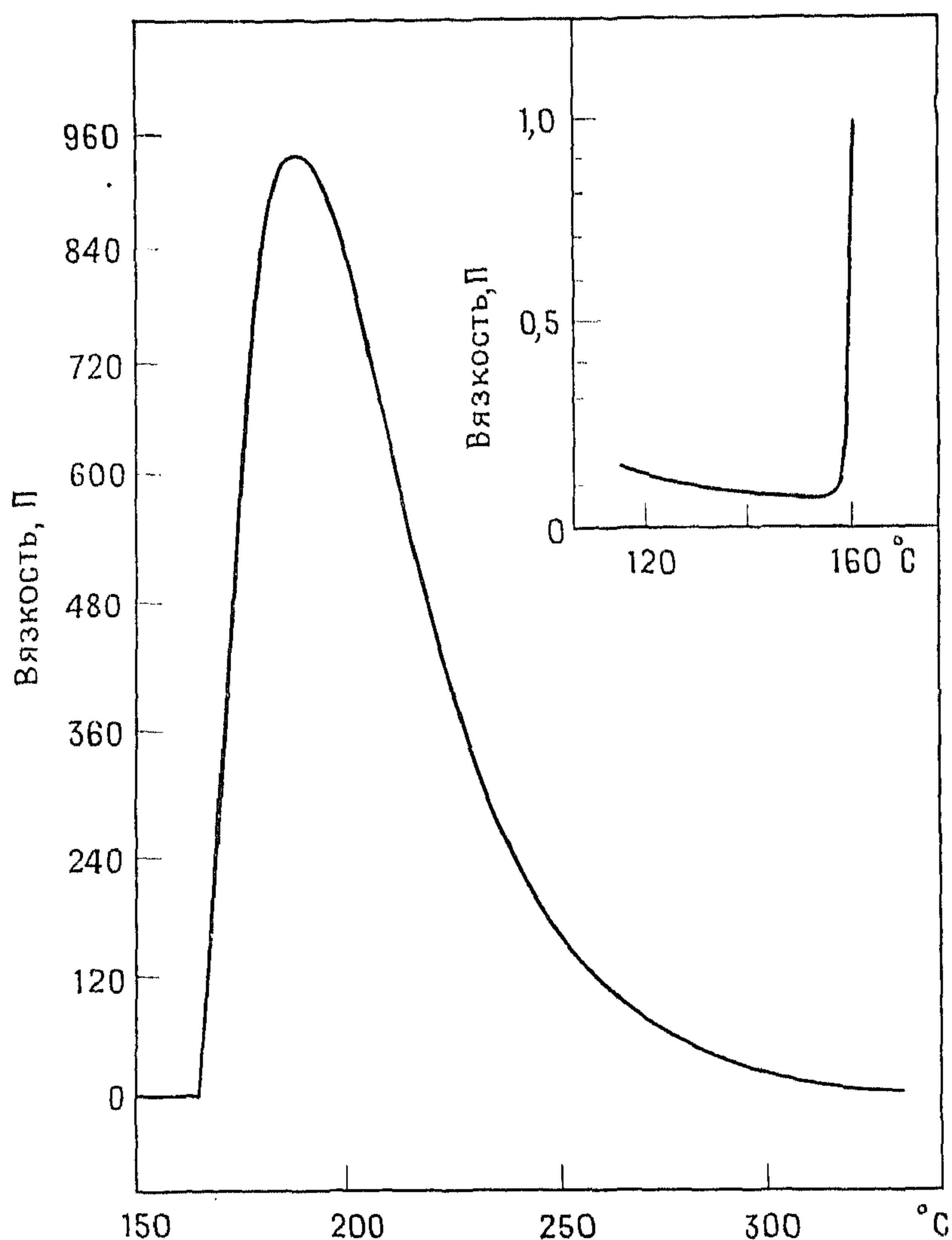
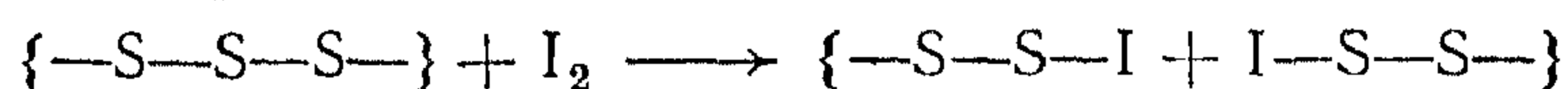


Рис. 18.13. Зависимость вязкости расплавленной серы от температуры [2].

Видимо, иод разрушает цепи атомов серы:



В то же время фосфор оказывает противоположное действие, сшивая полимерные цепи. Это ведет к увеличению вязкости.

18.9.1.2. Селен. Кристаллический селен, структура которого состоит из длинных спиралей атомов селена, плавится при 217°C . Расплав имеет весьма высокую вязкость (30 П), которая с ростом температуры постепенно уменьшается. Никаких аномалий на температурной зависимости вязкости не наблюдается. В расплавленном селене также имеются длинные полимерные цепи, но их средняя длина меньше, чем в расплавленной сере при той же температуре. Следовательно, вязкость жидкого селена при тех же условиях меньше. При охлаждении жидкий селен легко переохлаждается и при комнатной температуре образует стекло ($T_g = 31^\circ\text{C}$).

18.9.1.3. Теллур. Кристаллический теллур плавится при 453°C . Вязкость расплава быстро понижается до значений, типичных для расплавленных металлов. Теллур не образует стекол, за исключением тех случаев, когда проводят его быструю закалку или когда осаждают тонкие слои теллура из газовой фазы.

18.9.1.4. Стекла более сложного состава. Термическая стабильность стеклообразных серы и селена может быть повышена путем добавления к ним некоторых элементов IV и V групп периодической системы, в частности мышьяка и германия. Например, атомы селена и серы можно заместить на 60% атомами мышьяка. Таким образом, в системах As—S и As—Se существуют широкие области стеклообразования. При введении мышьяка в серу температура стеклования материала повышается от -27°C (чистая сера) до $\sim 160^{\circ}\text{C}$ (стеклообразный As_2S_3). Повышение T_g связано с увеличением вязкости расплава из-за того, что атомы мышьяка как бы сшивают отдельные цепочки серы. Структурными элементами, присутствующими в стеклообразном As_2S_3 , являются складчатые слои ковалентно связанных атомов. Поскольку T_g стеклообразного As_2S_3 лежит достаточно высоко, это стекло весьма устойчиво к расстекловыванию, и оно находит применение в качестве прозрачного для ИК-излучения материала.

При одновременном введении двух других элементов в халькогены область стеклообразующих составов может быть существенно расширена. Например, при добавлении к сере фосфора или германия в системах P—S или Ge—S возникает ограниченная область стеклообразования. В то же время в тройной системе P—Ge—S область существования стекла весьма обширна. Еще более интересна тройная система Si—As—Te : ни один из трех элементов сам по себе, ни одна из трех двойных систем Si—As , Si—Te , As—Te не обнаруживают склонности к стеклообразованию. Тем не менее в области, богатой теллуrom, тройной системы Si—As—Te устойчиво существует стеклообразная фаза. Эти стекла, а также стекла в системе Ge—P—S обладают важными эксплуатационными свойствами: они устойчивы на воздухе, могут быть использованы до 500°C и обладают хорошими оптическими характеристиками. Такие стекла находят применение в навигационных приборах самолетов.

18.9.2. Электрические свойства

Стекла на основе халькогенидов обладают полупроводниковыми свойствами и, как правило, являются электронными полупроводниками с уровнем проводимости от 10^{-3} до 10^{-13} $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$. Проводимость чистых халькогенов растет с ростом

атомной массы халькогена. Например, расплавленный теллур по своим электрическим свойствам полностью соответствует жидким металлам. Кроме различия структуры существуют другие принципиальные отличия аморфных полупроводников, таких, как селен, от кристаллических полупроводников, таких, как кремний и германий.

Во-первых, аморфные полупроводники существуют в широкой области составов, и они не соответствуют в точности составу какого-либо стехиометрического соединения. Состав кристаллических полупроводников, как правило, точно отвечает составу стехиометрического соединения или близок к нему. Возможность систематического варьирования состава аморфных материалов позволяет получать материалы с различными свойствами.

Во-вторых, аморфные полупроводники могут легко изменять свою форму, например в аппаратах для ксерокопирования используют тонкие аморфные пленки селена. Монокристаллам гораздо сложнее придавать нужную форму, поэтому непрактично (и дорого!) изготавливать монокристаллы в форме тонких пленок.

В-третьих, аморфные полупроводники, как правило, не чувствительны к наличию примесей, что принципиально отличает их от кристаллических полупроводников. В последние годы, однако, были найдены методы легирования аморфных германия и кремния.

Чтобы понять влияние примесей на свойства аморфных полупроводников, рассмотрим структурные отличия между кристаллическим и аморфным германием. Кристаллический германий имеет структуру алмаза. В его решетке каждый атом располагается в тетраэдрическом окружении четырех других атомов германия, так что возникает трехмерная каркасная структура. При легировании германия, например, мышьяком, пентавалентный мышьяк вынужден занимать тетраэдрическую позицию вместо атома германия. Поэтому атом мышьяка образует четыре связи с соседними атомами германия. Поскольку у атома мышьяка имеется пять валентных электронов и лишь четыре из них участвуют в химической связи, пятый электрон может свободно двигаться в кристалле и участвовать в переносе электрического заряда. (Согласно зонной теории этот электрон находится в зоне проводимости; см. гл. 14.) На рис. 18.14, а схематически изображена (в плоскости) кристаллическая решетка германия, легированного мышьяком.

Структура аморфного германия представляет собой пространственную сетку, в которой большинство атомов германия также находится в тетраэдрическом окружении других атомов германия. Однако некоторые атомы имеют лишь три ближайших соседа и один валентный электрон остается у атома германия

неспаренным. Образуется ненасыщенная связь. Два таких случая схематически представлены на рис. 18.14, б. В аморфной сетчатой структуре легированного мышьяком германия атомы мышьяка предпочитают занимать такие позиции, которые координируют вокруг себя лишь три атома германия. Три электрона каждого атома мышьяка участвуют в образовании ковалентных связей, а два оставшихся электрона образуют несвязывающую (неподеленную) пару. Поэтому атом мышьяка электронейтрален

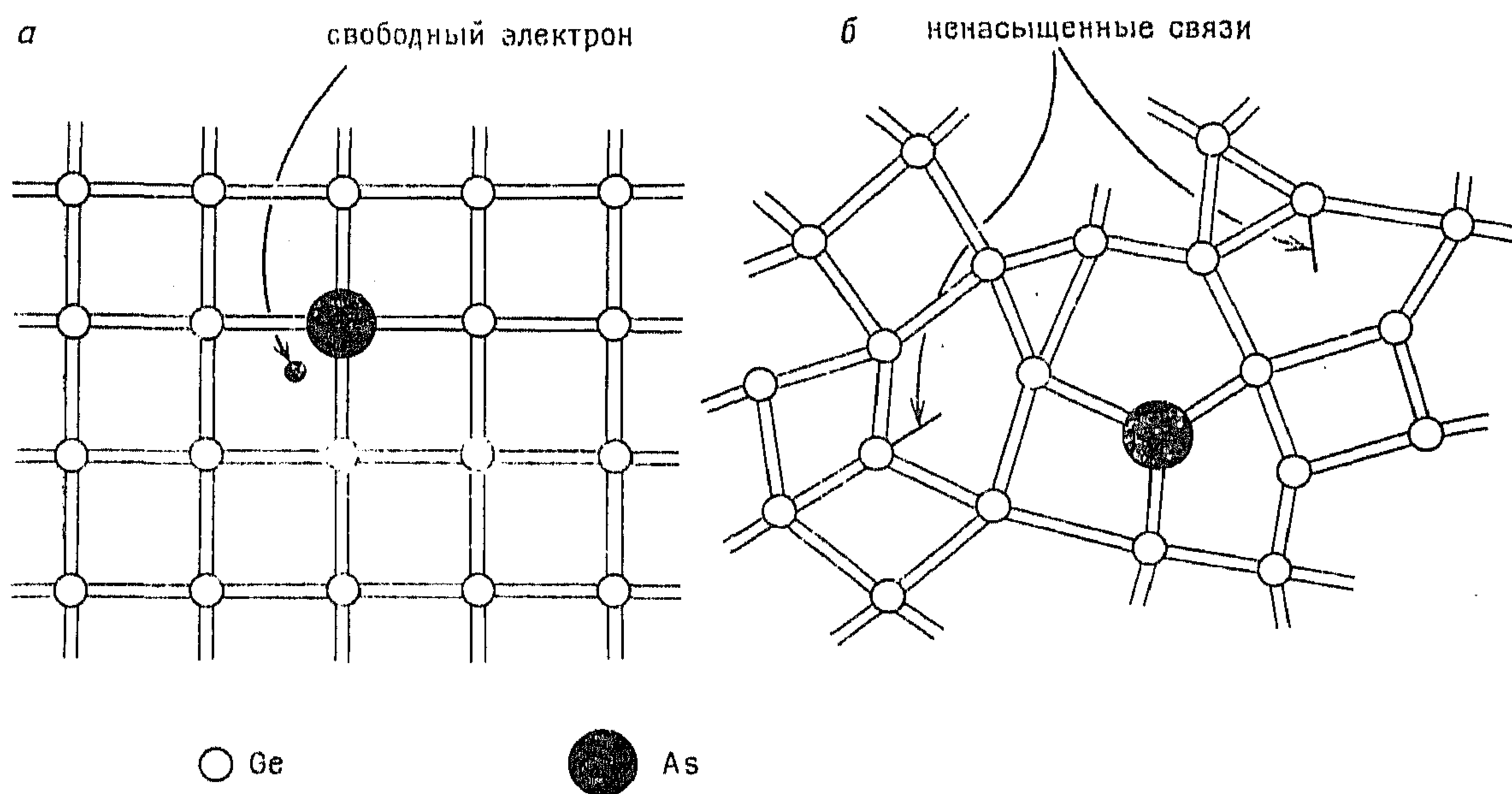


Рис. 18.14. Изображение на плоскости структуры кристаллического германия (а) и аморфного германия (б), легированных мышьяком [4]. В кристаллическом германии каждый атом, в том числе и атом мышьяка, занимает регулярный узел решетки и окружен четырьмя соседними атомами.

и не имеет свободных неспаренных электронов, участвующих в проводимости. Итак, эффективность легирования аморфного германия мышьяком с целью создания проводимости *n*-типа гораздо меньше, чем в случае кристаллического германия.

Существуют две причины, препятствующие проявлению эффекта легирования в аморфных германии и кремнии, если легирующие примеси вводить обычными методами. Первая состоит в том, что добавление мышьяка обычно не приводит к появлению свободных электронов, так как атомы мышьяка часто занимают позиции, окруженные лишь тремя ближайшими соседями. Вторая причина заключается в том, что если бы свободные электроны удалось ввести в структуру стекла, то они вскоре оказались бы «пойманными в ловушки» ненасыщенных связей атомов германия, координирующих вокруг себя лишь три соседних атома. Поэтому эти свободные электроны скоро перестали бы участвовать в переносе электрического заряда. Для полу-

чения тонких пленок используется наряду с другими методами метод катодного распыления в атмосфере аргона (гл. 2). Ионы аргона выбивают из материала мишени (кристаллического германия) атомы германия, которые переносятся на подложку, где и осаждаются в виде тонких аморфных пленок.

Недавно был развит новый метод получения аморфных германия и кремния. Этот метод, видимо, исключает образование ненасыщенных связей и, следовательно, позволяет эффективно легировать аморфные полупроводники. Газообразный моногерман GeH_4 , содержащий небольшие количества фосфина PH_3 и диборана B_2H_6 , подвергается плазменному разложению в условиях тлеющего разряда. Атомы Ge, Si, P и B, получаемые при разложении, осаждаются на подложке в виде тонкой пленки, в которой, по-видимому, отсутствуют дефекты типа ненасыщенных связей, поскольку, вероятно, любая ненасыщенная связь, которая могла бы существовать, способна образовывать ковалентную связь с атомарным водородом и, следовательно, она перестает действовать как ловушка свободных электронов. Хотя некоторые атомы фосфора и бора, введенные в аморфный кремний, и занимают позиции с координационным числом, равным трем, другие атомы этих элементов должны попадать в тетраэдрические позиции, что приводит к росту проводимости по такому же механизму, что и в кристаллических полупроводниках (*n*- и *p*-типа).

18.9.3. Фотокопировальный процесс

В фотокопировальном процессе используются специфические свойства аморфного селена. Во-первых, селен может быть приготовлен в виде тонкой полупроводниковой пленки. Во-вторых, селен является *фотопроводником*, т. е. его электронная проводимость резко возрастает под действием света. В состав фотокопировального аппарата входят два цилиндрических металлических барабана, на которые методом вакуумного напыления наносится тонкая пленка аморфного селена. Фотокопировальный процесс включает в себя несколько этапов (рис. 18.15).

Поверхность селена заряжается положительно под действием коронарного разряда, индуцируемого проволокой, к которой приложено высокое напряжение. Эта проволока движется параллельно поверхности селена (рис. 18.15, *а*). Затем копируемый лист документа оставляет свое «изображение» на селеновом экране под действием видимого света: светлая поверхность страницы отражает фотоны света на селеновый экран, в результате чего на поверхности пленки аморфного селена образуются пары электронов и дырок (рис. 18.15, *б*). Под действием электрического поля эти пары диссоциируют, и дырки движутся внутрь

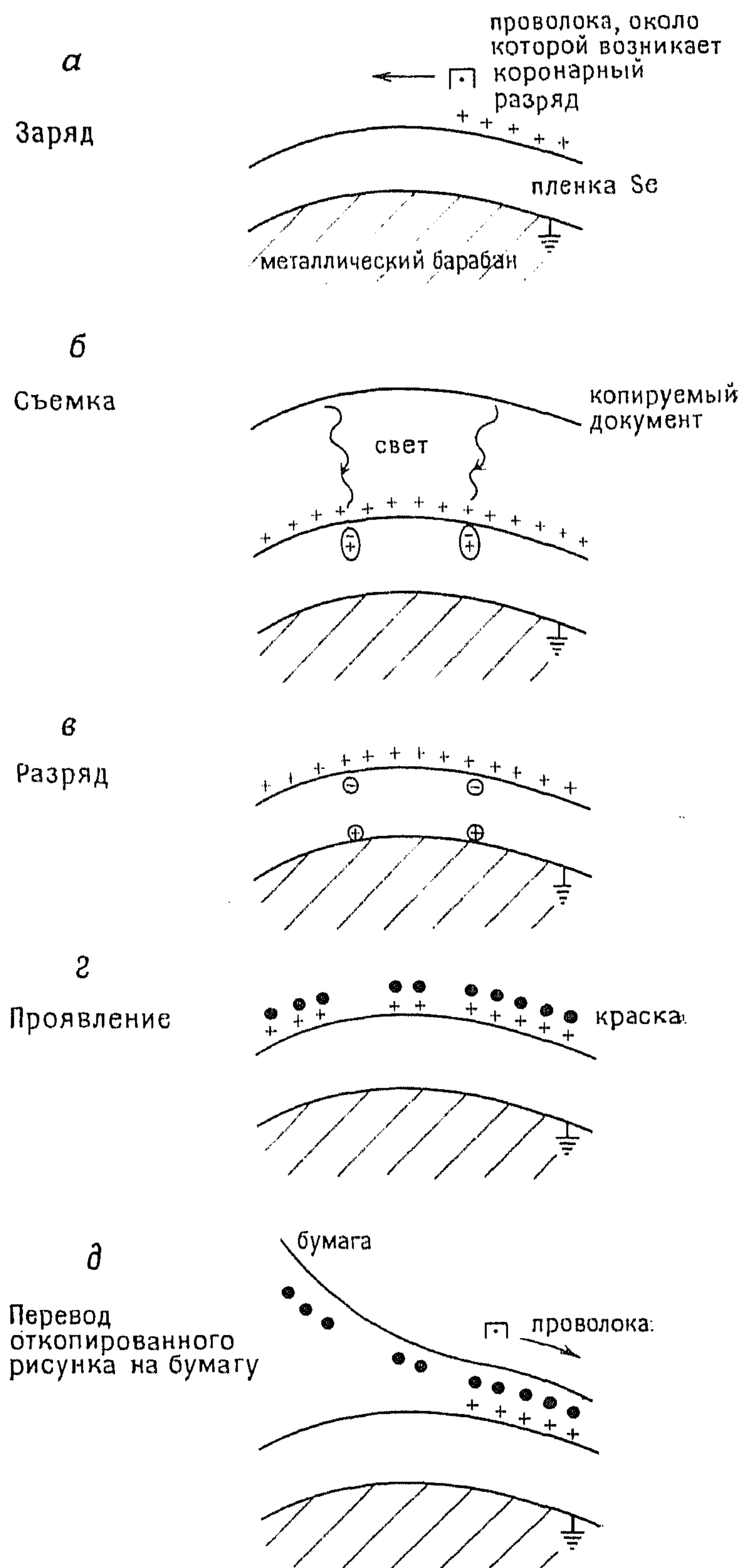


Рис. 18.15. Стадии фотокопировального процесса [4]

слоя селена к металлическому барабану, а электроны — к поверхности селена, где они частично нейтрализуют индуцированный положительный заряд (рис. 18.15, в). Таким образом, на селеновой пленке остается изображение в виде положительных зарядов, расположение которых отвечает темным участкам поверхности документа, который копируется. После этого на селеновый экран наносится отрицательно заряженная угольная пыль в виде черной типографской краски. Краска прилипает к тем положительно заряженным участкам поверхности пленки, которые не разрядились (рис. 18.15, г). Эта краска переводится на чистый лист бумаги под действием второго коронарного разряда (рис. 18.15, д). Затем бумага убирается и нагревается, чтобы изображение сохранилось надолго.

18.10. Металлические стекла

Жидкие металлы, как правило, не склонны к переохлаждению с образованием стекла. Однако недавно были открыты некоторые металлические составы, которые удалось перевести в стеклообразное состояние. Структура жидких и кристаллических металлов характеризуется отсутствием направленных связей между атомными ядрами и электронами, участвующими в переносе электрического заряда. Таким образом, чтобы жидкий металл закристаллизовался, нет никакой необходимости разрывать прочные ковалентные связи. Сказанное можно пояснить на примере халькогенов: в жидком селене существуют ковалентные связи —Se—Se— , и селен легко образует стекло, а в жидком теллуре характер связи более металлический и теллур при обычных условиях не переходит в стеклообразное состояние. Аналогичная ситуация наблюдается и в ионных материалах: в расплавленном NaCl ионные связи между Na^+ и Cl^- ненаправленные. Это существенно понижает высоту потенциальных барьеров процессов кристаллизации и перемещения атомов. В результате NaCl , как и многие другие простые соли, не образуют стекол.

Для получения металлических стекол необходимо использовать специальные методы сверхбыстрой закалки. В методе распылительной закалки капли расплава под действием высокого давления газа выстреливаются с большой скоростью на охлажденную поверхность, и жидкость эффективно охлаждается за доли секунды. В методе закалки на валки расплав направляется на охлаждаемый вращающийся барабан, как показано на рис. 18.16. В результате получается тонкая лента металлического стекла. Возможен также вариант, когда расплав впрыскивается в узкий зазор между двумя быстро вращающимися ох-

лаждаемыми валками. Таким методом можно достичь скоростей охлаждения $\sim 10^6\text{--}10^8$ К/с.

Металлические стекла образуются при закалке расплавов лишь в некоторых системах, причем обычно в состав расплава входят не менее двух различных элементов. Одним из компонентов расплава является типичный металл, например переходный металл, такой, как железо или палладий. Другой компонент — это обычно элемент, занимающий промежуточное положение между металлами и диэлектриками, например полупроводник,

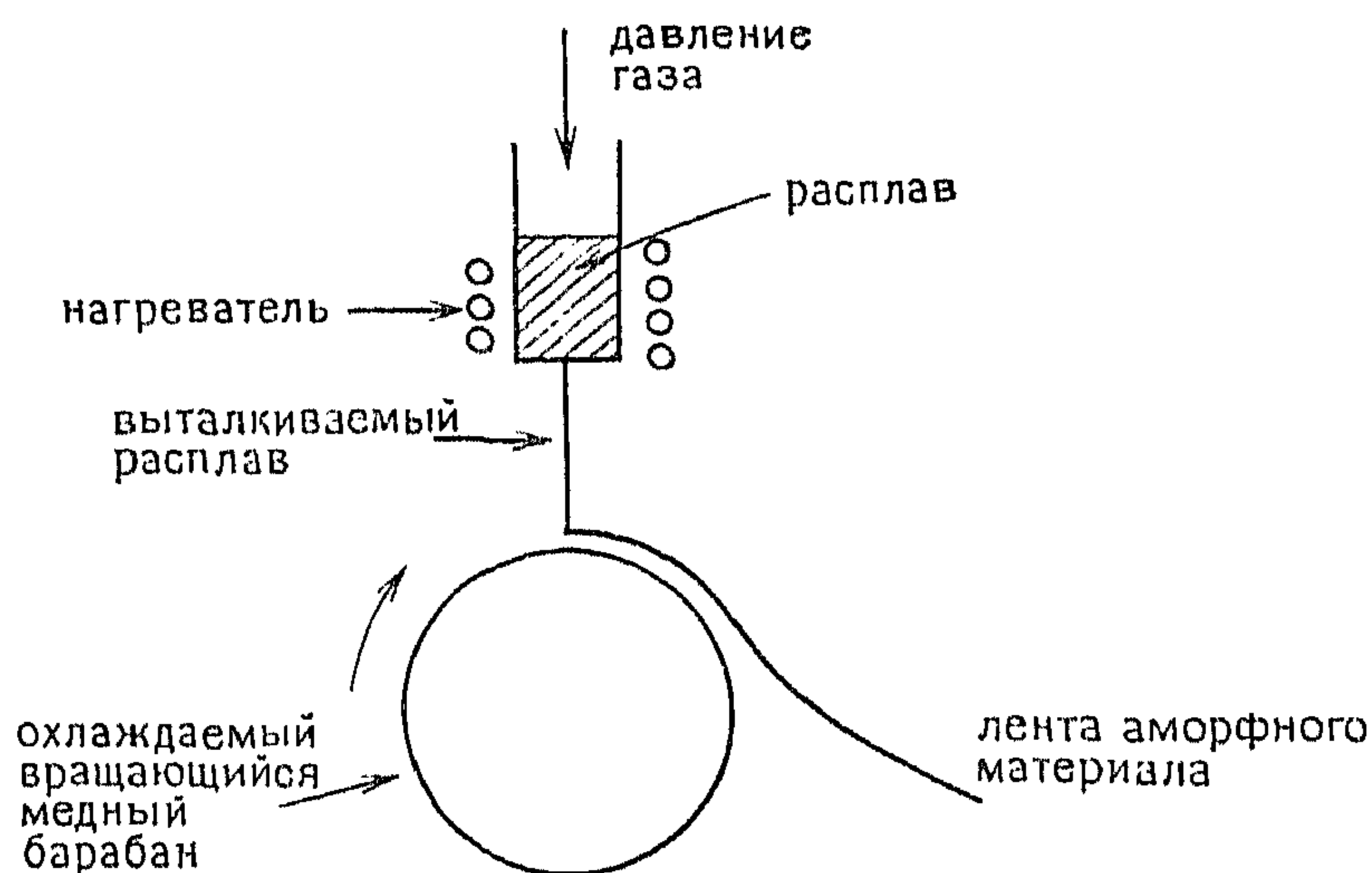


Рис. 18.16. Схема осуществления метода закалки на валки.

такой, как кремний или фосфор. В каждой системе, как правило, возможно получить стекла в целой области составов, например в системе Pd—Si область стеклообразования находится в интервале составов от 15 до 25% Si. Способность к стеклообразованию обычно связывают с наличием на равновесной диаграмме состояния системы низкоплавкой эвтектики (разд. 18.1.4). Принимается, что структура металлических стекол представляет собой беспорядочную плотную упаковку шаров двух различных размеров. Такое расположение шаров можно получить, например, если взболтать внутри какой-нибудь емкости два сорта шаров.

Металлические стекла обладают некоторыми необычными и ценными свойствами по сравнению с кристаллическими металлами.

Во-первых, металлические стекла обычно имеют гораздо более высокую прочность, чем кристаллические металлы. В некоторых аморфных сплавах практически был достигнут теоретический предел прочности. Многие чистые металлы являются относительно мягкими из-за наличия в них дислокаций (гл. 9), которые могут легко перемещаться под действием внешнего на-

пряжения. Дислокации легко перемещаются в кристалле частично из-за того, что структура кристалла строго периодична: дислокации перемещаются из одной области решетки в идентичную соседнюю область. Не существует однозначного ответа на вопрос, могут ли существовать дислокации в неперiodических структурах, например в стекле. (Имеется, правда, и другая точка зрения, согласно которой структуру стекла можно рассматривать как целиком состоящую из дислокаций.) Если дислокации в металлическом стекле все же существуют, то вряд

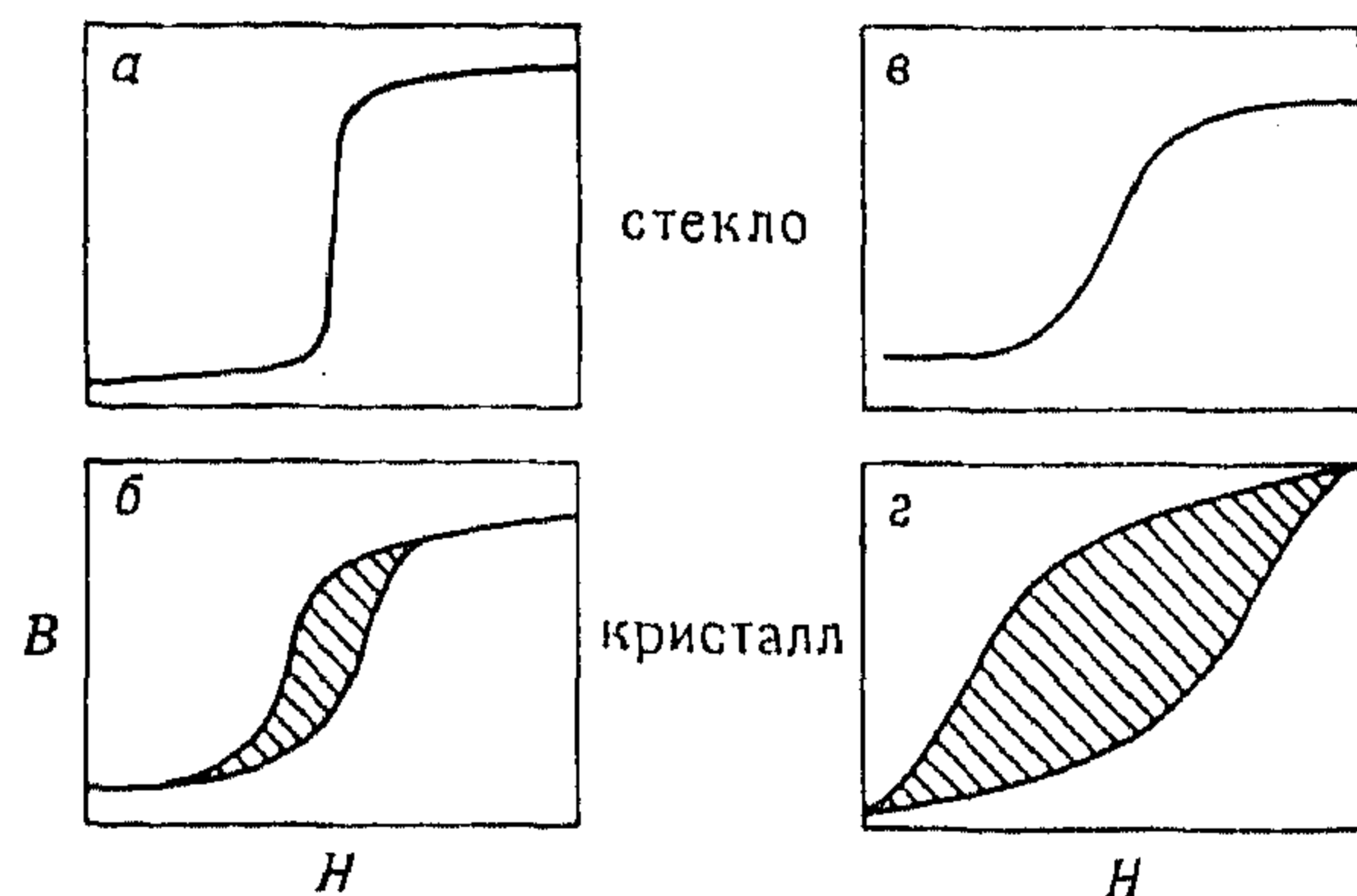


Рис. 18.17. Кривые намагничивания $\text{Fe}_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$ (а и б) и $\text{Co}_{78}\text{P}_{22}$ (в, г). В случае аморфных материалов (а и в) гистерезис меньше, петля гистерезиса имеет более прямоугольную форму, коэрцитивная сила меньше, а магнитная проницаемость выше.

ли они могут так легко перемещаться, как в кристаллическом материале. Поэтому металлические стекла характеризуются высокой прочностью. В то же время это очень пластичные материалы, в чем они совершенно не похожи на такие твердые и прочные материалы, как литая сталь, которая обычно весьма хрупкая. Металлические стекла могут выдерживать 50%-ную (и более) деформацию сдвига, прежде чем они оконча-

тельно разрушатся по механизму пластичного излома. Весьма вероятно, что металлические стекла в будущем могут использоваться в качестве армирующих волокон.

Во-вторых, металлические стекла более устойчивы в химически агрессивных средах. Они более коррозионно-стойки, чем поликристаллические металлы. Химические процессы особенно активно протекают на границах зерен и на поверхностях с повышенной энергией, например в местах выхода дислокаций или других дефектов. Поскольку в стеклообразных образцах отсутствуют границы зерен и дислокации в обычном смысле этого слова, они химически более инертны.

В-третьих, некоторые металлические стекла характеризуются интересными магнитными свойствами. Кобальт- и железосодержащие стекла характеризуются низкой коэрцитивной силой, они легко намагничиваются и размагничиваются (рис. 18.17). Эти свойства также связаны с отсутствием границ зерен в стеклах. Металлические стекла могут найти применение в элементах памяти в тех случаях, когда необходима быстрая регистрация и перезапись информации.

18.11. Стеклокерамика

Стеклокерамика — это кристаллические вещества, получаемые из стеклообразных исходных материалов. Они обладают комбинацией наиболее важных свойств как стекла, так и керамики. Стеклокерамика сохраняет механическую прочность до гораздо более высоких температур, чем стекло, которое размягчается при 500 °С. Регулируя состав стеклокерамических материалов, можно варьировать их свойства, например коэффициент термического расширения. Стеклокерамические материалы получают путем термической обработки некоторых стекол в специально подобранном и строго контролируемом режиме. Такая обработка приводит к появлению кристаллических зародышей и их росту в матрице стекла. Часто в результате этого происходит полная кристаллизация образца, иногда в образце присутствует остаточное количество стеклообразной фазы.

Расстекловывание или кристаллизация стекла обычно означает окончание его использования, так как стекло при этом теряет свою механическую прочность, прозрачность и другие рабочие характеристики. Суть развитого в 1957 г. фирмой Stookey of Corning Glass метода получения стеклокерамики сводится к преднамеренному проведению расстекловывания в контролируемых условиях. Возникающий при этом материал представляет собой мелкодисперсное керамическое вещество с набором важных параметров, в частности с высокой механической прочностью. Для проведения расстекловывания в контролируемых условиях необходимо создать большую концентрацию кристаллических зародышей (обычно 10^{12} — 10^{15} зародышей в 1 см^3), равномерно распределенных в объеме образца. Кроме того, важно исключить возможность начала кристаллизации на нескольких зародышах, находящихся на поверхности. Для получения зародышей используют различные методы:

1) готовят коллоидный раствор таких металлов, как Cu, Ag, Au и Pt в стеклообразующем расплаве. Коллоидные частицы этих металлов не растворяются полностью и, следовательно, могут служить центрами кристаллизации при отжиге стекла при более низких температурах (например, 500 °С). Поскольку стекла фоточувствительны, осаждению металлических зародышей может способствовать облучение их УФ-светом;

2) в исходную смесь компонентов при приготовлении стекла добавляют такие оксиды, как TiO_2 , P_2O_5 и ZrO_2 , которые растворимы в расплаве при высоких температурах, но выпадают в осадок в результате отжига при более низких температурах. Их осаждение, видимо, является следствием расслаивания в жидкой фазе. Осаждающиеся частицы этих оксидов и образуют центры кристаллизации стекла;

3) с целью проведения гомогенного зародышеобразования (разд. 18.3) стекло отжигают при температурах вблизи температуры стеклования. При этом в объеме стекла возникают зародыши кристаллов.

Успешное осуществление гетерогенного зародышеобразования (первый и второй методы) зависит от двух факторов.

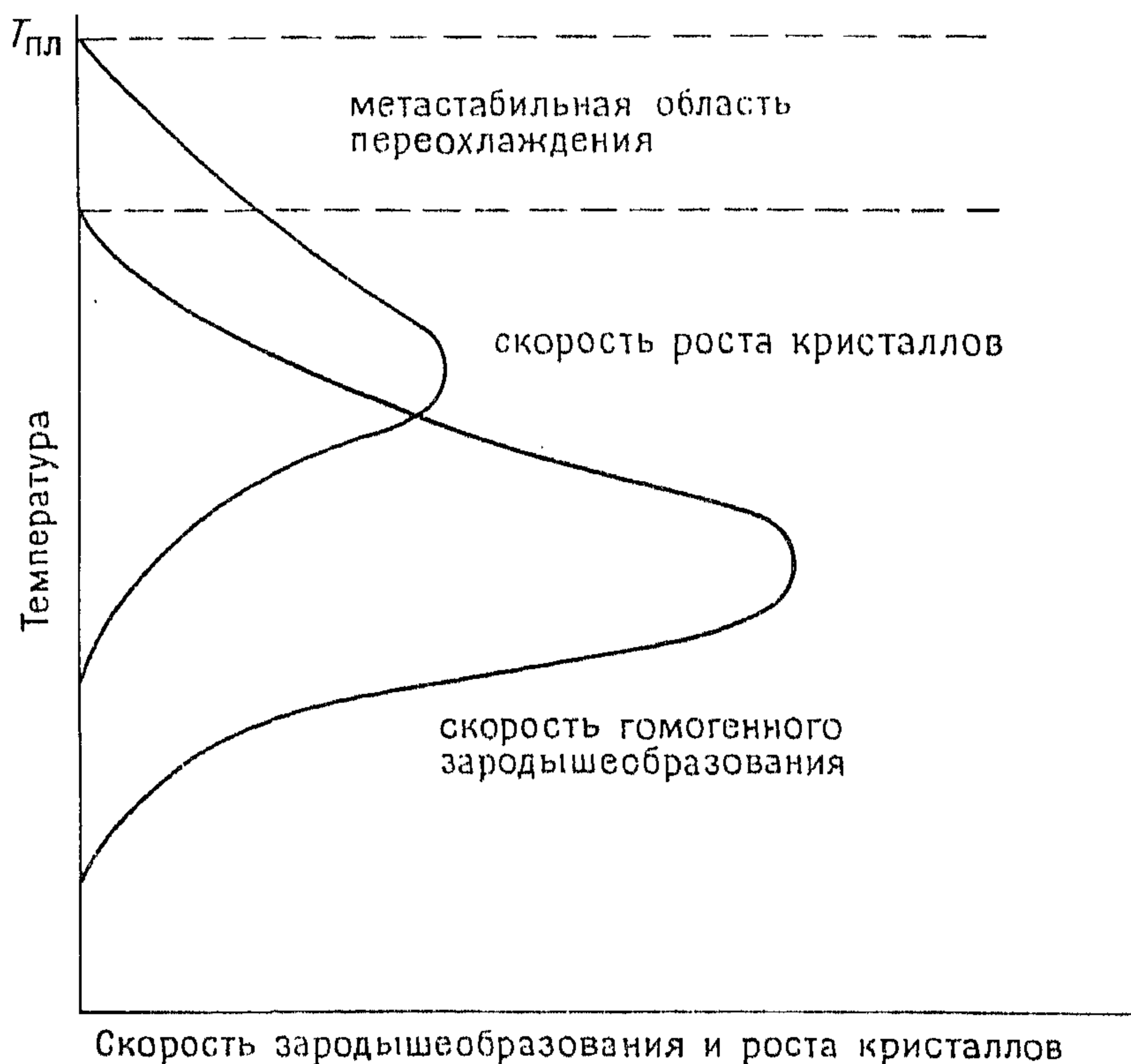


Рис. 18.18. Скорости гомогенного зародышеобразования и роста кристаллов в вязкой жидкости (по Тамману).

Во-первых, межфазное натяжение между зародышами и кристаллизующейся фазой должно быть мало, т. е. должен быть мал краевой угол α (рис. 20.2) между подложкой, на которой образуется зародыш, и зарождающимся кристаллом. Малый угол α во многом определяет низкое значение свободной энергии зародышеобразования.

Во-вторых, необходимо, чтобы кристаллическая структура зародышей была родственна структуре зарождающейся фазы, причем в первую очередь важно, чтобы величины расстояний d между плоскостями с малыми индексами hkl обеих структур были близки. В случае выполнения этого условия возможен направленный или эпитаксиальный рост, если размеры элементарных ячеек зарождающейся фазы и зародыша не отличаются больше, чем на 10—15%.

После этапа зародышеобразования, который обычно проводят при температурах, близких к температуре стеклования, когда вязкость расплава высока (10^{11} — 10^{12} П), а скорость роста кристаллов мала, стекло нагревают до более высоких температур. Здесь начинается рост кристаллов на поверхности образовавшихся зародышей. Вследствие того что концентрация зародышей велика и они равномерно распределены в объеме стекла, каждый из них вырастает очень незначительно, после чего он сталкивается с соседним растущим зародышем. Следовательно,

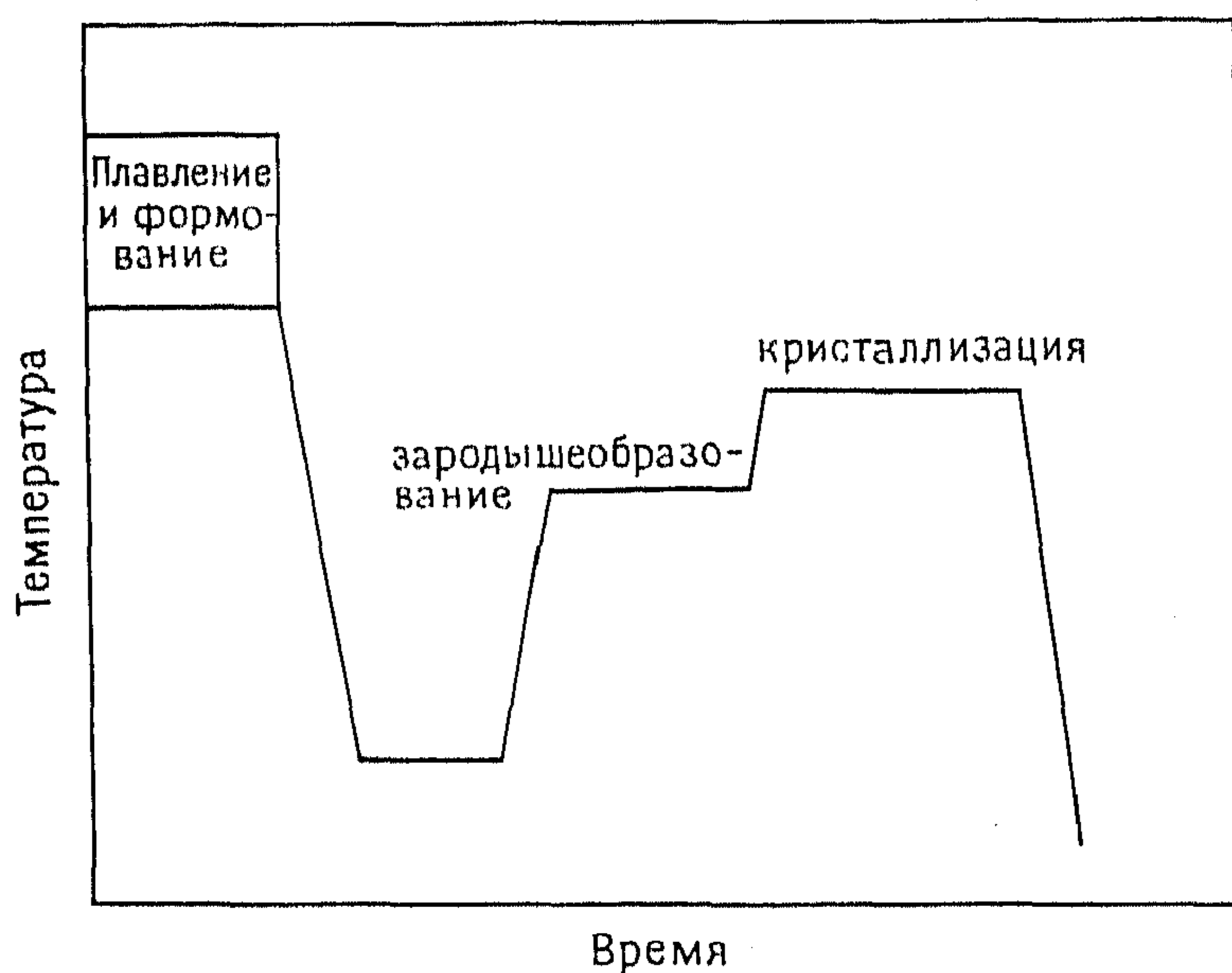


Рис. 18.19. Двухстадийный процесс нагревания образца при производстве стеклокерамических материалов.

размер кристаллов в стеклокерамических материалах невелик. Обычно он составляет $0,1$ — 1 мкм (10^{-7} — 10^{-6} м) в диаметре. Температура, при которой проводится рост кристаллов, выше температуры, при которой ведут зародышеобразование, так как максимальные скорости того и другого процессов отличаются друг от друга (рис. 18.18). Поскольку зародышеобразование — более сложный процесс, чем рост кристаллов, необходимо существенное переохлаждение расплава, чтобы возникла достаточная разность свободных энергий зародышей и расплава и началось образование зародышей.

Таким образом, технологический процесс получения стеклокерамических материалов должен включать несколько стадий. Первоначально необходимо приготовить стекло путем сплавления оксидных компонентов совместно с веществами, которые впоследствии станут центрами гетерогенного зародышеобразования. Расплавы заливают в емкости желаемой формы. Затем

расплав охлаждают и подвергают двухстадийной термической обработке, проводя стадию образования зародышей и стадию роста кристаллов (рис. 18.19).

18.11.1. Наиболее распространенные стеклокерамические системы

Стеклокерамические композиции имеют сложный химический состав и содержат несколько компонентов. Однако обычно их свойства можно свести к свойствам более простых систем. Наиболее важным прототипом стеклокерамических систем является система $\text{Li}_2\text{O}—\text{SiO}_2$, диаграмма состояния которой представлена на рис. 18.20. Добавление ~ 30 мол. % Li_2O к SiO_2 приводит к резкому понижению температуры ликвидуса от 1713 до 1030 °С. При охлаждении жидкости образуется прозрачное стекло. Из расплавов, содержащих менее $\sim 25\%$ Li_2O , при охлаждении образуются мутные стекла с опалесценцией из-за расслаивания переохлажденной метастабильной жидкости. При кристаллизации в интервале температур между температурой стеклования (~ 500 °С) и температурой солидуса (~ 1030 °С) основным продуктом является $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ с небольшими добавками либо SiO_2 , либо Li_2SiO_3 , либо и той и другой фазы. Для получения тонкодисперсной стеклокерамики на основе силиката лития обычно проводят двухстадийную кристаллизацию: первая стадия — зародышеобразование при 450—500 °С, следующая стадия — рост кристаллов $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ при 650—700 °С.

Одной из важнейших для промышленности стеклокерамических систем является система $\text{Li}_2\text{O}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$. Для проведения процесса гетерогенного зародышеобразования в нее вводят металлы (например, Au) или оксиды (например, TiO_2 или P_2O_5). Для проведения процесса зародышеобразования под действием света используют составы с низким содержанием Al_2O_3 , в которых основными кристаллическими фазами являются $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и (или) Li_2SiO_3 . В более богатых оксидом алюминия материалах основными продуктами кристаллизации будут β -сподумен $\text{Li}_2\text{AlSi}_2\text{O}_6$ или твердые растворы на основе β -кварца. Последние характеризуются необычными свойствами, в том числе очень низким отрицательным коэффициентом термического расширения ($\leq 10^{-6}$).

Стеклокерамика на основе силиката лития с добавками MgO находит применение в связи с высоким коэффициентом термического расширения ($\sim 1,4 \cdot 10^{-5}$). В ее состав входят различные кристаллические фазы, в том числе $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$. Аналогичные материалы, но с добавкой ZnO , имеют не только высокий коэффициент термического расширения, но и высокую механическую

прочность. В состав этого материала входят такие кристаллические фазы, как $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ и виллемит Zn_2SiO_4 .

Стеклокерамические материалы, получаемые в системе $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ с добавками TiO_2 и P_2O_5 в качестве затравки для гетерогенного зародышеобразования, являются хорошими электрическими изоляторами, поскольку в их состав не вхо-

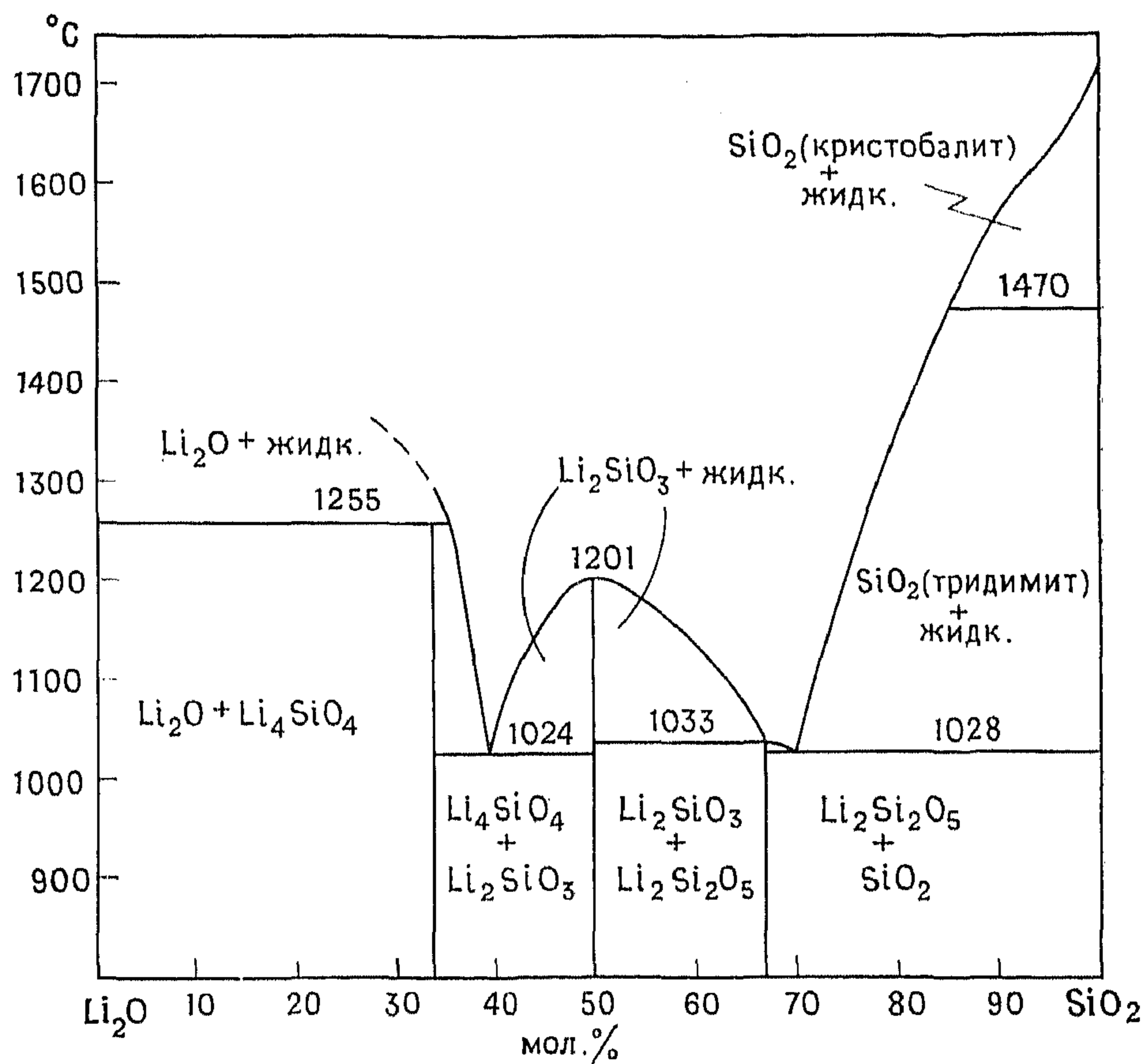


Рис. 18.20. Диаграмма состояния системы $\text{Li}_2\text{O—SiO}_2$.

дят оксиды щелочных металлов. Они же отличаются высокой механической прочностью при высоких температурах. Основная кристаллическая фаза в них — α -кордеирит $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) с небольшими добавками (в зависимости от состава стеклокерамики) кристобалита SiO_2 , клиноэнстатита MgSiO_3 и форстерита Mg_2SiO_4 .

18.11.2. Свойства стеклокерамических материалов

Перечислим наиболее важные свойства стеклокерамических материалов.

1) Стеклокерамика обладает, как правило, более высокой прочностью к внешним деформирующим и ударным нагрузкам,

чем обычное стекло. Если прочность на разрыв стеклянных трубок обычно составляет $210\text{—}700\text{ кг/см}^2$, то соответствующая величина для стеклокерамических изделий равна $2800\text{—}4200\text{ кг/см}^2$. Это, вероятно, связано с тем, что имеющиеся в стеклокерамических материалах кристаллы ограничивают размер возможных дефектов, и это понижает скорость распространения трещин. Кроме того, стеклокерамические вещества обычно отличаются повышенной по сравнению с обычными стеклами устойчивостью к истиранию.

2) Коэффициент термического расширения стеклокерамики (как и стекла) можно легко регулировать ее химическим составом. При этом могут быть достигнуты как крайне низкие значения коэффициента термического расширения (около нуля), так и весьма высокие (до $2 \cdot 10^{-5}$). Поэтому возникает возможность подбирать коэффициент термического расширения стеклокерамического материала таким же, как, например, у металлов. Это обстоятельство оказывается очень важным при создании герметичных сочленений металла с изделием из стеклокерамики. Стеклокерамические образцы с низким или даже нулевым коэффициентом термического расширения устойчивы к тепловым ударам. Это означает, что такие материалы не разрушаются под действием больших и резких колебаний температуры.

3) Стеклокерамика характеризуется существенно более высокими температурами деформации, чем стекла того же химического состава. Например, многие оксидные стекла имеют температуру стеклования $T_g \approx 450^\circ\text{C}$, а размягчаются при $600\text{—}700^\circ\text{C}$. Стеклокерамические материалы *того же состава* сохраняют свою механическую прочность и жесткость до более высоких температур ($\sim 1000\text{—}1200^\circ\text{C}$).

4) Стеклокерамические материалы, как правило, — хорошие изоляторы, особенно, если они не содержат оксидов щелочных металлов.

5) Внешний вид стеклокерамики зависит от присутствующих в них кристаллических фаз. Она может быть прозрачной на просвет или непрозрачной в зависимости от размеров кристаллов, возможного двулучепреломления в кристаллах и разности показателей преломления у различных кристаллов или у кристаллов и оставшейся стеклообразной матрицы.

6) Стеклокерамические материалы имеют нулевую пористость в отличие от большинства керамических изделий, спрессованных обычными методами. Пористость последних составляет в среднем 10%. Высокая плотность стеклокерамики объясняется тем, что в процессе кристаллизации стекло может течь, «залечивая» тем самым поры, возникающие при изменении объема.

18.11.3. Применение стеклокерамики

Устойчивые к резким перепадам температуры марки стеклокерамики используют при производстве изделий для высокотемпературной обработки материалов, например контейнеров или оболочек печей с встроенными внутренними электронагревателями. Их используют также в качестве несущих конструкций, так как их износостойкость в несколько раз выше, чем износостойкость стали, а также в качестве покрытий на металлах (типа эмалей) и для герметичного сочленения металла и керамики. В связи с высокой термостабильностью и устойчивостью к тепловым ударам стеклокерамика применяется в качестве теплозащитной оболочки носовой части ракет.

Шлакокерамика — это стеклокерамика, получаемая из шлаковых отходов доменных печей. Она может найти применение в качестве строительного материала. Шлаки — это сложные богатые оксидом кальция вещества, которые можно перевести в стеклообразное состояние путем сплавления с SiO_2 . Полученное стекло затем кристаллизуется, переходя в стеклокерамику. Основными кристаллическими компонентами такой стеклокерамики являются волластонит CaSiO_3 , диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

«Химически обработанная» стеклокерамика используется как основа при изготовлении печатных монтажных плат в электронной технике. В процессе химической обработки фоточувствительные стекла, такие, как стекла системы $\text{Li}_2\text{O}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$, содержащие небольшие количества меди, серебра или золота, подвергаются воздействию УФ-излучения. В результате в них образуются кристаллические зародыши. При соответствующей температуре кристаллы Li_2SiO_3 растут. Затем их удаляют путем травления плавиковой кислотой. Важным обстоятельством при этом является то, что кристаллический силикат лития гораздо лучше растворяется в плавиковой кислоте, чем окружающая его стеклообразная матрица. Если до облучения на стекле находился какой-либо шаблон, препятствующий попаданию света, то после такой процедуры можно получить фотоизображение шаблона внутри стекла. Таким образом, соответствующий температурный отжиг и травление позволяют получить стекло, которое содержит сложную систему отверстий для элементов электрических цепей. Если впоследствии необходимо из оставшейся стеклянной матрицы получить стеклокерамическое изделие, проводят обычный двухстадийный процесс зародышеобразования и роста кристаллов.

При химической обработке стекол и стеклокерамических материалов для инициирования кристаллизации широко применяют облучение. Процессы, аналогичные процессам образования

зародышей под действием света, происходят в *фотохромных стеклах*. В объеме таких стекол равномерно распределены кристаллы AgCl , имеющие размеры долей микрона. Под действием облучения видимым светом некоторые ионы Ag^+ превращаются в атомы, которые коагулируют, образуя небольшие кластеры металлического серебра. Наличие таких кластеров вызывает потемнение стекла. Механизм этого процесса, видимо, аналогичен механизму процесса потемнения фотопленки под действием света. Однако в фотохромных стеклах процесс потемнения обратим, т. е. при удалении источника света кластеры серебра растворяются и стекло вновь становится прозрачным. Фотохромное стекло используют в качестве материала для линз в солнечных очках. Возможны и другие области его применения.

Упражнения

18.1. Основываясь на правилах Захариасена, выскажите свои предположения относительно склонности к стеклообразованию следующих веществ: а) ZrO_2 ; б) BeF_2 ; в) MgF_2 .

18.2. Объясните, почему экспериментально определяемая температура стеклования T_g всегда выше температуры стеклования идеального стекла T_0 .

18.3. Образование стекла иногда считают фазовым переходом второго рода. Справедлив ли такой подход?

18.4. Почему трудно получить информацию о структуре стекла? Какую информацию можно получить, используя дифракционные, спектральные и микроскопические методы исследования?

18.5. Хотя полищелочной эффект в стеклах широко изучен экспериментально, до сих пор он не нашел удовлетворительного объяснения. Предложите эксперименты, которые могли бы способствовать лучшему пониманию природы полищелочного эффекта.

18.6. Сделайте то же самое применительно не к полищелочному эффекту, а к борной аномалии.

18.7. Почему сера и селен легко образуют стекло, а другие халькогены (кислород, теллур) нет?

18.8. Стекла находят разнообразные сферы применения. Какие специальные свойства стекол необходимы и какой химический состав стекол оптимален для их использования: а) в качестве электролита в электрохимическом элементе Ag/I_2 ; б) в качестве материала для окон; в) в качестве материала контейнера, устойчивого до высоких температур (900°C); г) в качестве изолирующего стеклокерамического материала; д) в качестве возможного заместителя стали в упрочняющих волокнах; е) в качестве полупроводниковой пленки, проводимость которой чувствительна к облучению видимым светом; ж) в качестве материала для магнитных элементов памяти?

18.9. Гипотетическим примером неустойчивого равновесия (гл. 11) является гомогенное стекло или жидкость, состав которой при данной температуре попадает в область спинодального распада. Объясните эту ситуацию.

Литература

1. Angell C. A., The data gap in solution chemistry. The ideal glass transition puzzle, J. Chem. Educ., 47, 583 (1970).
2. Bacon R. F., Fanelli R., The Viscosity of Sulphur, J. Amer. Chem. Soc., 65, 639 (1943).

3. *Cahn R. W.*, Metallic glasses, *Contemp. Physics*, 21, 43 (1980).
4. *Davis E. A.*, Non-crystalline materials, *Endeavour*, 1, 103 (1977).
5. *Doremus R. H.*, *Glass Science*, Wiley, 1973.
6. *Gilman J. J.*, Metallic glasses, *Physics Today*, May 1975, 46.
7. *Jones G. O.*, *Glass*, 2nd ed., Chapman and Hall, 1971.
8. *Mackenzie J. D.*, *Modern Aspects of the Vitreous State*, Butterworths, 1964.
9. *McMillan P. W.*, *Glass-ceramics*, 2nd ed., Academic Press, 1979.
10. *Morey G. W.*, *The Properties of Glass*, Reinhold, 1954.
11. *Mozzi R. L.*, *Warren B. E.*, The Structure of Vitreous Silica, *J. Appl. Cryst.*, 2, 164 (1969).
12. *Paul A.*, *Chemistry of glasses*, Chapman and Hall, 1982.
13. *Parthasarathy R.*, *Rao K. J.*, *Rao C. N. R.*, The Glass Transition: Salient Facts and Models, *Chem. Soc. Revs.*, 12, 361 (1984).
14. *Россон Г.* Неорганические стеклообразные системы. — М.: Мир, 1970.
15. *Rawson H.*, Properties and Applications of Glass, in: *Glass Science and Technology*, Elsevier, 1980, vol. 3.
16. *Rockett T. J.*, *Foster W. R.*, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 49, 31 (1966).
17. *Uhlmann D. R.*, Inorganic amorphous solids and glass-ceramic materials in *Treatise on Solid State Chemistry*, Hannay N. B. (ed.), Plenum Press, 1976, vol. 3, p. 293.
18. *Weyl W. A.*, *Marboe E. C.*, *The Constitution of Glasses*, Wiley-Interscience, 1962.

Дополнительная литература. *Аппен А. А.* Химия стекла. — Л.: Химия, 1974; *Борисова З. У.* Химия полупроводниковых стекол. — Изд-во ЛГУ, 1984; *Мазурин О. В.* Стеклование и стабилизация неорганических стекол. — Л.: Наука, 1978; *Татарина Л. И.* Структура твердых аморфных и жидких веществ. — М.: Наука, 1983; *Шульц М. М.* О химическом строении стеклообразующих расплавов и стекол. — В сб. *Стеклообразное состояние*. Л.: Наука, 1982; *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. — М.: Мир, 1986.

ЦЕМЕНТ И БЕТОН

Цемент — это собирательное название большой группы вяжущих материалов, которые обладают свойством схватываться и твердеть в результате химической реакции, идущей при смешивании этих веществ с водой. С древних времен людям были известны различные типы вяжущих веществ. Древние египтяне использовали жженый гипс $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ с различными добавками; древние греки и римляне применяли прокаленный известняк CaCO_3 . Позже для получения бетона они вводили в него такие заполнители, как песок и щебень. Однако *известковые строительные растворы* неравномерно взаимодействовали с водой и получался некачественный продукт. Позже римляне улучшили качество этих вяжущих веществ, введя в них вулканический пепел — источник активных кремнезема и глинозема. Получаемый таким образом материал в настоящее время известен как *пуццолановый цемент*. Современный *портландцемент* был изобретен в Великобритании в XIX в., когда впервые стали применяться высокотемпературные методы получения цемента. Силикаты кальция Ca_2SiO_4 и Ca_3SiO_5 , отличающиеся высокими вяжущими свойствами, получаются в результате высокотемпературных химических реакций. Первоначально портландцемент получали путем прокаливания смеси глины и мела. В настоящее время используют различные исходные вещества: источниками оксида кальция могут служить мел, известняк или гипс, кроме того, в шихту добавляют песок, глину, оксиды железа.

Смесь портландцемента с заполнителями и водой схватывается с образованием бетона. Роль заполнителей двояка. С одной стороны, они уменьшают стоимость бетона, с другой — увеличивают прочность на излом бетонных конструкций. В отсутствие заполнителей затвердевший цемент легко растрескивается. Для уменьшения стоимости портландцемента в него вводят и другие добавки, такие, как пуццолан, топливные и доменные

шлаки и др. Некоторые из этих добавок необходимы для связывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$, выделяющегося при гидратации цемента. Поэтому введение таких компонентов повышает химическую стойкость схватившегося цемента.

19.1. Портландцемент

19.1.1. Производство. Портландцемент — наиболее важный и распространенный вид цементов. На рис. 19.1 в самом общем виде приведены отдельные стадии его производства. Свое название портландцемент получил из-за схожести его внешнего вида и цвета с камнем портланд, найденным в Дорсете (Англия).

Первая стадия промышленного производства портландцемента заключается в приготовлении сырьевой смеси путем дробле-

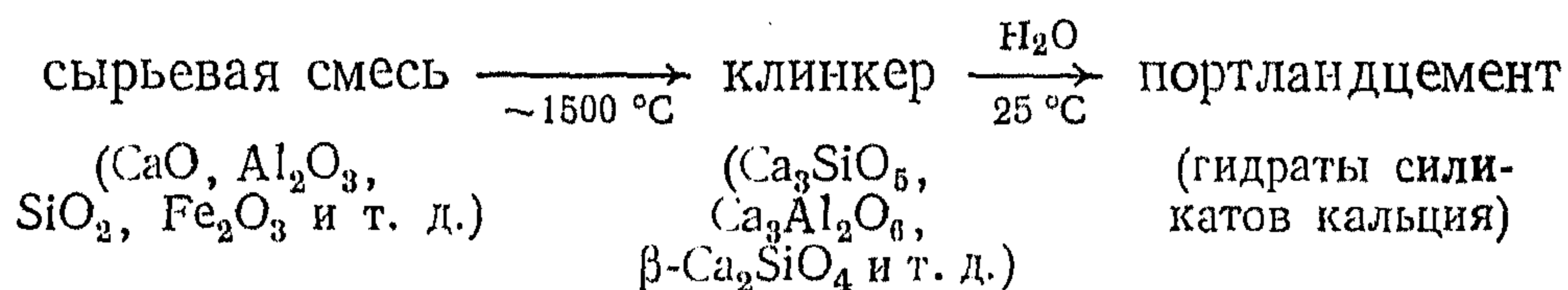


Рис. 19.1. Стадии производства и применения портландцемента.

ния исходных материалов, их помола и тщательной гомогенизации либо в сухом виде, либо в виде цементного теста. Этот материал вводят в верхнюю холодную часть (загрузочная часть) длинной вращающейся цементной печи, представляющей собой слегка наклонный (под углом несколько градусов к горизонту) барабан. Противоположный конец печи (выгрузочная часть) нагревается до температуры $1300\text{--}1500^\circ\text{C}$ путем сжигания угля, нефти или природного газа. По мере прохождения сырьевой смеси по печи она постепенно разогревается. При этом вначале происходит потеря H_2O и CO_2 , а затем начинается твердофазная реакция, которая полностью заканчивается в самой горячей зоне печи. Здесь материал частично плавится. Присутствие жидкой фазы существенно увеличивает скорость протекающих реакций, поскольку в жидкой среде облегчается перенос реагирующих веществ. Как отмечалось в гл. 2, взаимодействие твердых веществ в отсутствие жидкой фазы протекает, как правило, весьма медленно. Окислительная атмосфера в цементной печи гарантирует существование лишь одного оксида железа — Fe_2O_3 . Частично подплавленный и спеченный материал черного цвета — *клинкер* — выгружается из нижней части печи, быстро охлаждается струей воздуха и дробится. Обычно на этой стадии к клинкеру добавляют гипс, чтобы воспрепятствовать мгновенному схватыванию цемента при взаимодействии с водой. Получив-

шийся порошок представляет собой широко известный портландцемент, который при смешивании с водой и соответствующими заполнителями гидратируется и превращается в бетон.

В табл. 19.1 приведено содержание различных оксидов в наиболее распространенных марках портландцемента. Здесь же представлен примерный фазовый состав этого материала. Главные компоненты портландцементов — высокоосновные силикаты кальция β - Ca_2SiO_4 и Ca_3SiO_5 . Кроме того, в портландцементе

Таблица 19.1. Химический и фазовый состав портландцементов наиболее распространенных марок

Оксид	Содержание, масс. %	Фаза	Содержание, масс. %
CaO	63	C_3A ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$)	5—12
SiO_2	20	C_3S (Ca_3SiO_5)	50—70
Al_2O_3	6	β - C_2S (Ca_2SiO_4)	20—30
Fe_2O_3	3	C_4AF ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$)	5—12
SO_3	2		
MgO	2		
K_2O	1		
Na_2O			
Прочие	3		

присутствуют алюминат кальция $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и алюмоферрит кальция примерного состава $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$. В технологии вяжущих веществ принята несколько иная система обозначения компонентов, входящих в состав цемента. Каждый оксид обозначается одной буквой: $\text{CaO} \equiv \text{C}$, $\text{SiO}_2 \equiv \text{S}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \equiv \text{A}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \equiv \text{F}$, $\text{H}_2\text{O} \equiv \text{H}$. Формулы различных фаз в этих обозначениях выглядят следующим образом:



19.1.2. Особенности диаграммы состояния. Фазовый состав цементного клинкера и химические реакции, протекающие в цементной печи, могут быть поняты при рассмотрении соответствующей диаграммы состояния (гл. 11). Полная фазовая диаграмма системы, включающей оксид железа и другие микрокомпоненты (такие, как оксиды щелочных металлов, MgO и др.),

весьма сложна. Поэтому обсуждение шести- или семикомпонентной системы вряд ли целесообразно. Для практических оценок часто ограничиваются рассмотрением диаграммы состояния тройной системы $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ (рис. 19.2 и 19.3). Точка Р на этих рисунках отвечает составу портландцементного клин-

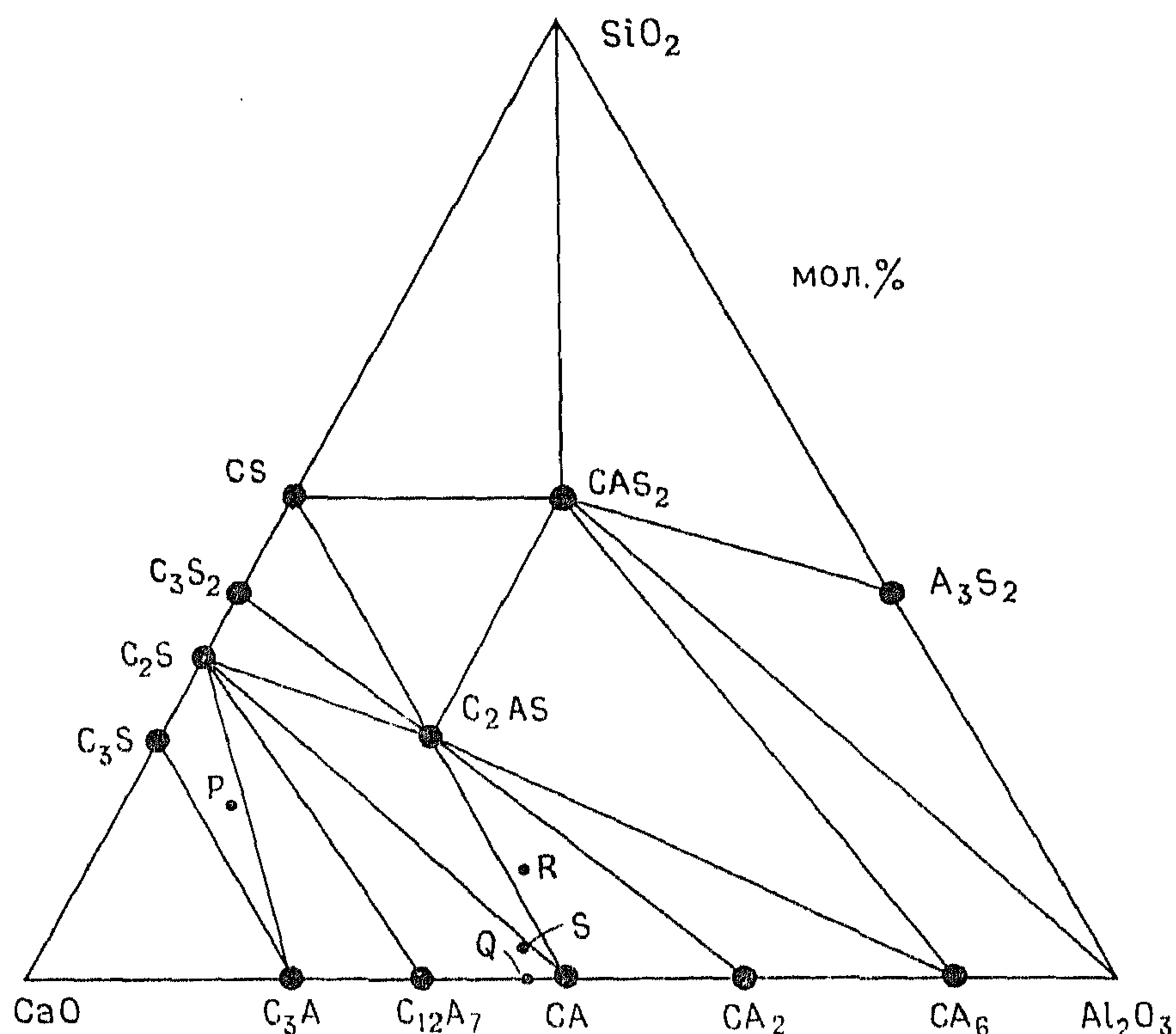


Рис. 19.2. Субсолидусная часть равновесной диаграммы состояния системы $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$. Р — примерный состав портландцементов; Q — состав глиноземистых цементов. $\text{C}=\text{CaO}$, $\text{A}=\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{S}=\text{SiO}_2$. Например, $\text{C}_3\text{A} = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$.

ра. Из приведенной диаграммы состояния можно получить следующую информацию.

Точка Р находится внутри треугольника с вершинами Ca_2SiO_4 (C_2S), Ca_3SiO_5 (C_3S) и $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C_3A) (рис. 19.2). Поэтому в равновесных условиях эти три фазы являются составными частями цементного клинкера состава Р. На практике как в печи, так и при охлаждении клинкера в системе успевает устанавливаться равновесие. Относительные количества каждой из фаз можно определить по правилу рычага (гл. 11).

Как видно из рис. 19.3, трехфазная смесь $\text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{S} + \text{C}_3\text{A}$ устойчива лишь при температурах ниже 1455°C . Выше этой температуры в системе появляется жидкая фаза и, следовательно, согласно правилу фаз, должна исчезнуть одна из кристаллических фаз. Такие изменения в системе следуют из формы по-

верхности ликвидуса и распределения полей первичной кристаллизации на диаграмме состояния (рис. 19.3). Поля первичной кристаллизации C_2S , C_3S и C_3A (т. е. области температур и составов, для которых в равновесии с жидкостью существует отдельно каждая из этих фаз) пересекаются в перитектической точке Y . Твердые фазы C_2S , C_3S и C_3A могут находиться в рав-

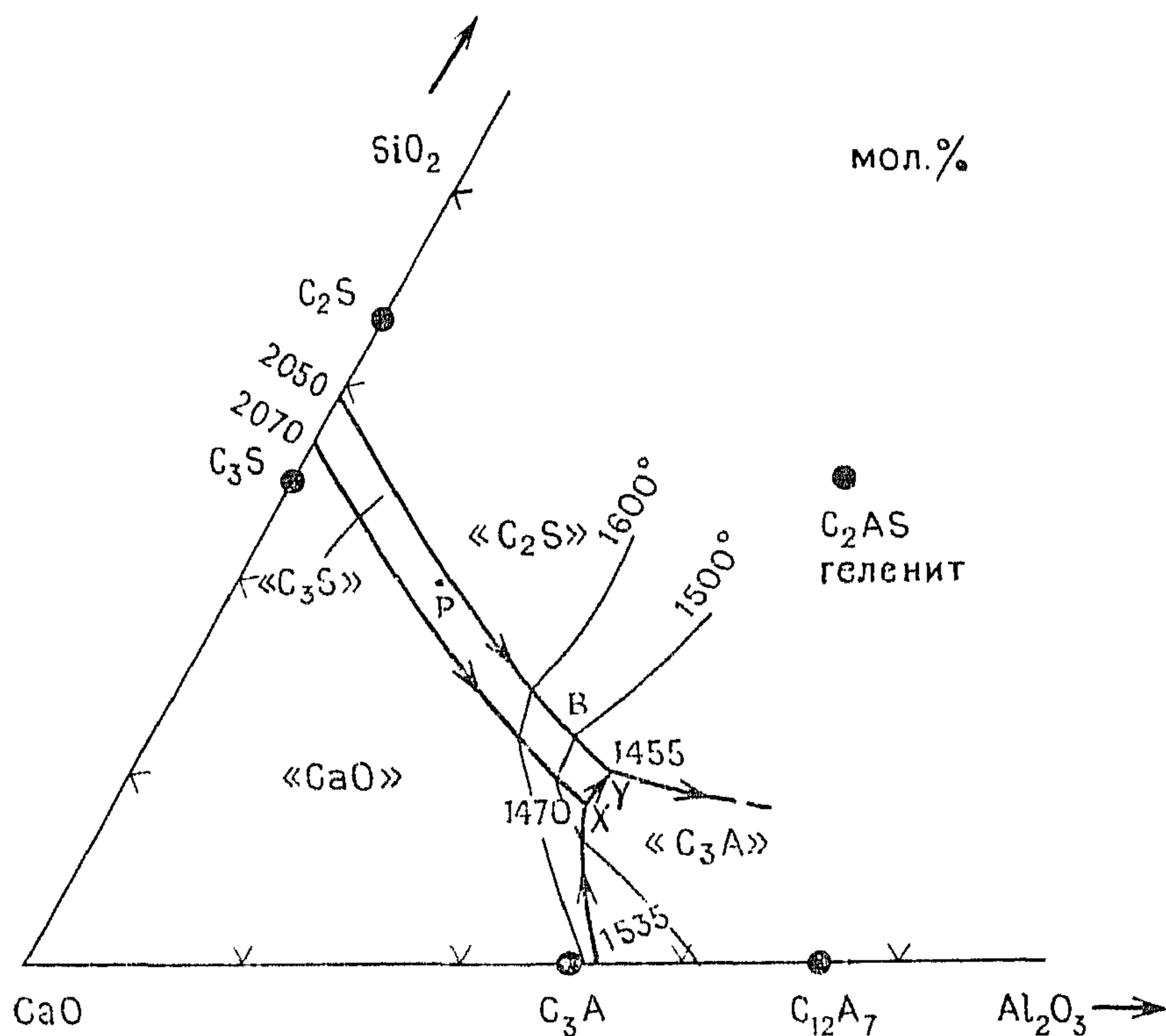


Рис. 19.3. Участок диаграммы плавкости системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ в области, богатой оксидом кальция, с обозначением полей первичной кристаллизации (например, CaO). Поля первичной кристаллизации разграничены моновариантными кривыми и инвариантными точками. X — перитектическая инвариантная точка, принадлежащая треугольнику $C+C_2S+C_3A$; Y — перитектическая точка, относящаяся к треугольнику $C_2S+C_3S+C_3A$.

новесии друг с другом лишь при температурах ниже перитектической температуры ($<1455^\circ C$). В самой горячей части цементной печи температура достигает $\sim 1500^\circ C$, поэтому материал состава P частично расплавлен. При этом возникает новое трехфазное равновесие: C_2S+C_3S + жидкость состава B . Точка B расположена на пересечении моновариантной кривой, отвечающей равновесию фаз C_2S и C_3S , и изотермы $1500^\circ C$. При $1500^\circ C$ состав P лежит внутри фазового треугольника, ограниченного фазами: C_2S , C_3S и жидкость состава B . Следовательно, при этой температуре в материале состава P в равновесии находятся три фазы: C_2S+C_3S + жидкость состава B . Соотношение между количествами отдельных фаз, а значит, и количество жидкой фазы можно рассчитать по правилу рычага.

Как уже отмечалось, одним из следствий присутствия жидкой фазы в обжигаемой смеси является заметное ускорение химического взаимодействия исходных веществ и образования C_2S и C_3S . Таким образом, время пребывания материалов в горячей зоне печи составляет не более нескольких часов. Если бы жидкая фаза отсутствовала (т. е. при чуть более низкой температуре), то та же степень превращения достигалась бы за несколько суток.

Хотя присутствие фазы C_3A , по-видимому, слабо влияет на конечную прочность схватившегося цемента или бетона, роль этой фазы существенна для повышения экономичности процесса производства цемента. Дело в том, что глинозем играет роль флюсующего материала. Из рис. 19.3 и 11.8 видно, что температура плавления фаз в системе оксид кальция — оксид кремния в области, где в равновесии существуют C_2S и C_3S , лежит гораздо выше 2000°C . Введение же Al_2O_3 понижает температуру солидуса примерно на 600°C . Это позволяет весьма эффективно вести обжиг сырьевой смеси в цементных печах при гораздо более низких температурах. В отсутствие глиноземного флюса и, следовательно, и жидкой фазы при температурах 1400 — 1500°C образование C_2S и C_3S из исходных веществ шло бы несколько суток.

С помощью рис. 19.3 можно также объяснить текстуру цементного клинкера, т. е. размеры и распределение частиц различных фаз. При 1500°C в равновесии находятся три фазы: C_2S , C_3S и жидкость. Размеры кристаллов C_2S и C_3S относительно велики (обычно 10 — 50 мкм в диаметре), так как в присутствии жидкой фазы их рост длится достаточно долго. Когда клинкер покидает горячую зону, еще до выгрузки, он несколько охлаждается. Кристаллизующиеся при этом фазы C_2S и C_3S , вероятно, осаждаются на поверхности уже существующих кристаллов. Эта вторичная кристаллизация отвечает движению фигуративной точки из В в У. При температуре $\leq 1455^\circ\text{C}$ оставшаяся часть жидкости обычно полностью закристаллизовывается, образуя мелкодисперсную матрицу, внутри которой присутствуют зерна C_2S и C_3S больших размеров. Текстура и фазовый состав матрицы изменяются в зависимости от скорости охлаждения. Обычно матрица состоит по меньшей мере из двух кристаллических фаз, одна из которых C_3A . Предполагается, что при охлаждении имеют место и другие процессы, например если небольшая часть расплава не успевает закристаллизовываться, то происходит образование стекла.

Следующим по значимости после CaO , Al_2O_3 и SiO_2 компонентом портландцементного клинкера является Fe_2O_3 . Из соответствующей диаграммы состояния можно сделать вывод, что Fe_2O_3 играет ту же роль, что и Al_2O_3 . При 1500°C оксид железа

Fe_2O_3 находится в жидкой фазе. В процессе выгрузки из цементной печи он кристаллизуется, в результате чего образуются ферриты и алюмоферриты состава, близкого к C_4AF . Ферриты и алюмоферриты можно рассматривать как твердые растворы переменного состава, образуемые $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (C_2F) и гипотетической фазой $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ (C_2A) (см. рис. 19.7).

19.1.3. Полиморфизм силикатов кальция. Прежде чем перейти к рассмотрению процессов гидратации цемента, обсудим некоторые особенности кристаллической структуры и полиморфных превращений безводных силикатов кальция.

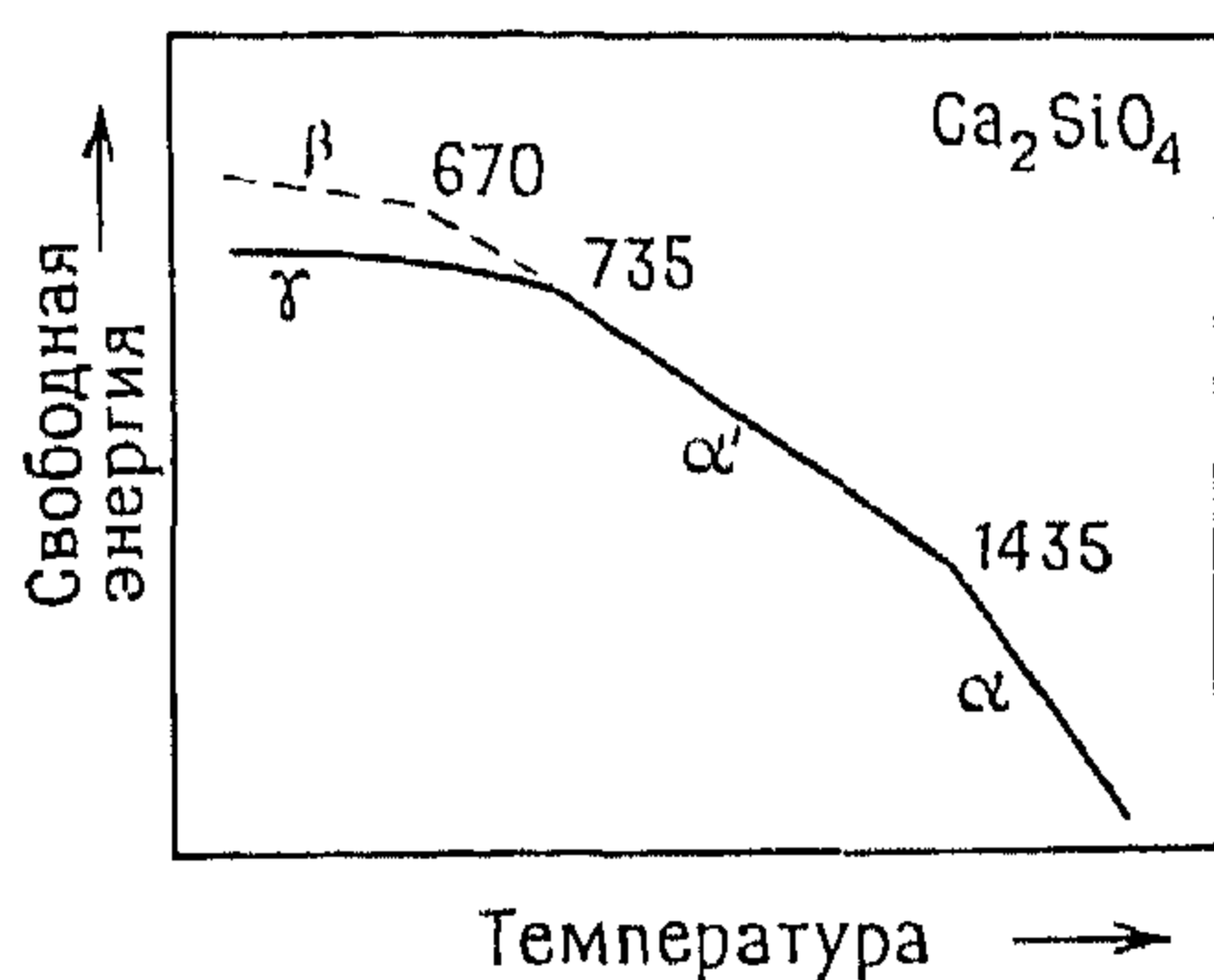


Рис. 19.4. Зависимость свободной энергии различных полиморфных модификаций C_2S от температуры.

превращений безводных силикатов кальция.

Силикат кальция состава C_3S устойчив от температуры его конгруэнтного плавления (2070°C) до $\sim 1250^\circ\text{C}$ (рис. 11.8). Ниже 1250°C C_3S должен распадаться на C_2S и оксид кальция. На практике, однако, скорость разложения этого вещества ниже 1250°C мала, поэтому C_3S легко сохраняется в цементном клинкере до комнатной температуры, C_3S кристаллизуется в структуре ортосиликатов, которая содержит изолированные тет-

раэдрь SiO_4^{4-} . Однако в структуре трикальцийсиликата имеются свободные ионы кислорода. Поэтому более правильно формулу этого соединения записать в виде $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$. В структуру C_3S можно внедрить небольшие количества таких ионов, как Al^{3+} или Mg^{2+} . Возникающая при этом фаза, несколько отличного от C_3S состава, называется *алитом*. Именно она входит в состав клинкера.

Обсудим полиморфные превращения силиката кальция состава C_2S , обратившись к температурной зависимости свободной энергии (рис. 19.4). C_2S имеет три стабильные полиморфные модификации, называемые α -, α' - и γ -фазами (α — наиболее высокотемпературная фаза, γ — низкотемпературная фаза). При охлаждении переход $\alpha' \rightarrow \gamma$ (при 735°C) идет весьма медленно, а при быстром охлаждении α' -фаза склонна к переохлаждению. При 670°C из α' -фазы образуется метастабильная β -фаза. Именно эта модификация C_2S , обычно присутствующая в цементном клинкере, обладает наиболее ценными вяжущими свойствами. Хотя чистый β - C_2S метастабилен при комнатной температуре по отношению к γ - C_2S , присутствие различных посторонних ионов, способных внедряться в структуру β - C_2S , способствует стабилизации этой фазы.

При производстве цемента из сырьевой смеси необходимо удалять все добавки, ускоряющие фазовые переходы типа $\alpha' \rightarrow \gamma$ и $\beta \rightarrow \gamma$, так как $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ не обладает вяжущим действием. Необходимо также предотвращать превращения негидратированного $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ в затвердевшем цементе или бетоне, так как связанное с $\beta \rightarrow \gamma$ -превращением заметное изменение объема может привести к разрушению цемента.

19.1.4. Гидратация портландцемента. Присутствующие в цементе силикаты и алюминаты взаимодействуют с водой, образуя продукты гидратации. В то же время именно этот процесс ведет к затвердеванию цементной массы. Как видно из рис. 19.5, различные безводные фазы характеризуются неодинаковыми вяжущими свойствами. C_3S быстро взаимодействует с водой и достигает максимальной прочности уже на ранней стадии гидратации. $\beta\text{-C}_2\text{S}$ твердеет гораздо медленнее. Продукты гидратации C_3A и C_4AF имеют низкую прочность. Процесс гидратации различных промышленных марок цемента обычно рассматривают как совокупность процессов гидратации отдельных составных частей цемента. Фаза C_3S обеспечивает начальное твердение цемента; а фазы C_3S и $\beta\text{-C}_2\text{S}$ придают схватившемуся цементу и бетону прочность в течение длительного времени.

Гидратацию цемента следует рассматривать как физико-химический процесс, причем определенные затруднения, возникающие при его изучении, связаны с тем, что основные продукты гидратации либо плохо закристаллизованы, либо находятся в гелеобразном состоянии. Это крайне усложняет проведение рентгеновских исследований. Главным продуктом гидратации, обеспечивающим высокую прочность затвердевшего цемента, является плохо кристаллизующийся гидрат силиката кальция (C—S—H). Его иногда называют C—S—H -гелем или, что не совсем верно, тоберморит-гелем. Химический состав этого вещества точно не установлен. Вероятно, содержание как оксида кальция, так и оксида кремния в нем может быть весьма различно. От образца к образцу меняется также и соотношение между оксидом кремния и водой. В состав C—S—H -геля могут входить также ионы Al^{3+} , Fe^{3+} и SO_4^{2-} . Затвердевший цемент кроме C—S—H -геля содержит непрореагировавшую с водой

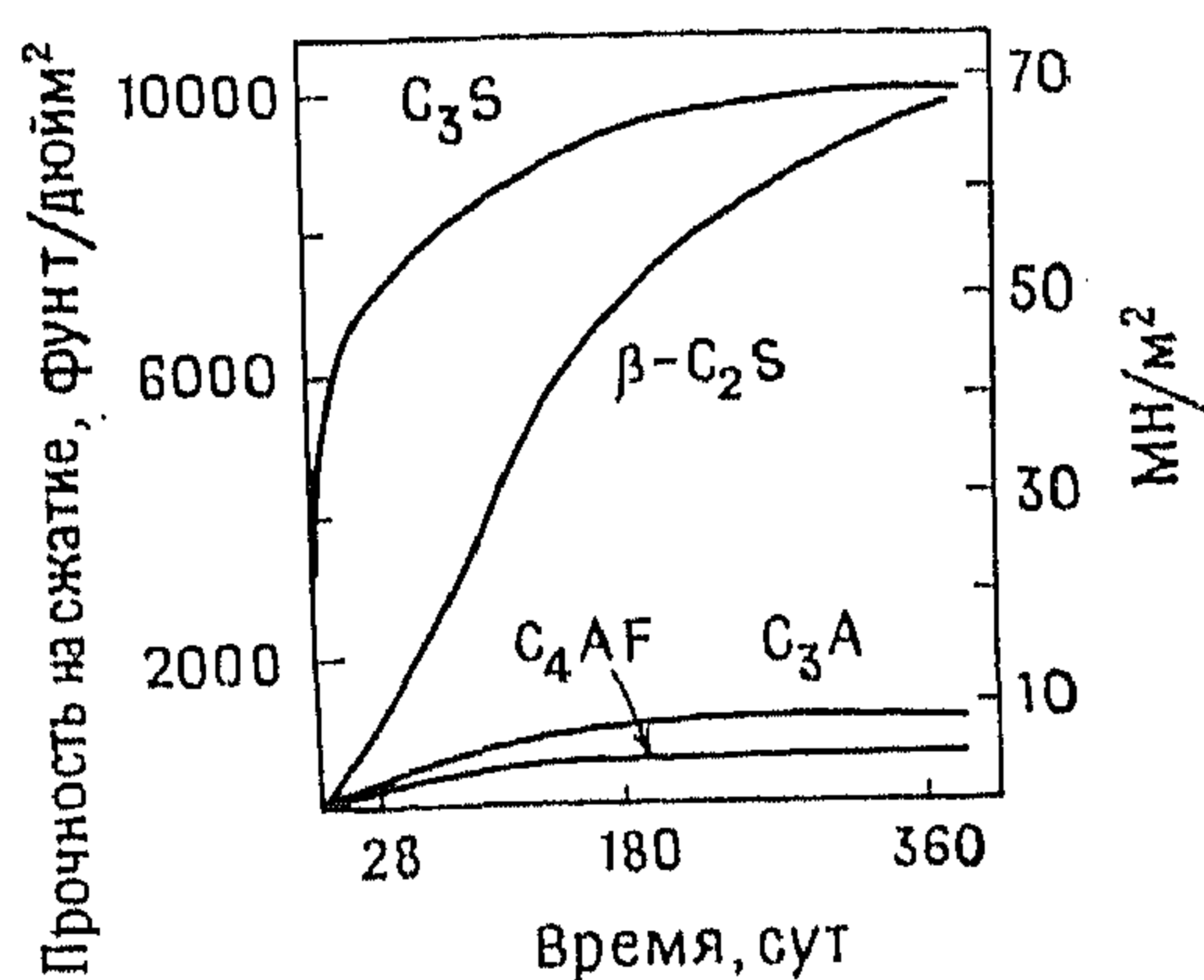


Рис. 19.5. Увеличение прочности на сжатие различных компонентов цемента при гидратации [2].

часть клинкера, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, гидраты алюминатов и алюмосульфатов, а также воду.

Многие физические и механические свойства затвердевших цемента и бетона, по-видимому, в большей степени зависят от физической структуры продуктов гидратации и образующихся коллоидных растворов, чем от их химического состава. В настоящее время благодаря применению современных методов исследования, в том числе электронной микроскопии в сочетании с микроанализом существующих фаз, достигнут определенный успех в объяснении механизма процесса гидратации. Процесс гидратации, видимо, протекает в две стадии. Первая — образование C—S—H -геля на поверхности частиц безводного цемента; вторая — утолщение образовавшегося покрытия как путем роста наружу, так и путем проникновения геля внутрь частиц безводного цемента. Таким образом, в течение нескольких часов тонкие слои, покрывающие отдельные частицы, соединяются между собой и цемент затвердевает или схватывается.

На свойства цемента заметное влияние оказывает соотношение между массой воды и массой цемента (водоцементное отношение). Когда цементная паста схватывается, ее объем остается примерно постоянным, причем этот окончательный объем тем больше, чем выше водоцементное отношение исходной смеси. Затвердевший цемент представляет собой пористый материал, содержащий как очень маленькие заполненные водой поры ($\sim 10\text{—}20 \text{ \AA}$ в поперечнике; гелевые поры), так и большие каналы ($\sim 1 \text{ мкм}$ в поперечнике; капиллярные поры). Именно соединенные между собой капиллярные поры в основном ответственны за водопроницаемость затвердевшего цемента и разрушение бетонных конструкций на морозе. Поэтому очень желательно, чтобы соединения капиллярных пор не происходило. Этого можно достичь путем длительной выдержки бетона в период схватывания во влажной атмосфере и путем уменьшения водоцементного отношения. Так, при водоцементном отношении $\sim 0,4$ необходимо в течение трех суток поддерживать цемент влажным, чтобы разрушить соединения между капиллярными порами в цементе, при водоцементном отношении $\sim 0,7$ для этого требуется не менее одного года.

В связи с быстрым протеканием реакции между C_3A и водой возникает проблема так называемого *мгновенного схватывания*. По-видимому, образованию гидратов алюмината кальция предшествует стадия быстрого растворения C_3A , которая сопровождается значительным выделением тепла. Хотя реакция и протекает весьма быстро, механические свойства цемента подвергшегося мгновенному схватыванию, заметно ухудшаются. На практике мгновенного схватывания можно избежать путем введения в цементный клинкер 1—2% гипса. В результате сложных хими-

ческих реакций гипс в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ тормозит гидратацию C_3A . На поверхности кристаллов C_3A , видимо, образуется защитное покрытие на основе алюмосульфатных фаз состава $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Существуют несколько безводных силикатов кальция, но лишь два из них — C_3S и $\beta\text{-C}_2\text{S}$ — обладают вяжущими свойствами, необходимыми для их применения в составе гидравлических вяжущих материалов (т. е. таких веществ, которые взаимодействуют с водой с образованием нерастворимого продукта, схватывающегося с образованием твердой массы). Причины такого распределения свойств силикатов кальция не до конца

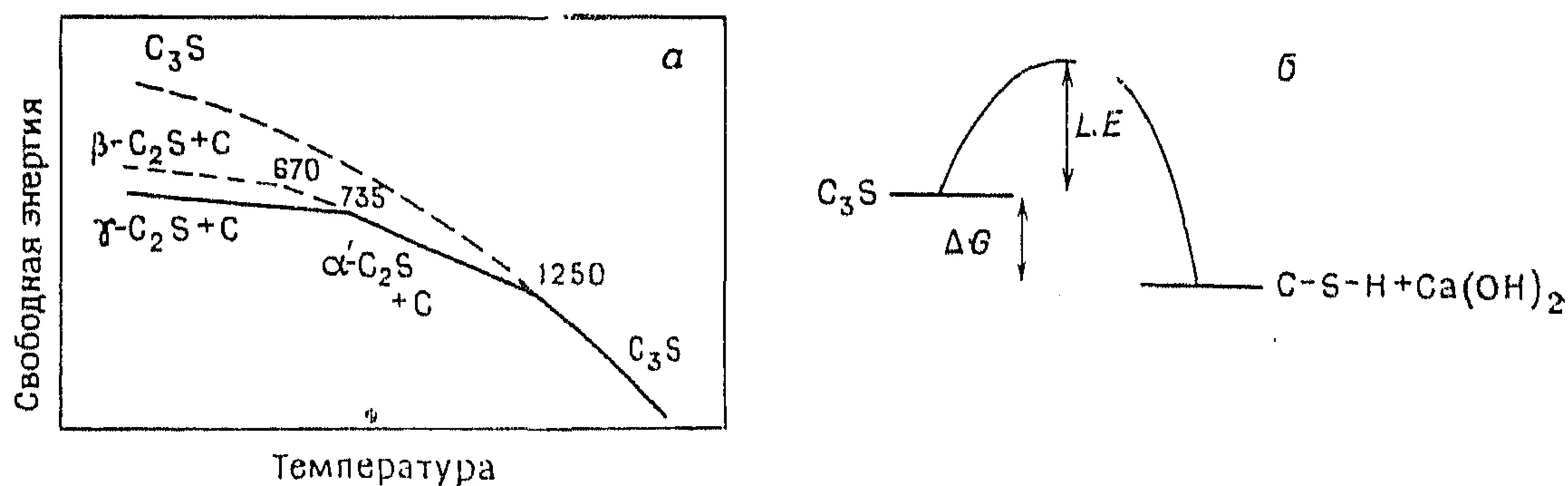


Рис. 19.6. Зависимость свободной энергии образцов состава C_3S от температуры (полиморфные модификации Ca_3SiO_5 не указаны) (а) и схема изменения свободной энергии гидратации C_3S (б).

понятны. Видимо, на вяжущие свойства материалов оказывает влияние целый ряд факторов.

Одной из особенностей C_3S и $\beta\text{-C}_2\text{S}$, отличающей эти фазы от других силикатов кальция, является их метастабильность. Ниже 670°C $\beta\text{-C}_2\text{S}$ метастабилен по отношению к $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. При температурах ниже 1250°C C_3S метастабилен по отношению к смеси $\text{CaO} + \text{C}_2\text{S}$. Последнее видно из зависимости свободной энергии образцов состава C_3S от температуры (рис. 19.6, а). Сплошная линия на рис. 19.6, а отвечает изменению равновесной величины свободной энергии с температурой. Как видно, при комнатной температуре фаза C_3S метастабильна по отношению к смеси двух фаз $\beta\text{-C}_2\text{S} + \text{CaO}$, которая в свою очередь также метастабильна (по отношению к смеси $\gamma\text{-C}_2\text{S} + \text{CaO}$). Поскольку и C_3S , и $\beta\text{-C}_2\text{S}$ метастабильны, изменение свободной энергии реакции их гидратации должно быть больше, чем при гидратации соответствующих равновесных фаз, т. е. $\gamma\text{-C}_2\text{S} + \text{CaO}$ и $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. При этом, естественно, предполагается, что продукты гидратации $\beta\text{-C}_2\text{S}$ и $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ характеризуются одной и той же величиной свободной энергии. Однако, хотя C_3S и $\beta\text{-C}_2\text{S}$ являются метастабильными фазами, из этого факта вовсе и не следует, что

их гидратация протекает быстрее, чем гидратация соответствующих равновесных фаз. На рис. 19.6, б приведена схема изменения свободной энергии реакции гидратации. Символом ΔE обозначена энергия активации этого процесса, величина которой определяется легкостью взаимодействия молекул воды и безводной фазы. Следовательно, величина ΔE зависит от кристаллической структуры безводной фазы. Предполагается, что C_3S и в некоторой степени β - C_2S имеют достаточно открытую кристаллическую структуру, что облегчает проникновение молекул воды в объем вещества. Это облегчает взаимодействие молекул воды с кристаллами упомянутых фаз и, следовательно, понижает величину ΔE . Другим фактором, который может понижать энергию активации процесса гидратации C_3S , является присутствие в кристаллической решетке областей, подобных CaO . Такие области в первую очередь вступают во взаимодействие с водой и инициируют последующий процесс гидратации. Трудности при сравнении вяжущих свойств двух фаз состоят в том, что оценить различные факторы, влияющие на величину энергии активации процесса гидратации, не так уже просто.

Существенное влияние на кинетику гидратации оказывает размер частиц цемента. Чем он меньше, тем больше площадь поверхности кристаллов и тем выше скорость реакции гидратации, которая протекает главным образом на поверхности кристаллов. Этот фактор необходимо учитывать на практике при дроблении цементного клинкера. Очень мелкие частицы способствуют более быстрому нарастанию прочности при схватывании материала. Для обычных марок портландцемента, производимого в Великобритании, нормативно установлена минимальная площадь поверхности в $225 \text{ м}^2/\text{кг}$, хотя на практике эта величина, как правило, составляет $\sim 300 \text{ м}^2/\text{кг}$.

19.1.5. Разновидности портландцемента. Варьированием состава портландцементного клинкера или количеств разных добавок достигается изменение свойств материала. Наиболее распространен *обыкновенный портландцемент* (портландцемент общего назначения). Однако эта разновидность портландцемента не устойчива к действию сульфатов, поэтому его нельзя использовать, например, если изделие или конструкция будут иметь контакт с морской водой. Сульфаты могут взаимодействовать с двумя компонентами цемента: во-первых, с гидратированными алюминатами, образуя сульфоалюминаты кальция низкой плотности (этому процессу сопутствует расширение, что ведет к разрушению конструкции) и, во-вторых, с $Ca(OH)_2$ с образованием гипса (что ведет к растрескиванию затвердевшего цемента).

В *сульфатостойких цементах* содержание C_3A заметно ниже, чем в обыкновенном портландцементе. На практике этого доби-

ваются путем увеличения соотношения $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в исходном сырье. В результате в клинкере возрастает содержание алюмоферритной фазы C_4AF . По не вполне понятным причинам присутствие C_4AF повышает устойчивость гидратированного цемента к действию сульфатов.

Быстротвердеющий портландцемент можно получить двумя способами: путем увеличения содержания C_3S по сравнению с содержанием C_2S или путем более тщательного измельчения клинкера. Поскольку быстрое твердение связано с высокой скоростью тепловыделения, такой цемент нельзя использовать при изготовлении монолитных конструкций из-за возможности растрескивания. В то же время эту разновидность портландцемента можно применять в условиях низкой температуры окружающей среды, так как выделяемое при гидратации тепло может предохранять цемент от разрушающего воздействия низких температур на ранней стадии гидратации. Еще больше повысить скорость твердения цемента можно путем совместного измельчения быстротвердеющего клинкера с 1—2% CaCl_2 .

Для изготовления монолитных бетонных конструкций обычно используют *портландцемент с умеренной экзотермией*, в котором понижено содержание C_3A и C_3S . Нарастание прочности в нем замедленно, хотя предельная величина прочности остается неизменной.

По своим свойствам *шлакопортландцемент* очень похож на обыкновенный портландцемент. Его получают путем смешения портландцементного клинкера с доменным шлаком (побочным продуктом процесса восстановления железной руды; он образуется при взаимодействии известняка с кремнеземом, глиноземом и другими компонентами руды). Возможен и иной способ получения шлакопортландцемента. Шлаки с модифицированной структурой и составом можно использовать совместно с известняком в качестве сырья при производстве портландцемента. Модифицирование шлака заключается в закалке расплавленного шлака. Образующийся при этом продукт содержит значительное количество стеклообразной фазы, которая быстро взаимодействует с водой.

19.2. Глиноземистые и высокоглиноземистые цементы

Глиноземистые цементы были впервые получены во Франции в начале нашего столетия при изучении свойств сульфатостойких цемента. Основные компоненты этих цемента — оксид кальция и оксид алюминия, присутствующие примерно в одинаковых количествах. Кроме того, в состав глиноземистых цемента входят небольшие количества оксидов железа, кремния, магния, щелочных металлов и титана. Сырьем для их производства

служит известняк (или мел) и боксит. Исходные вещества плавят в обжиговой печи при температурах 1500—1600 °С. Стоимость получаемого при охлаждении клинкера выше стоимости портландцемента. Это объясняется высокой стоимостью бокситов, высокой температурой плавления сырьевой смеси и высокой твердостью клинкера, дробление которого представляет весьма трудную задачу. Важнейшие достоинства глиноземистых цементов связаны с их быстрым твердением (высокая прочность достигается уже через 24 ч), устойчивостью к действию сульфатов и жаростойкостью.

Высокоглиноземистые цементы содержат гораздо больше оксида алюминия, чем обычные глиноземистые цементы (~ 80 масс. % Al_2O_3), а оксидов железа, кремния и других примесей в них очень мало. Эти материалы можно использовать в качестве *жаростойких цементов* до температур ~ 1800 °С.

Главный компонент обычных глиноземистых цементов — алюминат кальция CaAl_2O_4 (СА). Это вещество обладает ценными вяжущими свойствами. Присутствует и другой алюминат кальция — C_{12}A_7 . Однако на практике состав цемента стараются подобрать так, чтобы ограничить количество этого алюмината. Объясняется это тем, что алюминат C_{12}A_7 быстро гидратируется, что ведет к мгновенному схватыванию цемента. Уменьшение содержания C_{12}A_7 достигают путем добавления в сырье Fe_2O_3 . Роль Fe_2O_3 можно понять, если обратиться к соответствующей области диаграммы состояния системы $\text{CaO}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 19.7). Большинство фаз в данной системе, в том числе СА, C_{12}A_7 и феррит C_2F , образуют твердые растворы путем взаимного замещения ионов Al^{3+} и Fe^{3+} . Заштрихованная область на диаграмме отвечает составам типичных глиноземистых цементов. Эта область принадлежит различным треугольникам, на которые распадается диаграмма состояния после ее триангуляции. В одной из вершин каждого из этих треугольников находится твердый раствор на основе фазы СА; в других вершинах — фазы, содержащие различные количества оксидов кальция и железа. Алюминат C_{12}A_7 не попадает ни в один из этих треугольников. Таким образом, в равновесных условиях, которые практически достигаются при охлаждении клинкера, в глиноземистых цементах алюминат C_{12}A_7 должен отсутствовать.

Содержание кремнезема в глиноземистых цементах невелико, оно не превышает нескольких процентов. Это связано с тем, что при большем содержании SiO_2 образуется алюмосиликатная фаза состава $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (C_2AS) — геленит. Относительно небольшого количества кремнезема достаточно для образования значительного количества геленита. К такому выводу можно прийти, анализируя диаграмму состояния системы $\text{CaO}—\text{SiO}_2—\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 19.2). Проведем прямую из точки Q, отвечающей составу глиноземистого цемента, к вершине SiO_2 . Видно, что присутствие уже $\sim 10\%$ SiO_2 (точка R) приводит к исчезновению большей части фазы СА и возникнове-

нию геленита. Поскольку геленит плохо затвердевает при гидратации и образуется за счет ценного вяжущего материала — алюмината кальция, содержание оксида кремния в глиноземистых цементах ограничивают до ~ 5 масс. %. Небольшое количество кремнезема в глиноземистых цементах все же весьма желательно, так как при этом вместо геленита образуется β - C_2S (точка S на рис. 19.2). Кроме упомянутых выше фаз в глиноземистых цементах присутствуют небольшие количества вюститита (FeO), стекла и волокнистых псевхроичных фаз неопределенного состава.

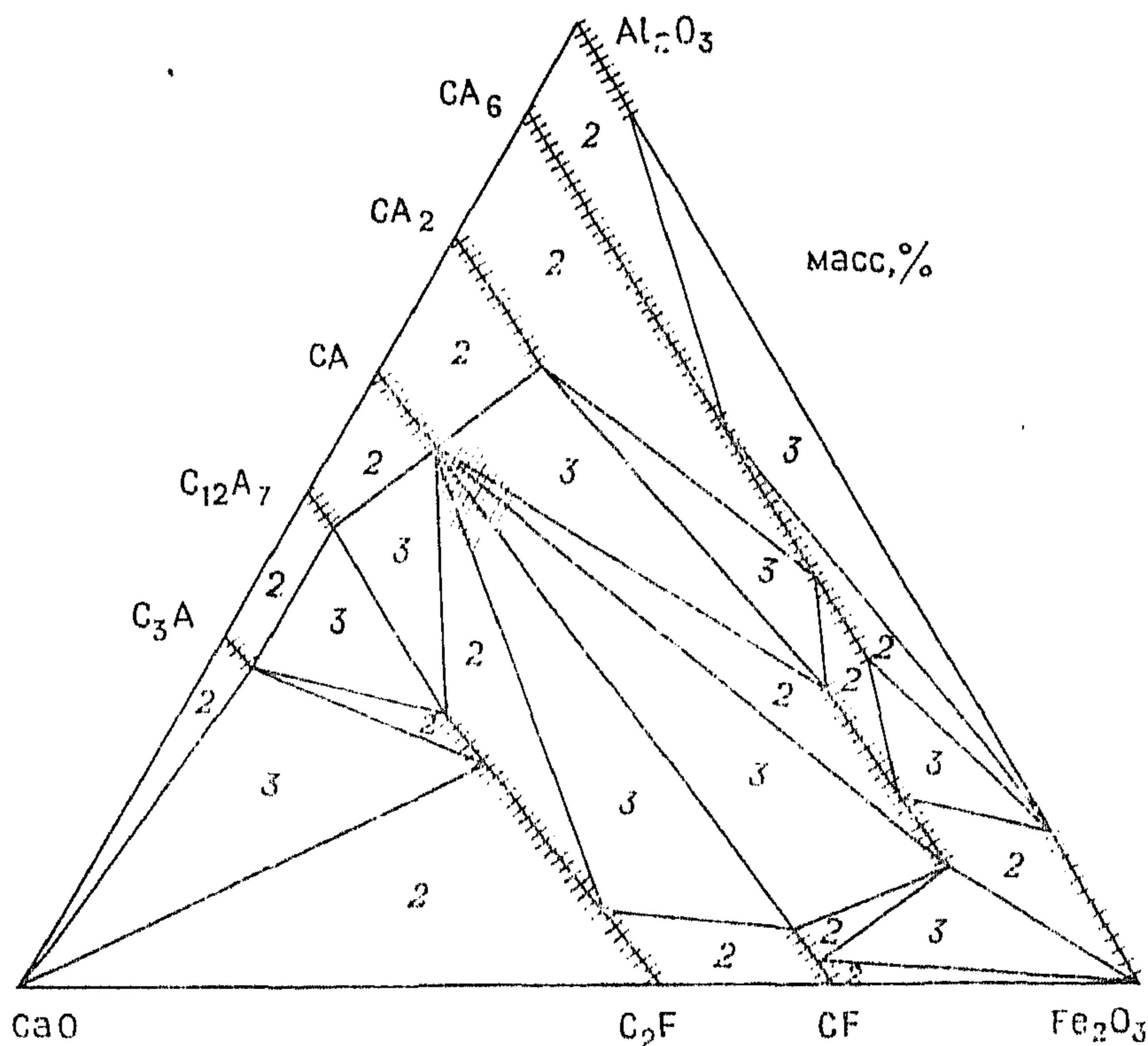


Рис. 19.7. Субсолидусная часть диаграммы состояния системы $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$. Заштрихованная область отвечает составам глиноземистых цемента. Перечеркнутые линии соответствуют областям твердых растворов. Цифрами 2 и 3 обозначены количества фаз, находящихся в данной области диаграммы состояния.

Взаимодействие глиноземистых цемента с водой при температурах $\approx 25^\circ C$ первоначально приводит к образованию гидрата алюмината кальция состава CAH_{10} , а также небольших количеств C_2AH_8 и геля гидроксида алюминия. CAH_{10} — метастабильная фаза, отвечающая за прочность отвердевшего цемента. При более высоких температурах ($30-40^\circ C$), особенно во влажной атмосфере, CAH_{10} (и C_2AH_8) превращается в C_3AH_6 , гель гидроксида алюминия и несвязанную воду. (Гель гидроксида алюминия постепенно кристаллизуется с образованием гиббсита $Al(OH)_3$.) Поскольку C_3AH_6 характеризуется большей плотностью, чем CAH_{10} и C_2AH_8 , такое «превращение» ведет к увеличению пористости, проницаемости и некоторой потере прочности при сжатии. В 1973 г. в Великобритании было зарегистрировано повреждение нескольких зданий из-за разрушения бетонных строительных конструкций, выполненных из глиноземистого цемента. Наиболее драматичные последствия имел обвал крыши плавательного бассейна в одной из лондонских школ. К счастью, авария произошла через несколько минут после того, как бассейн покинули люди. Хотя упомянутое выше превращение, по-

видимому, является наиболее распространенной реакцией, протекающей в глиноземистых цементах, оно приводит к уменьшению прочности отвердевшего цемента *лишь при очень высоком водоцементном отношении*. Для полной гидратации СА с образованием C_3AH_6 расчетное значение водоцементного отношения составляет 0,5. Если это отношение меньше 0,5, то в отвердевшем цементе присутствует некоторое количество негидратированного СА. (Заметим кстати, что при водоцементном отношении 0,35 не возникает никаких проблем с разрушением бетона.) Видимо, вода, выделяющаяся при превращении C_3AH_6 в C_3AH_6 и $\text{Al}(\text{OH})_3$, вступает во взаимодействие с негидратированным СА. При этом заполняются поры, возникшие в ходе предшествующего превращения. Поэтому глиноземистые цементы можно считать вполне безопасными материалами при условии, что выдержано нужное значение водоцементного отношения. Обычно всегда существует соблазн добавить больше воды к цементу, так как цементное тесто при водоцементном отношении 0,35 имеет слишком сухой вид, особенно по сравнению с портландцементным тестом. Именно ошибки строителей, видимо, и явились причинами повреждений зданий в Великобритании. Во многих странах мира существует запрет на использование глиноземистых цемента при изготовлении некоторых типов конструкций.

Стойкость отвердевшего глиноземистого цемента к действию сульфатов объясняется отсутствием в нем в отличие от портландцемента $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (образующийся в процессе гидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ тут же вступает в реакцию с гелем гидроксида алюминия). Кроме того, гель гидроксида алюминия создает защитное покрытие на кристаллах алюминатов и их гидратов. При гидратации цемента вначале схватывается C_{12}A_7 , а затем СА. Поэтому для более быстрого схватывания цемента необходимо несколько увеличить в нем соотношение между оксидом кальция и оксидом алюминия и тем самым увеличить содержание C_{12}A_7 . В то же время присутствие в клинкере стеклообразной фазы, по-видимому, замедляет протекание реакции гидратации. Вследствие того что высокая прочность цемента достигается относительно быстро (80% конечной величины прочности за 24 ч), быстро происходит и тепловыделение. Поэтому глиноземистый цемент не следует использовать при сооружении массивных конструкций. Его почти всегда используют для изготовления тонких профилей.

Бетон, получаемый из глиноземистого цемента (особенно из высокоглиноземистого цемента), является важным огнеупорным материалом с высокой механической прочностью и термостойкостью в сухой атмосфере. Бетонную смесь готовят и укладывают обычным способом, а через 24 ч ее нагревают. Продукт гидратации теряет воду, и при 900—1100 °С его прочность достигает минимума. При более высоких температурах продукты дегидратации начинают реагировать с заполнителями — раздробленным шамотовым кирпичом, Al_2O_3 или SiC . При этом связи, возникшие при затвердении бетона, разрушаются, а вместо них образуются прочные связи керамического типа. Таким образом, прочность материала вновь повышается. Большинство жаростой-

ких бетонов, пригодных для использования до температуры 1800°C , готовят из белого глиноземистого цемента и корунда (Al_2O_3) в качестве заполнителя. Бетон почти целиком состоит из алюмината кальция и Al_2O_3 и не содержит примесей, понижающих температуру плавления, таких, как Fe_2O_3 . На рис. 19.8 приведена диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Взаимодействие CA из дегидратированного цемента (температура

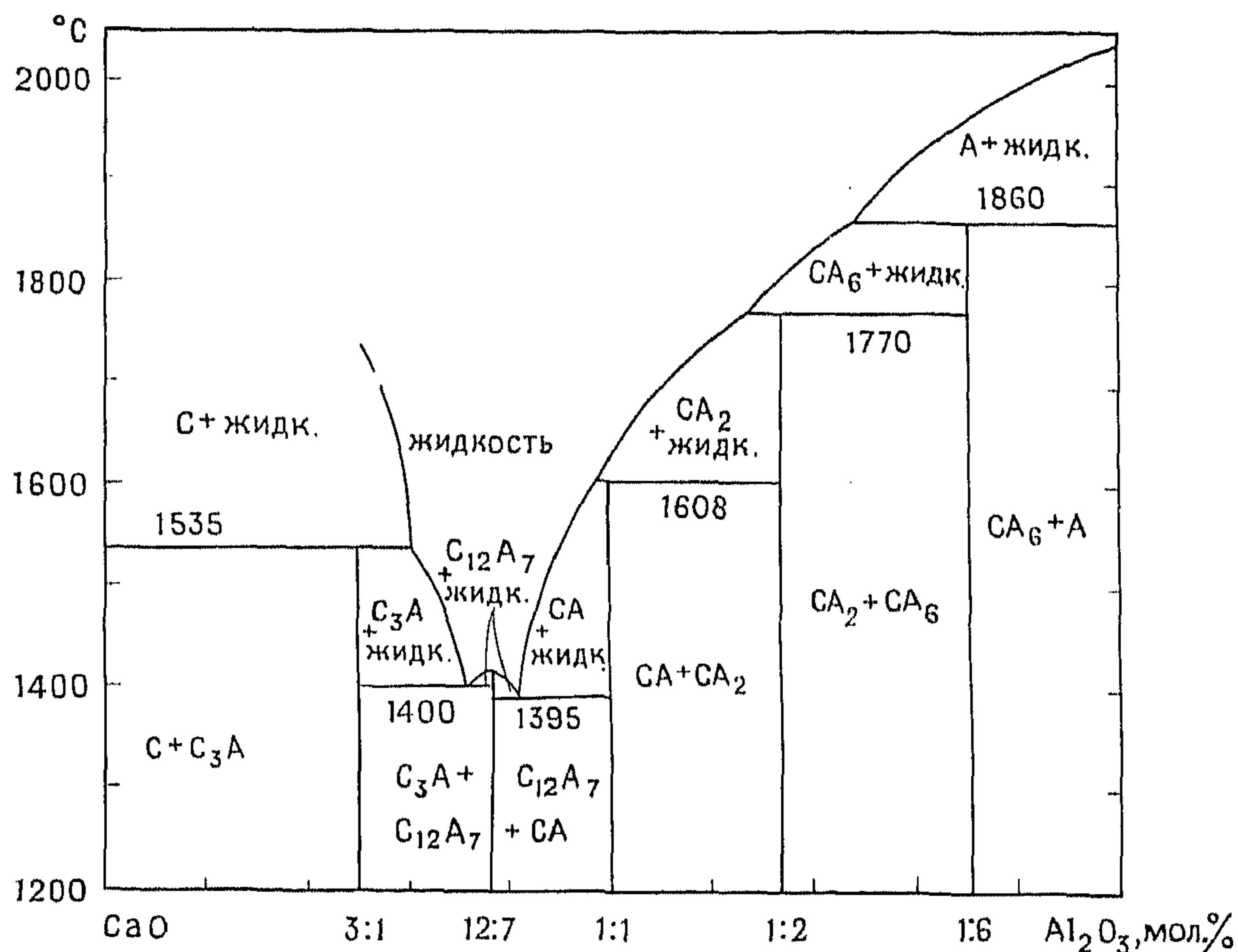


Рис. 19.8. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

плавления 1608°C) с заполнителем Al_2O_3 приводит к образованию CA_2 и, что более важно, CA_6 (температура плавления 1860°). Таким образом, жаростойкость материала заметно повышается. Для сравнения отметим, что портландцемент редко используют при температурах выше 500°C .

19.3. Пуццоланы и пуццолановые цементы

Пуццолан представляет собой природную (вулканический пепел) или синтетическую (размельченные топливные шлаки и золы) форму высокореакционноспособного оксида кремния. Причина высокой реакционной способности такого кремнезема состоит в метастабильности и (или) высокой дисперсности. Кристаллический кварц в обычных условиях химически не активен. В то же время плохо закристаллизованный оксид кремния, состоящий из частиц малых размеров, матовое (т. е. ликвидированное) кварцевое стекло, а также силикагель взаимодействуют

с H_2O и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при комнатной температуре с образованием продуктов с вяжущими свойствами. Уже древние римляне использовали известково-пуццолановые строительные растворы, и некоторые из этих составов находят применение до сих пор. Продуктом взаимодействия извести с пуццоланом является гель гидрата силиката кальция, аналогичный гелю C—S—H , который образуется при гидратации портландцемента. Особенность такого взаимодействия заключается в том, что весь процесс протекает при комнатной температуре. Это отличается от условий применения портландцемента, так как для использования последнего прежде всего необходимо получить при высоких температурах силикаты кальция C_3S и $\beta\text{-C}_2\text{S}$.

Пуццоланы можно также смешивать с портландцементом. При этом получается *пуццолановый цемент*. Портландцементная составляющая пуццоланового цемента взаимодействует с водой по обычному механизму. Возникающий при этом $\text{Ca}(\text{OH})_2$ реагирует с пуццоланом с образованием C—S—H -геля. Удаление $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в результате реакции с пуццоланом имеет два преимущества: во-первых, пуццолановый цемент обладает высокой химической стойкостью к сульфатам, во-вторых, прочность конечного отвердевшего продукта повышается по сравнению с портландцементом, так как $\text{Ca}(\text{OH})_2$, обладающий плохими механическими характеристиками, заменяется на C—S—H -гель. Пуццолановый цемент твердеет медленнее, чем портландцемент, и, следовательно, скорость тепловыделения невелика. Поэтому пуццолановый цемент можно использовать для изготовления массивных конструкций.

19.4. Продукты автоклавного синтеза

Большинство форм кремнезема, за исключением реакционно-способного пуццолана, практически не взаимодействует при комнатной температуре с известью и водой. Однако при $175\text{—}200^\circ\text{C}$ взаимодействие с водяным паром и известью протекает весьма интенсивно. В результате такой реакции получают автоклавный силикат кальция. Обычно в состав исходной смеси для изготовления силикатных кирпичей входят негашенная известь (4—12%), кварцевый песок и вода. Смесь формуется под давлением 35 МПа и обрабатывается водяным паром под давлением 8,5—14 МПа при $175\text{—}200^\circ\text{C}$ в течение 12—15 ч. Взаимодействие песка, извести и воды ведет к образованию C—S—H -геля. Первоначально соотношение $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ в геле достаточно велико ($\sim 1,75$). Когда вся известь прореагирует, это соотношение понижается до величины $\sim 0,8$ за счет взаимодействия геля с невступившим в реакцию SiO_2 . Если увеличить время пребывания сырьевой смеси в автоклаве, C—S—H -гель частично кристаллизуется с образованием тоберморита $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$. В настоящее время

остается неясным вопрос о том, что является главным источником прочности цемента: C—S—H-гель или тоберморит.

Водяной пар под высоким давлением используют также для ускорения твердения бетона, изготовленного из портландцемента. Для производства готовых бетонных блоков портландцемент смешивают с мелкораздробленным песком и заполнителем; количество добавляемого песка весьма существенно для достижения высокой прочности бетона. В процессе выдержки в автоклаве (8—15 ч при 180 °C и давлении 1 МПа) цемент взаимодействует с песком. Отношение $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ в образующемся C—S—H-геле невелико ($\sim 0,8$). При кристаллизации геля возникает тоберморит. Получившиеся после обработки в автоклаве бетонные блоки характеризуются высокой прочностью при сжатии и устойчивостью к действию сульфатов. Последнее свойство связано с тем, что в бетоне отсутствует известь, так как присутствующий в цементе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вступает в реакцию с песком.

19.5. Магнезиальный цемент

Магнезиальный цемент (по химическому составу представляет собой основной хлорид магния) достаточно широко используется (особенно в США) для заливки полов, декоративной внутренней отделки помещений, наружной штукатурки зданий. Конструкции из такого цемента характеризуются хорошими акустическими и упругими свойствами, они не накапливают статического электричества, а по своему внешнему виду напоминают мрамор. Все эти свойства весьма важны для заливки полов.

Цемент готовят путем смешивания мелко раздробленного активного порошка MgO с водным раствором MgCl_2 . В результате смешения возникает однородный тиксотропный гель, который кристаллизуется с образованием плотного твердого алгомерата оксохлоридных фаз 5:1:8 ($5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) и 3:1:8 ($3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Главное требование к исходным веществам касается мелкодисперсности MgO ; в противном случае растворение MgO идет медленно, вода испаряется, возникает градиент состава, непрореагировавший MgO выпадает в осадок. Образовавшийся продукт характеризуется разными свойствами в разных участках материала. Изделия из него подвержены атмосферному и коррозионному воздействию.

Как и в случае портландцемента, в магнезиальном цементе процесс схватывания длится весьма долго. Устойчивость к атмосферному воздействию, видимо, связана с поглощением атмосферного CO_2 , реакция с которым приводит к образованию нерастворимой фазы состава $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Это соединение присутствует по крайней мере в виде поверхностной фазы. После длительного промежутка времени хлорид выщелачивается и в поверхностном слое остается гидромагнезит $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

19.6. Последние достижения — беспористый бетон (MDF)

Недавно в Великобритании разработан новый вид цемента, механические свойства которого намного превосходят свойства обычного портландцемента и бетона. Этот новый вид цемента, получивший название «беспористый цемент», характеризуется важными эксплуатационными свойствами: средней прочностью на изгиб (~ 70 МПа по сравнению с 10 МПа в портландцементе).

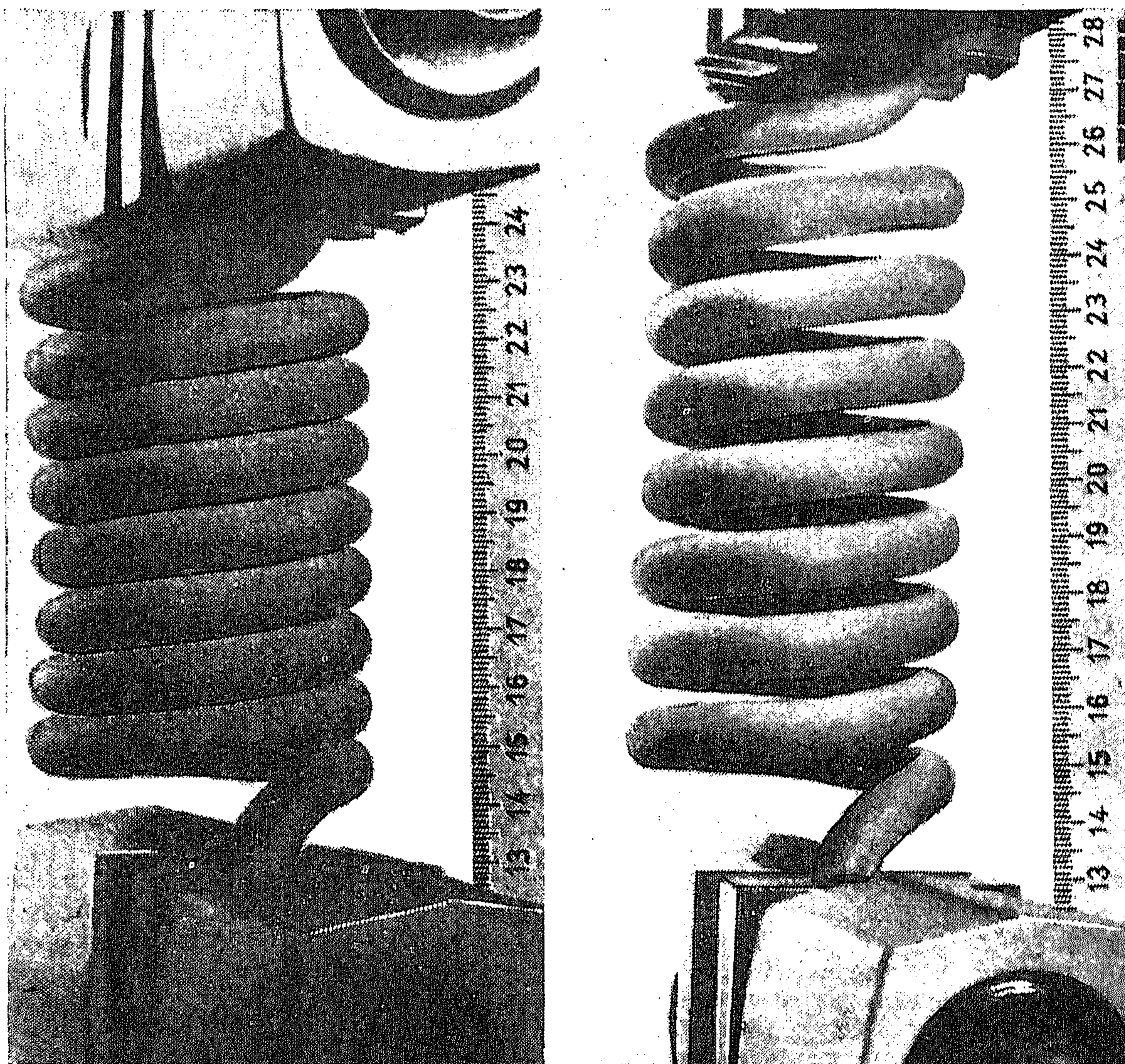


Рис. 19.9. Растяжение пружины, изготовленной из нового беспористого цемента [1]. (Воспроизведено с разрешения Royal Society of Chemistry.)

те), умеренной энергией растрескивания (1 кДж/м^2 по сравнению с $0,02 \text{ кДж/м}^2$ в обычных марках цемента). Эти величины более чем на порядок меньше соответствующих величин в высококачественных сталях. Тем не менее в перспективе эти характеристики материала могут быть улучшены.

В настоящее время сведения о химическом составе и структуре беспористого цемента все еще весьма ограничены. Важной характеристической особенностью нового вида цемента является отсутствие крупных пор или пустот в микроструктуре твердого материала. В обычных цементах имеются большие «дыры» (до 1 мм в диаметре), которые, по крайней мере частично, отвечают за плохие механические свойства цемента. При производстве беспористого цемента смешение компонентов и формование из-

делий осуществляются в присутствии поверхностно-активных органических веществ, реологические свойства которых способствуют улучшению упаковки частиц цемента.

На рис. 19.9 приведена убедительная иллюстрация интересных механических свойств беспористого цемента. Обратите внимание на возможность растяжения пружины из цемента.

Упражнения

19.1. Используя рис. 19.2, укажите, какие фазы находятся в равновесии в цементах состава P, Q, R и S при температурах ниже температуры солидуса. По правилу рычага (гл. 11) оцените содержание равновесных фаз для каждого из составов.

19.2. Используя диаграмму состояния (рис. 19.3), определите, какие фазы существуют при 1500 °C в цементе следующего состава: а) 80% CaO, 10% Al₂O₃, 10% SiO₂; б) 60% CaO, 20% Al₂O₃, 20% SiO₂; в) 70% CaO, 25% Al₂O₃, 5% SiO₂.

19.3. Какие виды цемента (бетона) можно использовать для а) строительства дамбы в водоеме с пресной водой; б) строительства свай моста; в) строительных работ в условиях Арктики; г) изготовления конструкций, которые должны быть устойчивы до высоких температур (~1000 °C)?

19.4. Механизмы процессов, лежащих в основе твердения цемента и бетона, изучены пока еще плохо. Как вы думаете, почему сложилась такая ситуация? Предложите эксперимент, который пролил бы свет на природу протекающих процессов.

19.5. Используя рис. 19.8, определите, какие фазы возникают при нагревании образцов следующих составов: а) 50% CaO, 50% Al₂O₃; б) 70% CaO, 30% Al₂O₃; в) 25% CaO, 75% Al₂O₃; г) 10% CaO, 90% Al₂O₃. Назовите температуры, при которых начинается плавление каждого из перечисленных образцов.

Литература

1. Birchall D., Howard A. J., Kendall K., New cements — Inorganic plastics of the future, *Chem. Brit.*, 18, 860 (1982).
2. Bogue R. H., Lerch W., *Ind. Eng. Chem.*, 26, 837 (1934).
3. Lea F. M., Desch C. H., *The Chemistry of Cement and Concrete*, 2nd ed., Arnold, London, 1956.
4. Mindess S., Young J. F., *Concrete*, Prentice Hall, 1981.
5. Taylor H. F. W. (ed.), *The Chemistry of Cements*, Academic Press, London and New York, 1964, 2 vol.
6. Taylor H. F. W., *The Chemistry of Cements*, RIC Monograph, No 2, Royal Institute of Chemistry, London, 1966.
7. Taylor H. F. W., *Modern chemistry of cements*, *Chem. and Ind.*, 1981, 620 (1981).

Дополнительная литература. Будников П. П. Химия и технология строительных материалов и керамики. — М.: Стройиздат, 1965; Бутт Ю. М., Рашикович Л. Н. Твердение вяжущих веществ при повышенных температурах. — М.: Стройиздат, 1965; Бутт Ю. М., Тимашев В. В. Портландцементный клинкер. — М.: Стройиздат, 1967; Куприянов В. П. Технология производства силикатных изделий. — М.: Высшая школа, 1975; Мчедлов-Петросян О. П. Химия неорганических строительных материалов. — М.: Стройиздат, 1971; Пащенко А. А., Сербин В. П., Страчевская Е. А. Вяжущие материалы./Под ред. Пащенко А. А. — Киев: Вища школа, 1985.

ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Огнеупоры — это материалы, характеризующиеся высокой прочностью, механической стабильностью и химической инертностью при температурах $\geq 1400^\circ\text{C}$. Их применение имеет первостепенное значение для многих технологий, например в производстве чугуна и стали, стекла, цемента и т. п., где из огнеупорных материалов выполнена футеровка печей. Многие из современных производств были бы невозможны по крайней мере в том виде, в котором они существуют сегодня, если нельзя было обеспечить эту инертную футеровку.

Огнеупоры обычно мало интересуют химиков, поскольку они заметно отличаются от типичных химикатов. Из-за их особых свойств — химической инертности и высоких температур плавления — считается, что исследование этих материалов не входит в задачи химической науки. На самом деле, конечно, такое мнение ошибочно. Для описания свойств огнеупоров необходимо располагать сведениями о природе химической связи, фазовых равновесиях, кинетике протекающих процессов и поверхностном натяжении в этих веществах.

В настоящей главе рассмотрены некоторые общие вопросы получения и свойств огнеупоров, а также примеры конкретных огнеупорных материалов.

20.1. Микроструктура или текстура

Огнеупорные материалы представляют собой поликристаллические твердые вещества, которые содержат одну или несколько кристаллических фаз, а также весьма часто жидкую или стеклообразную фазу. Физические свойства этих материалов, например прочность, зависят от размеров и формы отдельных кристаллов, природы связи между ними, способа распределения присутствующей жидкой фазы. Совокупность этих характери-

стик называют текстурой или микроструктурой огнеупорного материала.

Основными методами исследования текстуры являются оптическая микроскопия и сканирующая электронная микроскопия (разд. 3.2.2). Микроскопические исследования, как правило, проводят на шлифах. Для приготовления шлифа делают срез или скол огнеупорного материала, поверхность которого полируют до тех пор, пока она не становится гладкой. Затем производят травление поверхности соответствующим реактивом, который либо преимущественно взаимодействует с некоторыми из фаз, входящими в состав огнеупора, либо разрушает границы между фазами. В результате текстура материала становится как бы «рельефной» и все ее особенности размером более ~ 1 мкм (10^4 Å) можно легко различить под оптическим микроскопом. Имея определенный опыт и навыки, можно путем беглого визуального наблюдения провести определение присутствующих фаз, а также оценить размеры частиц, объемное содержание каждой из фаз, степень пористости структуры, влияние имеющейся жидкой фазы на текстуру.

Аналогичную информацию можно получить методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Благодаря гораздо большей разрешающей способности методом СЭМ удастся установить также ряд дополнительных характеристик материала. Например, этим методом можно исследовать грубую поверхность скола, не заботясь о возможности разрушения образца или некоторых «искусственных эффектах», которые могут возникнуть при его полировании. Если электронный микроскоп снабжен приставкой для проведения микроанализа, с его помощью можно изучать и химический состав отдельных кристаллов или областей образца. Если такая приставка отсутствует, шлиф материала можно дополнительно исследовать с помощью электронного микроанализатора.

20.2. Размеры зерен и их рост

При нагревании поликристаллического материала до высоких температур средний размер кристаллитов постепенно увеличивается. Небольшие кристаллиты и зерна исчезают, а большие растут. Движущая сила процесса роста зерен возникает вследствие того, что поверхность твердого тела, состоящего из нескольких больших зерен, меньше поверхности тела той же массы, в состав которого входит большое число мелких зерен. *Рост зерен* — важный фактор уменьшения пористости огнеупорных материалов или полного удаления пор. *Размеры зерен* (гранулометрический состав образца) влияют на такие свойства огнеупоров, как прочность.

20.3. Спекание

Спекание — общее название процесса уплотнения поликристаллических веществ. Иногда спекание ведут в присутствии жидкой фазы, которая облегчает перенос вещества в образце. Для облегчения спекания исходная смесь должна представлять собой мелкодисперсный порошок желательно в спрессованном виде. Само спекание проводят при нагревании вблизи или чуть ниже температуры солидуса. Иногда температура обработки несколько превышает температуру солидуса, в этом случае происходит частичное плавление образца. Наличие жидкой фазы способствует переносу вещества из одного зерна в другое. На первой стадии спекания при температурах ниже температуры солидуса происходит увеличение поверхности контакта между отдельными частицами. Образуются «перешейки» между зернами, которые становятся все шире. Это приводит как бы к стягиванию кристаллитов и увеличению плотности. По мере спекания с ростом температуры сжатие образца продолжается, промежутки между частицами становятся все меньше, связи между порами нарушаются. Если при росте зерен поры сужают-

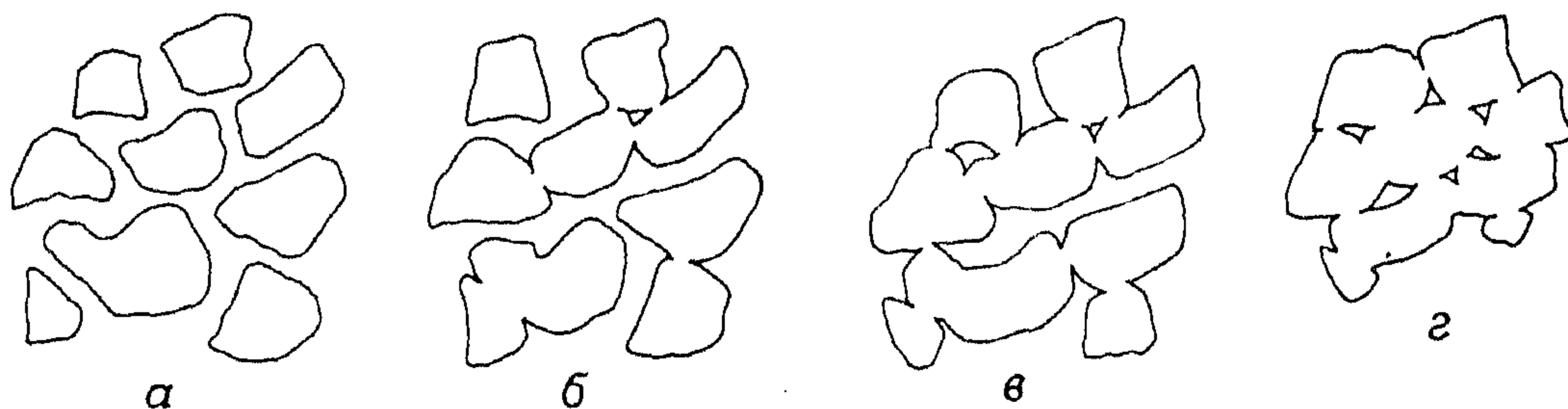


Рис. 20.1. Последовательные стадии процесса спекания. *а* — исходный материал — спрессованный порошок; *б* — возникновение контакта между зернами; *в* — образование пористой трехмерной структуры при соединении частиц; *г* — образование компактного материала с изолированными порами. На последней стадии спекания (на рисунке не изображена) в ходе роста зерен изолированные поры могут «выталкиваться» на поверхность.

ся до нулевых размеров или «выталкиваются» на поверхность образца, то плотность материала приближается к теоретической (кристаллографической) плотности. На рис. 20.1 схематически изображены различные стадии процесса спекания.

Наличие небольшого количества жидкой фазы обычно сильно ускоряет процесс спекания, что дает возможность проводить спекание при гораздо более низких температурах, чем в отсутствие жидкости. Однако слишком большое количество жидкой фазы может привести к изменению формы керамических изделий и потере прочности. В процессе производства и эксплуатации огнеупорных материалов весьма важно также, чтобы коли-

чество присутствующей жидкой фазы не увеличивалось слишком быстро, когда температура превысит температуру солидуса. Таким образом, *область стеклования*, т. е. интервал температур между температурой начала уплотнения в результате появления жидкой фазы и температурой начала проседания образца в присутствии слишком большого количества жидкой фазы, должна быть как можно шире. Ширина области стеклования существенно зависит от состава материала и вида диаграммы состояния. Хуже всего в этом отношении случай, когда состав материала отвечает эвтектическому составу, а полное плавление материала происходит в интервале нескольких градусов. И наоборот, для огнеупорных материалов наиболее подходят такие составы, которые находятся далеко от эвтектики.

20.4. Поверхностные явления

Поверхностное натяжение жидкостей и кристаллических тел имеет важное значение для кинетики спекания и для процессов взаимодействия шлаков и огнеупорных материалов. Кинетика роста зерен и текстура твердого тела зависят от *диэдрического угла*, под которым понимают угол между двумя кристаллическими зернами, находящимися в жидкой фазе (рис. 20.2). При небольших диэдрических углах контакт между зернами недостаточен и большое количество жидкой фазы попадает в пустоты

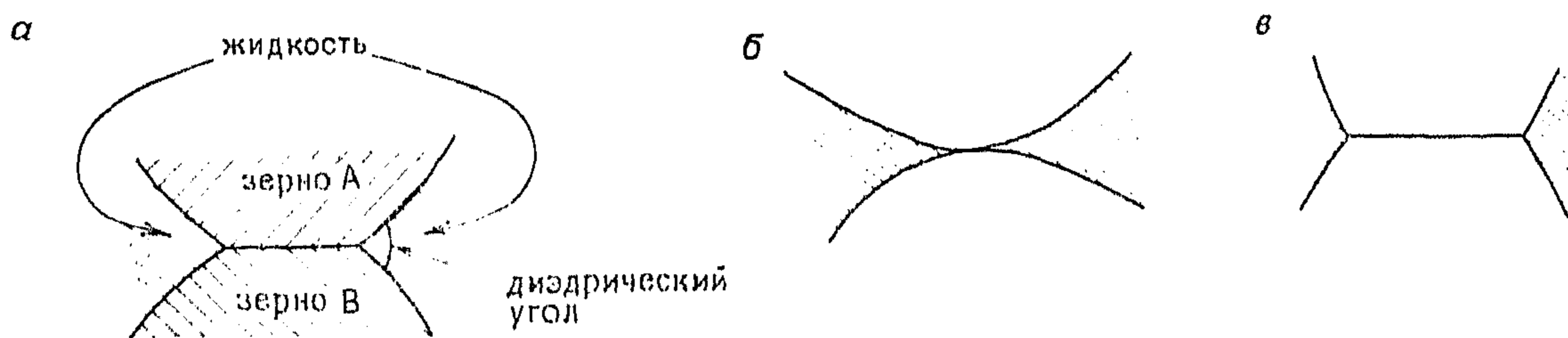


Рис. 20.2. Диэдрический угол и влияние его величины на степень контакта между зернами.

между зернами. Было установлено, что при малых диэдрических углах скорость роста зерен увеличивается, и в результате образуются зерна больших размеров. Кинетика роста зерен зависит также от их начальных размеров. Спекание образцов, состоящих из мелких зерен, идет более быстро, чем в случае образцов с крупными зернами. На практике при необходимости получения плотного материала требуется прежде всего тщательно размельчить исходную шихту, увеличив тем самым поверхность контакта между частицами. Зависимость скорости роста зерен от температуры выражается следующим уравнением:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{k}{D} \quad (20.1)$$

где D — диаметр зерна, k — константа скорости роста. Величина диэдрического угла влияет не только на скорость роста зерен, но и на жаропрочность огнеупоров и степень воздействия на них шлаков. Для обеспечения хорошего контакта между твердыми частицами в керамике необходимо, чтобы диэдрические углы были большими (рис. 20.2, б). Если диэдрический угол мал или равен нулю, жидкий шлак легко проникает внутрь огнеупорного материала, затекая в пустоты между зернами. Это приводит к вымыванию кристаллов и разрушению твердого тела.

20.5. Воздействие шлаков на огнеупоры

Прежде чем жидкий шлак начнет взаимодействовать с огнеупорной футеровкой, необходимо, чтобы он *смочил* керамику. В противном случае на поверхности огнеупорного материала возникают изолированные капли шлака. В данном разделе не будем подробно рассматривать теорию поверхностного натяжения, а ограничимся лишь самыми общими замечаниями по данному вопросу. Смачивание происходит тогда, когда поверхностное натяжение жидкости (т. е. границы раздела жидкость — воздух) больше, чем поверхностное натяжение границы раздела между огнеупорным материалом и жидким шлаком. Это условие, как правило, выполняется для жидких шлаков и не выполняется для жидких металлов. Последние редко смачивают огнеупорную футеровку.

Интенсивность взаимодействия между расплавленным шлаком и огнеупорным материалом зависит от *флюсующей активности* шлака, т. е. от способности шлака понижать температуру плавления огнеупорного материала. Оксиды кальция и алюминия имеют различную флюсующую активность по отношению к диоксиду кремния. Как видно из соответствующих участков диаграмм состояния систем CaO—SiO_2 (рис. 11.8) и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ (рис. 20.3, а), добавление ~ 4 мол. % Al_2O_3 достаточно для понижения температуры плавления SiO_2 (температуры ликвидуса) от 1720 до 1595 °С. К такому же понижению температуры плавления SiO_2 приводит добавление $\geq 30\%$ CaO . Еще более резко изменяется температура плавления SiO_2 при введении добавок Na_2O или K_2O (рис. 20.3, б). Кривая ликвидуса в этих системах круто понижается до ~ 800 °С. Приведенные на рис. 20.3, б данные относятся к системе $\text{Na}_2\text{O—SiO}_2$. В области, богатой оксидом кремния, система $\text{K}_2\text{O—SiO}_2$ полностью аналогична приведенной.

Используемый для футеровки доменных печей диоксид кремния должен быть устойчив к действию больших количеств расплавленных оксидов железа. В условиях окислительной газовой среды устойчивыми при высоких температурах оксидами железа являются фазы Fe_3O_4 (магнетит) и Fe_2O_3 (гематит). Рассмотрим, например диаграмму состояния системы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—SiO}_2$ (рис. 20.3, г). Видно, что она характеризуется высокими температурами ликвидуса и наличием широкой области расслаивания в жидкой фазе. В восстановительной же атмосфере устойчивым оксидом железа является FeO (вюстит), который взаимодействует с SiO_2 с образованием низкотемпературного силиката Fe_2SiO_4 . Согласно диаграмме состояния системы FeO—SiO_2 (рис. 20.3, в), температура плавления этого соединения составляет ~ 1200 °С.

20.6. Прочность

При комнатной температуре огнеупоры, как правило, представляют собой хрупкие материалы с невысокой прочностью на разрыв. При высоких температурах они склонны к пластической

деформации. Несмотря на то что огнеупоры обладают высокой пористостью, на холоду они характеризуются высоким коэффициентом прочности на раздавливание (до нескольких сотен килограммов на квадратный сантиметр, т. е. ~ 10 МПа). Важное значение для прочности материала имеет его микроструктура. Хотя в общем случае связь между микроструктурой и прочностью довольно сложная, с определенностью можно сказать, что прочность материала возрастает с уменьшением размеров зерен и уменьшением его пористости. На прочность огнеупоров оказывают также влияние те изменения формы и объема отдельных зерен, которые происходят в ходе термических циклов нагревания и охлаждения материалов. Эти изменения объема связаны либо с термическим расширением и сжатием (которые могут быть как изотропными, так и анизотропными), либо с полиморфными превращениями. Ярким примером вещества, в котором проявляется последний эффект, является чистый ZrO_2 . Это вещество не используют в качестве огнеупорного материала из-за того, что при $\sim 1000^\circ\text{C}$ оно подвергается полиморфному превращению (моноклинная фаза $\rightleftharpoons$ тетрагональная фаза), что приводит к разрушению материала.

20.7. Виды огнеупорных материалов

Поскольку огнеупорные материалы имеют высокие температуры плавления, они, видимо, характеризуются прочными химическими связями. Причем химические связи могут быть как ионного, так и ковалентного типа. Огнеупорные вещества с ионным характером связи должны иметь высокую энергию кристаллической решетки. Из уравнения (8.19) следует, что энергия кристаллической решетки пропорциональна следующему отношению

$$U \propto \frac{Z_+ Z_-}{r_e}$$

где Z_+ и Z_- — заряды ионов, а r_e — расстояние между анионом и катионом. Величина энергии U в основном определяется произведением зарядов ионов $Z_+ Z_-$. Например, энергия кристаллической решетки оксида щелочноземельного металла примерно в четыре раза выше энергии решетки галогенида щелочного металла, имеющего ту же кристаллическую структуру (например, типа поваренной соли) и близкие значения r_e . Качественно эта же закономерность проявляется и в величинах температур плавления, например $NaCl$ плавится при 800°C , а MgO — при 2800°C . Таким образом, общим условием существования ионных

материалов с высокими температурами плавления является присутствие в них одного, а еще лучше двух многозарядных ионов. Примерами таких материалов являются Al_2O_3 , Cr_2O_3 и ZrO_2 .

Влияние r_e на жаростойкость может быть прослежено при сравнении температур плавления оксидов щелочноземельных металлов. Все они (за исключением BeO) имеют кристалличе-

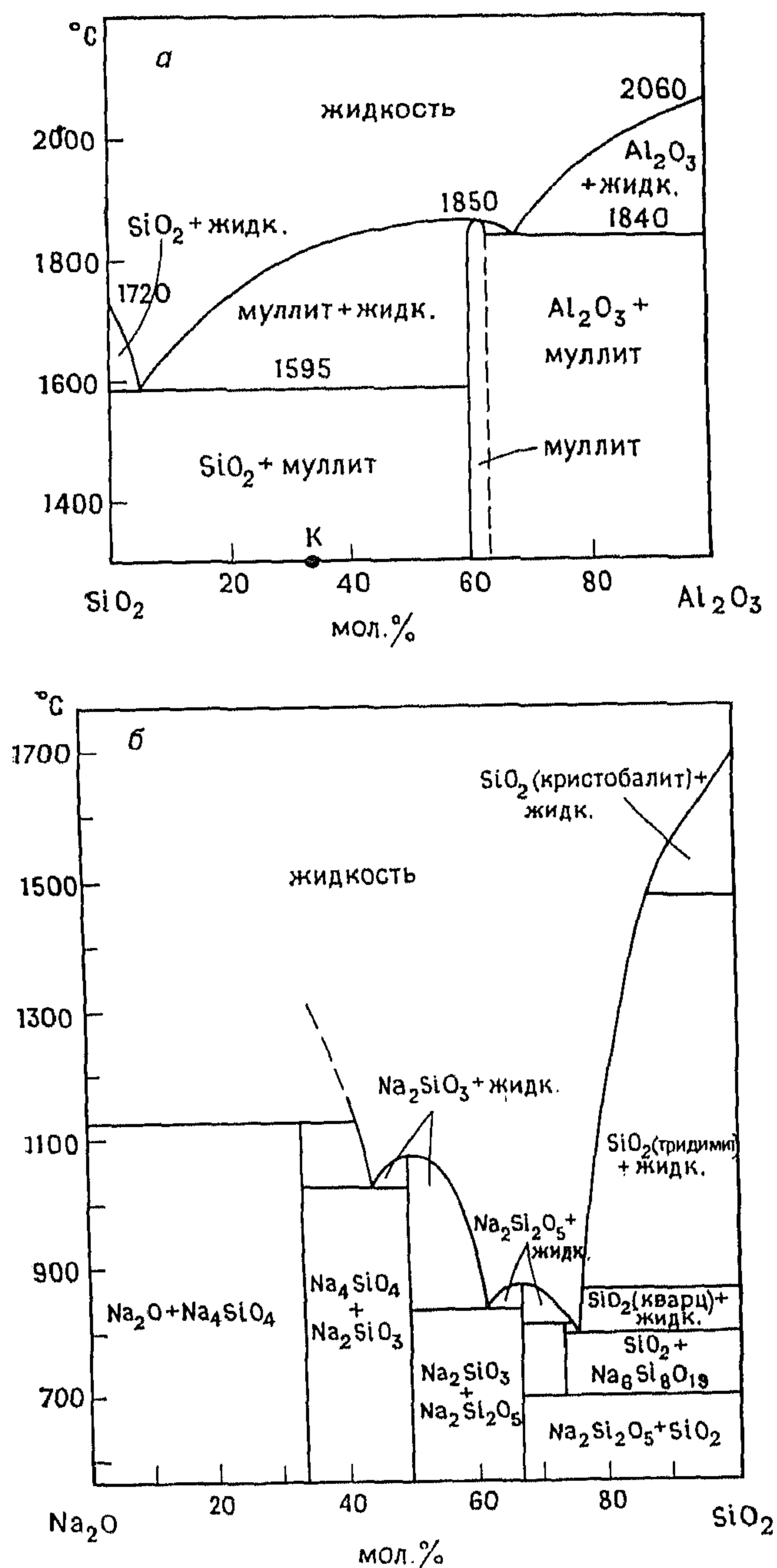
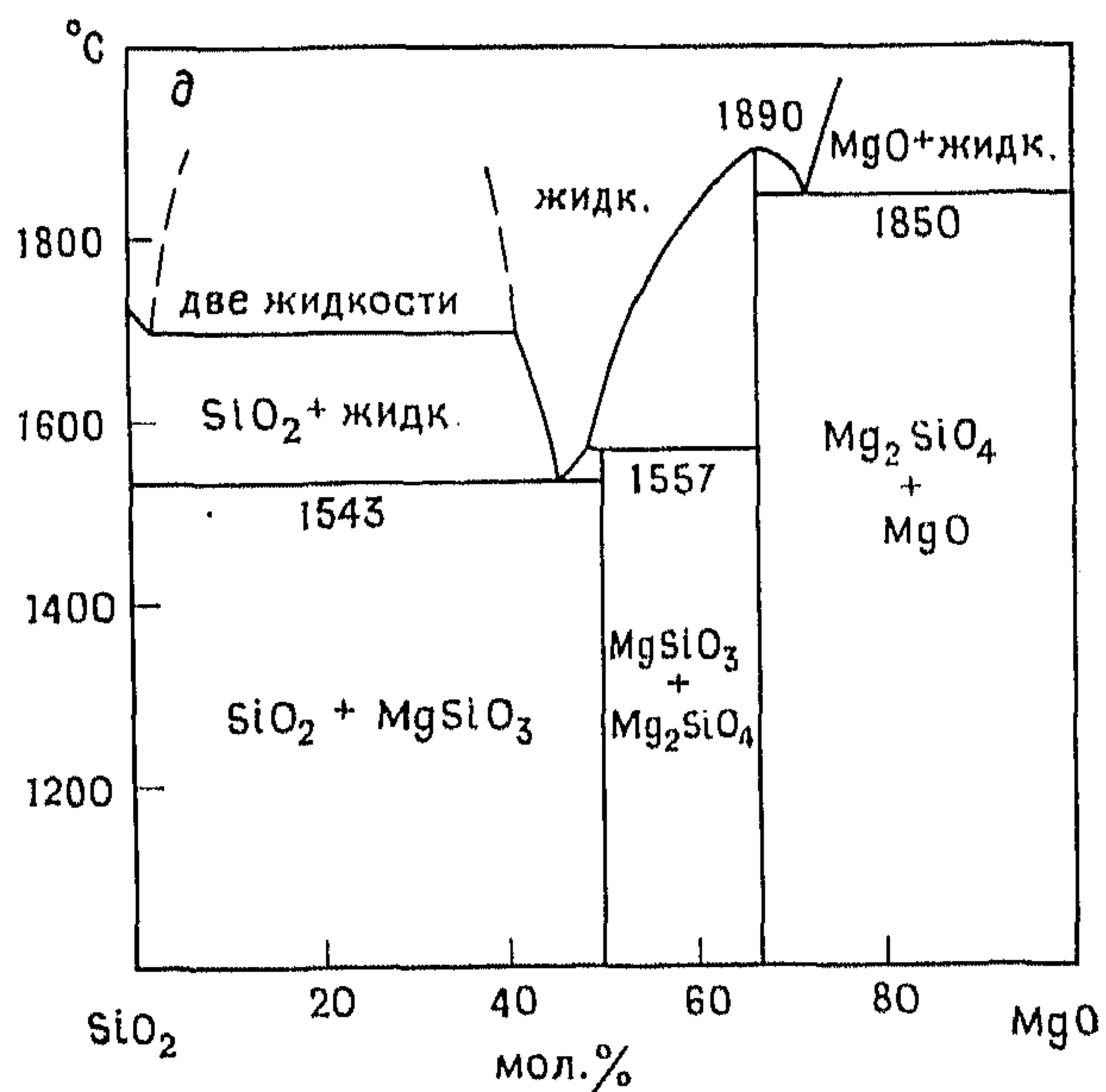
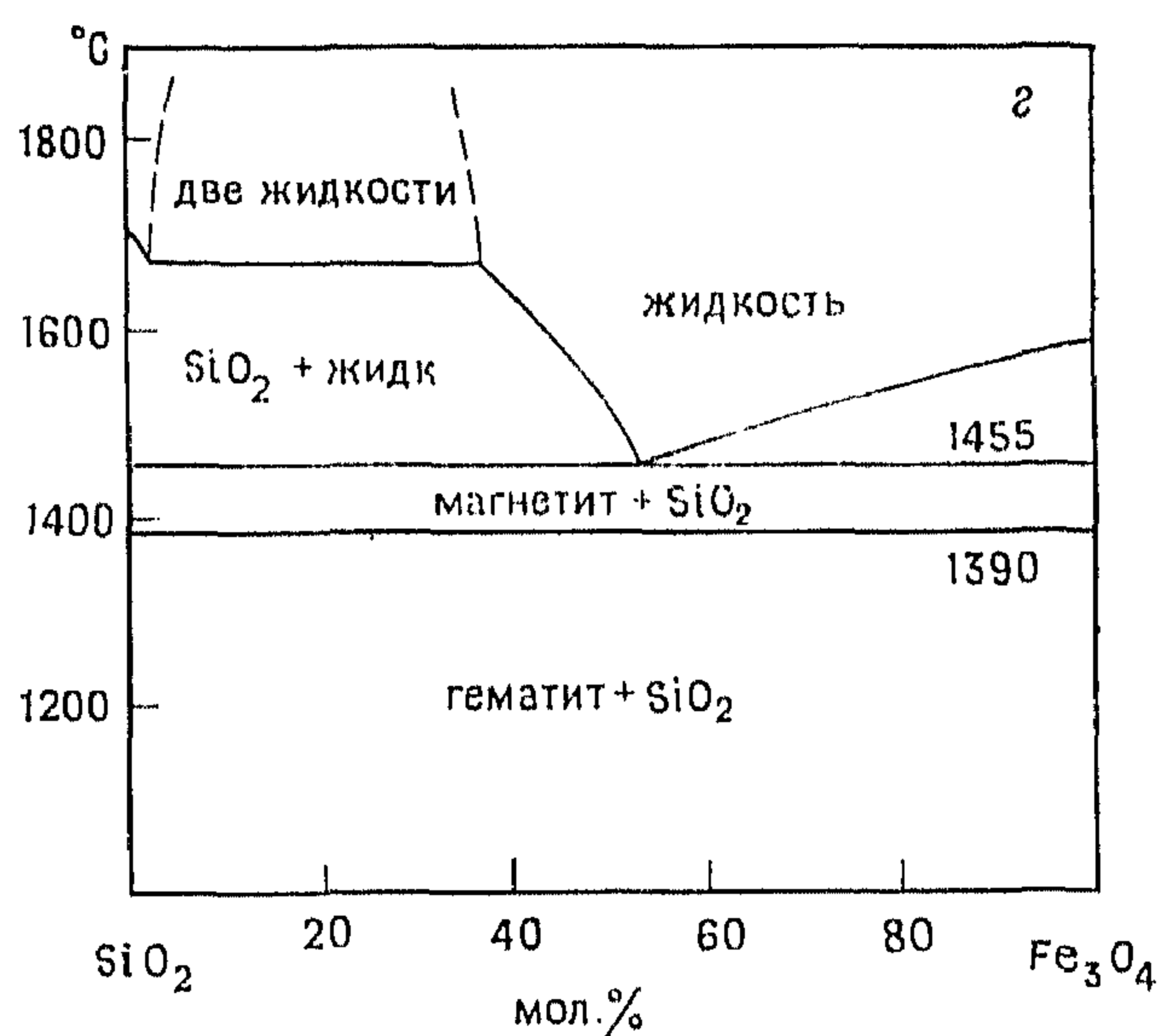
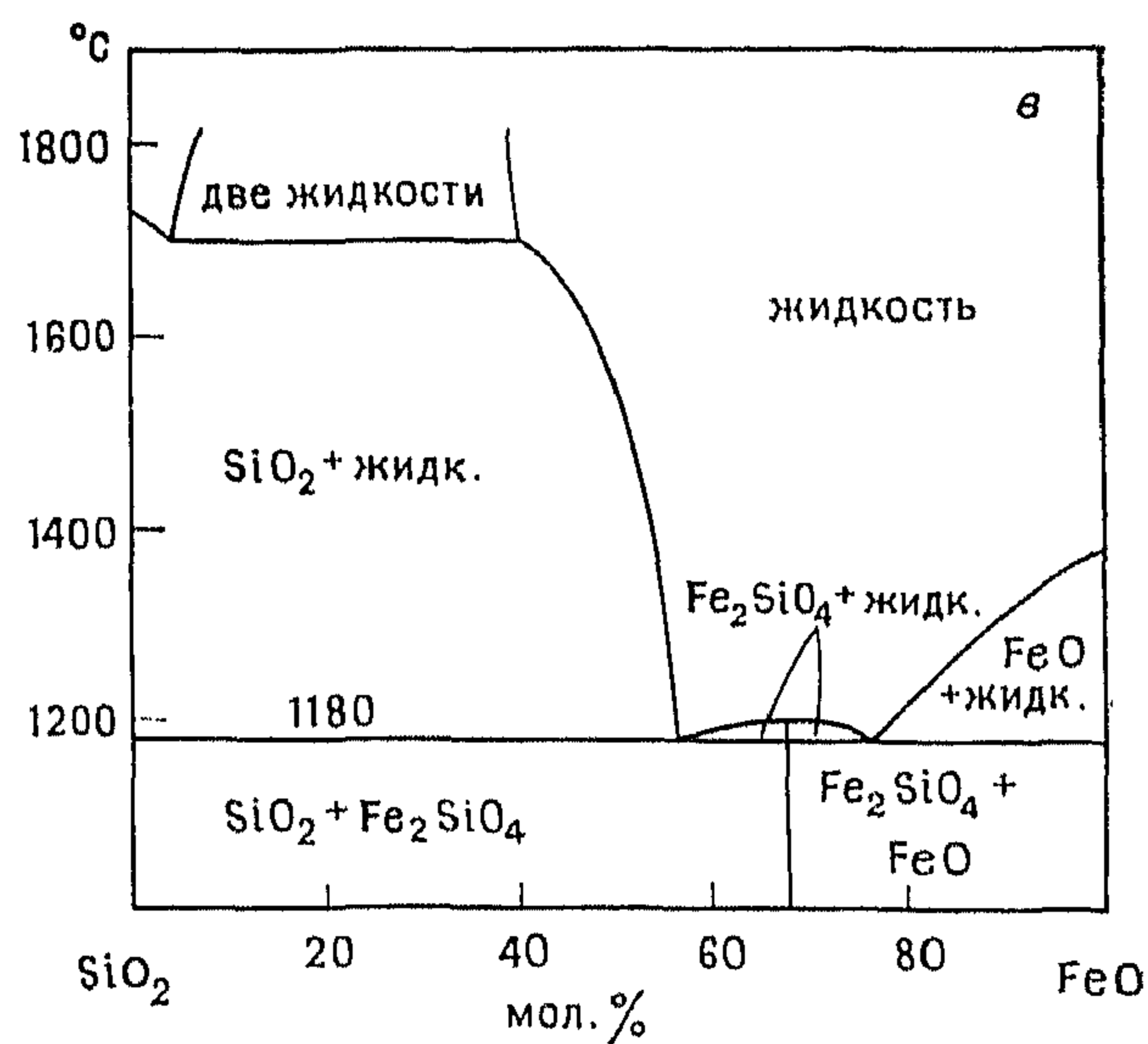


Рис. 20.3. Диаграммы состояния систем Al_2O_3 - SiO_2 (а), Na_2O - SiO_2 (б), FeO - SiO_2 (в), Fe_3O_4 - SiO_2 (г) и MgO - SiO_2 (д). [Phase Diagrams for Ceramists, American Ceramic Society, 1964, 1969, 1975 гг.].



скую решетку типа NaCl:

Оксид	MgO	CaO	SrO	BaO
$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	2800	2580	2430	1923

Наибольшее значение r_e и, следовательно, наименьшее значение U в этом ряду имеет BaO. Это коррелирует с тем, что температура плавления BaO самая низкая.

Аналогичные рассуждения применимы к огнеупорным веществам с ковалентным характером связи. Прочные химические связи в этих веществах — причина образования ими каркасной структуры. Соединения одновалентных элементов, например галогенов, по-видимому, не могут быть использованы в качестве огнеупорных материалов либо из-за их летучести, либо из-за низких температур плавления. Например, в AlCl_3 ($t_{пл} 190^\circ\text{C}$) каждый атом хлора связан с шестью атомами алюминия и каждая из связей Al—Cl слабая. Поэтому AlCl_3 и подобные ему вещества имеют низкие температуры плавления. Ковалентные соединения, пригодные для использования в качестве огнеупоров, должны отличаться прочными химическими связями. Они, как правило, содержат многовалентные элементы с примерно одинаковой электроотрицательностью и небольшими координационными числами (обычно КЧ 4). Эти соединения имеют каркасную структуру. Ниже приведены примеры возможных огнеупорных материалов и их температуры плавления:

	SiC	Si_2N_4	BN	B_4C	NbB_2
$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	2700	~1900	~3000	~2350	~2900
	HfN	HfC	TaN	TaC	ZrC
$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	3305	3890	3360	3880	3540

(В перечень включен и HfC — одно из наиболее тугоплавких веществ, известных в настоящее время.)

Выше шла речь в основном о материалах, которые в принципе можно использовать в качестве огнеупоров. Широкое промышленное применение в настоящее время имеют главным образом кремнеземистые, хромомagneзитовые, шамотовые и высокоглиноземистые огнеупорные материалы. Другие тугоплавкие вещества, такие, как SiC и Si_3N_4 , имеют более специфические области применения.

Основным сырьем для производства динасового кирпича является кварцит, в который для облегчения спекания добавляют 2—3% CaO. При этом из сырья необходимо удалить такие примеси, как оксиды щелочных металлов, так как они обладают высокой флюсующей активностью (рис. 20.3, б). Одна из проблем, возникающих при эксплуатации динасовых кирпичей, — их частичное разрушение из-за изменения объема, которым сопровождается полиморфное превращение кварца ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) при 573°C . Это разрушение про-

является в виде растрескивания. Выше 573°C кирпичи вполне устойчивы и механически прочны вплоть до температур плавления ($\sim 1700^{\circ}\text{C}$). Из-за высокой вязкости расплавленного оксида кремния за время эксплуатации в кирпичах может накапливаться значительное количество жидкой фазы.

После обжига многие виды глин становятся жаростойкими. Чистый каолин (известный также как фарфоровая глина) имеет примерный состав $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Его свойства при высоких температурах можно объяснить с помощью диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ (рис. 20.3, а). После потери воды и последующей рекристаллизации материала каолин превращается в смесь муллита и кремнезема состава, примерно отвечающего точке К. Плавление этой смеси начинается при температуре $\sim 1595^{\circ}\text{C}$, заканчивается при $\sim 1800^{\circ}\text{C}$. В монтмориллонитовых же глинах, таких, как бентонит, где отношение оксида кремния к оксиду алюминия гораздо выше ($\sim 4:1$), содержится значительное количество других катионов, в том числе и катионы щелочных металлов. Комбинация этих двух факторов приводит к понижению температуры плавления материала до $\sim 1300^{\circ}\text{C}$ и, следовательно, к понижению жаростойкости бентонита.

Высокоглиноземистые огнеупорные материалы обычно содержат >85 масс. % Al_2O_3 ; SiO_2 присутствует в них в виде главной примеси. Эти материалы изготавливают из диаспора или боксита. Согласно диаграмме состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ (рис. 20.3, а), в равновесных условиях ниже температуры солидуса ($<1840^{\circ}\text{C}$) в них сосуществуют две фазы: корунд Al_2O_3 и муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Выше 1840°C происходит частичное плавление смеси фаз с образованием Al_2O_3 и жидкости. Известны две различные технологии изготовления высокоглиноземистых огнеупорных кирпичей. Переплавленный оксид алюминия получают путем плавления в электрических печах при $\sim 2000^{\circ}\text{C}$. Футеровкой печей служит сама загружаемая шихта. Спеченные глиноземистые кирпичи изготавливают путем обжига при $1700\text{—}1800^{\circ}\text{C}$. При таких пониженных температурах проводят спекание оксида алюминия, содержащего значительное количество примесей, причем спекание происходит с участием жидкой фазы. Получающийся продукт отличается низкой пористостью и устойчивостью к истиранию. Спекание высокочистого оксида алюминия, содержащего $\geq 99,8\%$ Al_2O_3 , протекает по твердофазному механизму. При этом в Al_2O_3 обычно вводят $\sim 0,2\%$ MgO . Хотя действие этой добавки не вполне понятно, получающийся в результате продукт характеризуется нулевой пористостью и оптической прозрачностью. Способы получения жаростойких высокоглиноземистых бетонов описаны в гл. 19.

Магнезиальные и хромомagneзитовые огнеупорные материалы широко используются в качестве футеровки металлургических печей. Это объясняется их устойчивостью к действию расплавленных шлаков. MgO плавится при 2800°C , его можно получить из брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$, магнезита MgCO_3 или доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Сырье обжигают (т. е. нагревают) при $500\text{—}1000^{\circ}\text{C}$. В ходе термического разложения выделяются CO_2 и H_2O и образуется высокодисперсный порошок «активного» MgO . «Активный» MgO характеризуется большой удельной поверхностью и гигроскопичностью. Образующийся при взаимодействии MgO с водой $\text{Mg}(\text{OH})_2$ имеет более низкую плотность, чем оксид магния. Если гидратация MgO идет в процессе его эксплуатации, то увеличение объема изделия ведет к разрушению последнего. Такое разрушение можно предотвратить путем предварительного прокаливания MgO , т. е. путем нагревания MgO до достаточно высоких температур с целью увеличения средних размеров зерен и получения хорошо спеченного материала с низкой пористостью. Температуру предварительной прокалики варьируют от 1400 до 1700°C в зависимости от содержания примесей в MgO .

Для получения плотной прозрачной магнезиальной керамики и для улучшения спекания к ней добавляют LiF . В процессе спекания LiF улетучивается, а оставшийся чистый оксид магния вполне пригоден для использования при высоких температурах. Промышленные магнезиальные огне-

упорные материалы содержат в виде примесей CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и SiO_2 , поэтому в ходе прокалики происходит частичное плавление огнеупоров. Заметное облегчение спекания MgO (которое проводят при умеренных температурах), видимо, связано с появлением жидкой фазы, а также с образованием твердых растворов на основе периклаза (MgO), в которых часть атомов магния замещается атомами алюминия и железа.

Использование в качестве исходного сырья доломита приводит к некоторым неприятным последствиям. Дело в том, что после обжига доломита образуется весьма гигроскопичная смесь оксидов с высоким содержанием оксида кальция. Прокаливание образовавшегося материала лишь незначительно снижает его склонность к гидратации. Для борьбы с этим явлением используют два метода: во-первых, обожженный продукт можно покрывать специальной смолой, надежно изолирующей поверхность материала, во-вторых, в керамику вводят добавки, которые при нагревании связывают свободный оксид кальция. В качестве такой добавки можно использовать серпентин $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который взаимодействует с CaO с образованием Ca_3SiO_5 (и форстерита Mg_2SiO_4).

Хромомагнезитовые огнеупорные материалы применяют для футеровки доменных печей. Оксид хрома Cr_2O_3 является жаростойким соединением с температурой плавления 2275°C . В природе в состав хромовых руд обычно входит ряд других оксидов. Как правило, хром присутствует в виде шпинелей AB_2O_4 , где А — магний и железо(II), а В — алюминий, железо(III), а также хром. Второй сопутствующей фазой в хромовых рудах является фаза, близкая по составу серпентину. При нагревании хромовых руд до $\sim 1400^\circ\text{C}$ серпентин теряет воду, а все железо(II) окисляется до Fe_2O_3 . Последний может взаимодействовать с MgO из серпентина с образованием дополнительного количества шпинельной фазы. При этом серпентин обедняется оксидом магния и возникает менее жаропрочная богатая SiO_2 жидкая фаза. Поэтому добавление MgO к хромомагнезитовым огнеупорам прежде всего необходимо для удаления этой богатой SiO_2 жидкой фазы путем ее взаимодействия с MgO , в результате образуется более жаропрочная фаза — форстерит Mg_2SiO_4 (рис. 20.3, б).

Кроме перечисленных выше областей применения огнеупорных материалов, некоторые из них, имеющие строго контролируемое содержание примесей, находят применение в особых отраслях техники. Так, упоминавшийся ранее спеченный оксид алюминия используют, например, при изготовлении свечей зажигания, гнезд клапанов, обжимных устройств для волочения проволоки и т. п. Муллит, получаемый по реакции Al_2O_3 (боксит или байерит) с SiO_2 (кварц или фарфоровая глина), используют для производства тиглей, трубок пирометров и т. п. Форстерит, плавящийся при 1890°C , применяют в качестве формовочного песка при разливке стали. Форстерит встречается в виде минерала, в котором магний частично замещен на железо(II). Он может быть получен путем прокаливания MgO с тальком $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или более часто с серпентином $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Изделия из стеатита получают из смеси талька и глины. Их используют в качестве электроизоляционных материалов. Количество глины, необходимое для получения стеатита, невелико, и основным продуктом прокалики является клиноенстатит — одна из полиморфных модификаций MgSiO_3 . Другой ценный электрокерамический материал — кордиерит $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, имеющий очень низкий коэффициент термического расширения и, следовательно, проявляющий устойчивость к резким изменениям температуры. Его можно также получить из смеси талька с глиной путем введения небольших добавок Al_2O_3 или силлиманита Al_2SiO_5 .

Диоксид циркония ZrO_2 — весьма перспективный огнеупорный материал, температура плавления которого составляет $\sim 2700^\circ\text{C}$. Однако при нагревании он часто растрескивается из-за изменения объема, которое сопровождается переходом моноклинной модификации ZrO_2 в тетрагональную. Моноклинный ZrO_2 имеет плотность $5,56 \text{ г/см}^3$, а более высокотемпературная тетрагональ-

ная фаза — $6,10 \text{ г/см}^3$. Поэтому при нагревании происходит сжатие материала на 9% его объема. Фазовый переход и, следовательно, растрескивание можно предотвратить путем добавления 10—20% CaO , MgO или Y_2O_3 . Эти добавки стабилизируют кубическую высокотемпературную модификацию ZrO_2 (устойчивую в отсутствие добавок лишь при температурах выше 2400°C). Образующиеся твердые растворы стабильны при гораздо более низких температурах, чем чистый ZrO_2 . Формулу твердого раствора на основе оксидов циркония и кальция можно записать в виде $\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$. Такая запись предполагает, что замещение Zr^{4+} на Ca^{2+} идет с образованием кислородных вакансий (гл. 10). При циклическом нагревании — охлаждении стабилизированный диоксид циркония обратимо расширяется и сжимается. Фазовых переходов, разрушающих керамику, при этом не происходит. Такой диоксид циркония широко применяется в качестве твердого электролита в высокотемпературных электрохимических источниках тока и в кислородселективных электродах; применение стабилизированного диоксида циркония в качестве твердого электролита связано с высокой подвижностью в нем кислородных вакансий (гл. 13).

Циркон ZrSiO_4 имеет низкий коэффициент термического расширения, поэтому он выдерживает резкие колебания температуры. Этот материал используют для футеровки стекловаренных печей и в качестве формовочного песка. β -Глинозем — полналюминат натрия состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot (7 \div 9)\text{Al}_2\text{O}_3$ — образуется при взаимодействии Al_2O_3 , входящего в состав футеровки стекловаренных печей, с Na_2O , содержащимся в расплавленном стекле. В настоящее время β -глинозем вызывает повышенный интерес в связи с высокой подвижностью в нем ионов Na^+ . β -Глинозем используется в качестве твердого электролита в твердофазных электрохимических источниках тока нового типа (гл. 13).

Многие неоксидные материалы имеют весьма высокие температуры плавления. Тем не менее их использование в качестве огнеупоров ограничено возможным окислением и высокими финансовыми затратами на производство. Один из наиболее перспективных в этом отношении материал — нитрид кремния Si_3N_4 , который можно использовать до температур $\sim 1400^\circ\text{C}$. При высоких температурах он сохраняет высокую прочность, что позволяет изготавливать из него лопасти турбин и подшипники, работающие при высоких температурах. Карбид кремния SiC — широко распространенный материал, устойчивый на воздухе до $\sim 1700^\circ\text{C}$ (благодаря образованию защитной поверхностной пленки SiO_2). Его используют в качестве абразивных материалов (карборунд), нагревательных элементов электрических печей, при изготовлении массивных огнеупорных конструкций. Карборундовые огнеупорные материалы отличаются низкой пористостью, высокой теплопроводностью, они прекрасно выдерживают резкие колебания температуры. Отличный огнеупорный материал — синтетический графит, который весьма устойчив к действию шлаков и расплавленных металлов, за исключением металлов группы железа. Он обладает высокой прочностью, хорошей тепло- и электропроводностью. Эти свойства позволяют использовать синтетический графит в качестве электродов промышленных печей. Дисульфид молибдена MoSi_2 используют для изготовления нагревательных элементов электрических печей, в которых создаются температуры до 1600°C . Устойчивость этого материала к окислению связана с образованием на воздухе защитной поверхностной пленки SiO_2 .

20.8. Последние достижения. Силаны — нитридные огнеупорные материалы

Нитрид кремния Si_3N_4 — инертный материал, который устойчив при более высоких температурах, чем многие металлические сплавы. Поэтому в последние годы он находит широкое приме-

нение как весьма эффективный высокотемпературный конструкционный материал для изготовления керамических лопаток газовых турбин. Одной из трудностей производства изделий из нитрида кремния как соединения с ковалентным характером химической связи является получение плотнospеченной керамики. В начале 70-х годов в США при изучении процессов спекания Si_3N_4 открыт совершенно новый класс химических веществ, который назван *сиалонами*. В состав этих веществ входят четыре элемента Si, Al, O, N (отсюда и название — сиалон), а также ряд других элементов, внедряющихся в кристаллическую решетку сиалонов. Сиалоны — оксонитридные фазы, структура которых построена из тетраэдров (Si, Al) (O, N)₄, сочлененных в трехмерный каркас. Некоторые сиалоновые фазы характеризуются прекрасными механическими свойствами и устойчивостью в условиях действия химических агрессивных сред при высоких температурах. Спекание сиалонов осуществляется более просто, чем спекание нитрида кремния. Несомненно, в ближайшее время эти материалы могут найти широкое применение.

Сиалоны представляют интерес и для кристаллохимиков. Многие из этих фаз изоструктурны известным силикатам, например:

1) YSiO_2N изоструктурен волластониту CaSiO_3 . Его кристаллическая решетка состоит из бесконечных цепей $(\text{SiO}_2\text{N})^{3-}$, аналогичных метасиликатным цепям $(\text{SiO}_3)^{2-}$;

2) $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$ или $\text{Y}_2\text{Si}[\text{Si}_2\text{O}_3\text{N}_4]$ изоструктурен акерманиту $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$;

3) $\text{Y}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ изоструктурен апатиту $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$;

4) $\text{Li}_2\text{SiAlO}_3\text{N}$ — кристобалитоподобная фаза, в которой ионы Li^+ занимают междоузлия в каркасе кристобалитоподобной структуры.

Совсем недавно было найдено, что некоторые композиции в системе $\text{MgO}—\text{Si}_3\text{N}_4$ могут быть получены в стеклообразном состоянии. Поскольку добавление небольших количеств нитрида в оксидные стекла ведет к повышению температуры стеклования T_g , новые стеклообразные материалы, содержащие большое количество нитрида кремния, могут также иметь весьма интересные свойства, например могут быть устойчивыми при высоких температурах.

Упражнения

20.1. Какими свойствами должны обладать огнеупорные материалы, используемые в качестве футеровки доменных и мартеновских печей? Объясните, почему динасовый кирпич пригоден в этих целях, несмотря на сильно восстановительную атмосферу в печах.

20.2. В чем заключается значение диаграмм состояния для практического использования огнеупорных материалов?

20.3. Объясните, почему динасовый кирпич не используют для футеровки печей, в которых варят оконное стекло.

20.4. Объясните, почему ценные огнеупорные материалы можно получить при обжиге фарфоровой глины (каолина) и нельзя — при обжиге монтмориллонитовой глины.

Литература

1. *Alper A. M.* (ed.), High Temperature Oxides, vol. 1—4, Academic Press, New York, 1971.
2. *Bell J.*, The ceramic age dawns, *New Scientist*, 1983, Jan, 26, 10 (1984).
3. *Chandler M.*, Ceramics in the Modern World, Aldus, 1967.
4. *Ford W. E.*, The Effect of Heat on Ceramics, MacLaren and Sons, 1967.
5. *Jack K. H.*, Nitrogen ceramics, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **19**, 376 (1973).
6. *Jack K. H.*, Sialons and related nitrogen ceramics, *J. Materials Science*, **11**, 1135 (1976).
7. *Кингери У. Д.* Введение в керамику. — М.: Стройиздат, 1967.
8. *McColm I. J.*, Ceramic Science for Materials Technologists, Chapman and Hall, 1983.
9. *Pampuch R.*, Ceramic Materials, Elsevier, 1976.
10. *Ryshkevitch E.*, Oxide Ceramics, Academic Press, 1960.
11. *Searle A. B.*, Refractory Materials, Griffin and Co, 1940.
12. *Sosman R. B.*, The Phases of Silica, Rutgers University Press, 1965.
13. *White J.*, New perspective and aspirations of ceramic science and technology *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 1983, 108 (1983).

Дополнительная литература. Бакунов В. С., Балкевич В. Л., Власов А. С. и др. Керамика из высокоогнеупорных оксидов./Под ред. Д. Н. Полубояринова и Р. Я. Попильского — М.: Металлургия, 1977; Бобкова Н. М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений. — Минск: Высшая школа, 1984; Будников П. П. Химия и технология оксидных и силикатных материалов. — Киев: Наукова думка, 1970; Гегузин Я. Е. Физика спекания. — М.: Наука, 1967; Гордеев С. Я. Физико-химические основы керамической технологии. — Иваново: Изд-во ИХТИ, 1979; Рутман Д. С., Торопов Ю. С., Плинер С. Ю. и др. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония. — М.: Металлургия, 1985; Стрелков К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. — М.: Металлургия, 1985.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Эта книга была бы незавершенной без рассмотрения, хотя бы вкратце, органических материалов. Обычно тот факт, что многие органические вещества при комнатной температуре находятся в твердом состоянии не рассматривается как существенный для их химии. Однако из этого правила есть и исключения, и ниже рассмотрены два специфических проявления именно твердого состояния органических соединений. Во-первых, некоторые органические реакции в твердом состоянии приводят к образованию совсем иных продуктов, чем реакции тех же веществ, осуществляемые по традиции в растворах. Это обстоятельство открывает новые направления в синтетической химии и производстве новых материалов. Во-вторых, специфика твердофазных органических соединений состоит в том, что среди них обнаружены вещества с интересными физическими свойствами, в частности «органические металлы», такие, как полиацетилен.

21.1. Топохимический контроль органических реакций в твердом состоянии

В традиционной органической химии реакционная способность веществ и состав продуктов их взаимодействия определяются структурой молекул реагентов. Однако для некоторых реакций в твердом состоянии важен также топахимический контроль, т. е. влияние кристаллической структуры исходных веществ и в особенности способа упаковки отдельных молекул в кристаллическую решетку. В большинстве кристаллов упаковка молекул характеризуется регулярностью и высокой степенью порядка, допускающего лишь строго ограниченный набор ориентаций молекул. Подвижность последних также сильно ограничена. В итоге соседние молекулы могут взаимодействовать друг с другом лишь при выполнении некоторых вполне

определенных требований. В первую очередь соседние молекулы должны обладать соответствующими реакционными центрами, благоприятно ориентированными и достаточно близко расположенными друг к другу. Например, для того чтобы была возможной реакция полимеризации, необходимо, чтобы пространственно сблизились олефиновые группы $>C=C<$ соседних молекул. Установлено, что для прохождения полимеризации в твердом состоянии двойные связи должны быть примерно параллельны друг другу и расстояние между ними не должно превышать 4 Å. Взаимодействие двух олефиновых групп приводит к образованию циклобутанового фрагмента молекулярной структуры (рис. 21.1, а).

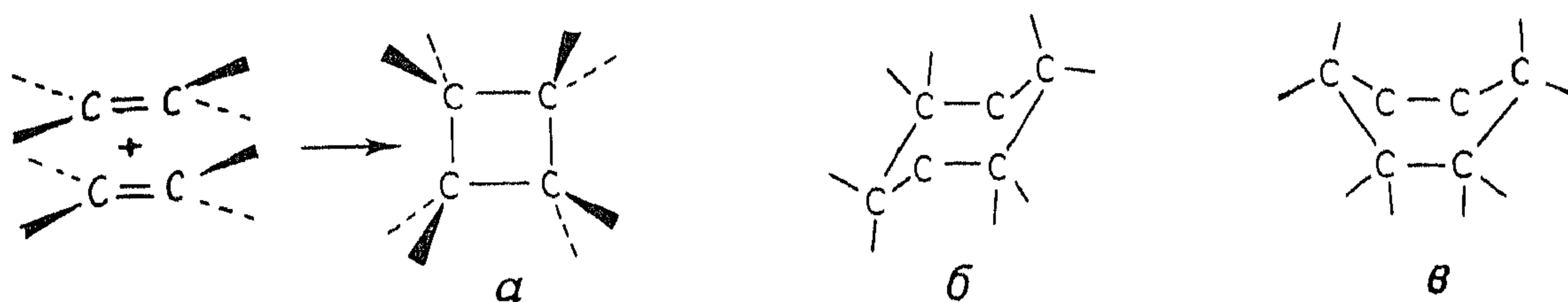


Рис. 21.1. Димеризация с образованием циклобутанового кольца (а) и молекула циклогексана в конформации кресла (б) и ванны (в).

Органические реакции в твердом состоянии, как правило, начинаются не спонтанно, а лишь при иницирующем воздействии УФ-излучения. Продукты топахимически контролируемых реакций в твердом состоянии часто значительно отличаются от продуктов реакций в растворах, что открывает возможности синтеза новых полимеров, оптически чистых соединений и т. д. Ряд пионерских работ в этой области был выполнен в 60-х годах Шмидтом с сотр. [6].

Роль стереохимического фактора в органических реакциях чрезвычайно важна и хорошо знакома химикам-органикам. Рассмотрим здесь влияние только тех дополнительных стерических факторов, которые возникают вследствие различных способов расположения молекул в кристаллических структурах. При этом можно выделить 1) внутримолекулярные эффекты, которые включают перегруппировки, образование циклических молекул, реакции отщепления и другие процессы, проходящие в пределах одной молекулы, и 2) межмолекулярные эффекты, проявляющиеся при взаимодействии молекул, занимающих соседние положения в молекулярном кристалле. Среди рассмотренных ниже примеров преобладают межмолекулярные эффекты, отличающиеся особым многообразием.

21.1.1. Внутримолекулярные реакции. Конформационные эффекты

Молекулы большинства органических соединений, находящихся в жидком и газообразном состояниях, обладают гибкостью и могут менять свою форму. Пример такого поведения демонстрирует циклогексан, который может существовать в двух формах — кресла и ванны (рис. 21.1, б и в). Молекулы переходят из одной формы в другую достаточно легко, так как при этом не происходит разрыва связей; такие эффекты носят название конформационных. В отличие от жидкостей и газов в твердом состоянии подобная гибкость и перестройка молекул практически исключаются. В результате какая-то из конформаций молекулы оказывается «замороженной» и все последующие реакции ограничиваются возможностями именно этой конфор-

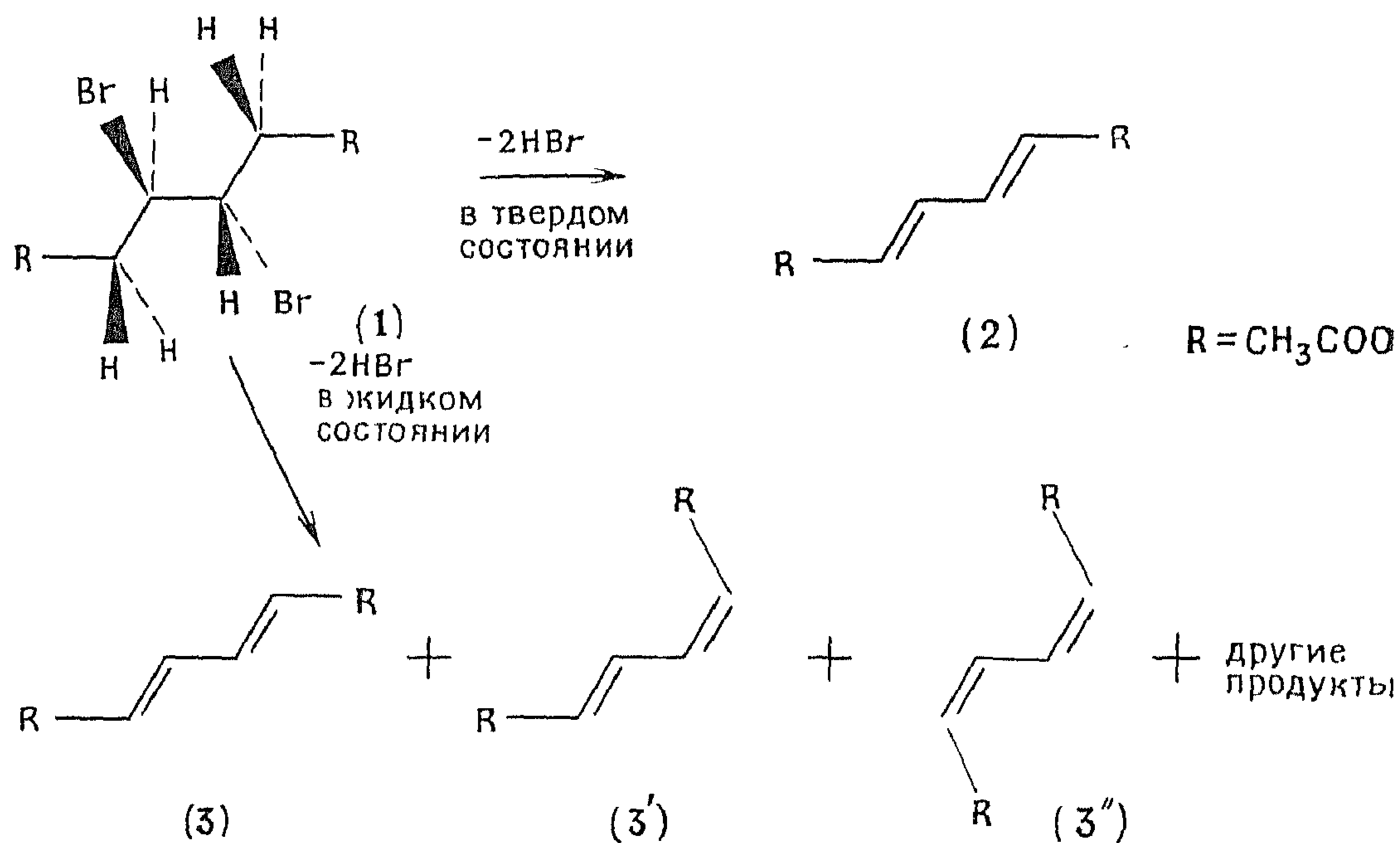


Рис. 21.2. Реакции элиминирования диметилового эфира мезо-β,β'-дибромoadипиновой кислоты.

мации. Пример, поясняющий различие реакций в твердом и жидком состояниях, приведен на рис. 21.2. Молекулы диметилового эфира мезо-β,β'-дибромoadипиновой кислоты в кристаллическом состоянии принимают конформацию (1). При обработке кристаллов этого соединения газообразным аммиаком каждая такая молекула отщепляет две молекулы HBr и превращается в молекулу диметилового эфира транс, транс-муконовой кислоты (2), также находящегося в твердом состоянии. Важно подчеркнуть, что молекулы и исходного вещества, и продукта

реакции обладают центром симметрии. В растворах молекулы 1 образуют набор разнообразных конформаций, дающих при отщеплении HBr различные стереоизомеры (3, 3', 3'' и др.).

21.1.2. Межмолекулярные реакции. Эффекты молекулярной упаковки

В жидкостях молекулы непрерывно совершают вращательные и поступательные движения, в результате чего взаимодействующие молекулы (одинаковые или разные) сталкиваются друг с другом, находясь в самых различных ориентациях. В твердых телах молекулы, напротив, занимают фиксированные друг относительно друга положения при очень небольшом наборе возможных ориентаций, что накладывает жесткие ограничения на характер и возможности их взаимодействий. Используя это обстоятельство, можно получить стереохимически чистые продукты, а в некоторых случаях благодаря более близкому расположению молекул в твердом теле осуществить такие реакции, которые в жидком и газообразном состояниях вообще не проходят.

21.1.3. Фотодимеризация о-этоксиг-транс-коричной кислоты

Структура молекулы этого вещества изображена на рис. 21.3 (4). В кристаллическом состоянии могут существовать три полиморфные формы α , β и γ , которые отличаются взаимной ориентацией молекул в решетке. Под действием ультрафиолетового облучения эти три формы ведут себя по-разному.

21.1.3.1. α -Форма. Кристаллы α -формы образованы молекулами, расположенными по принципу «голова к хвосту» и образующими пары с центром симметрии (4'). При УФ-облучении происходит димеризация, приводящая к образованию молекул траксиллиновой кислоты (5), также обладающих центром симметрии. В этом превращении происходит сшивание соседних молекул по двойным связям и образование в молекуле 5 циклобутанового кольца. Очевидно, что эта реакция может происходить только при таком благоприятном взаимном расположении молекул (и двойных связей), какое имеется в α -форме. Относительное смещение реагирующих молекул, необходимое для их слияния в молекулу продукта, чрезвычайно мало.

21.1.3.2. β -Форма. В кристаллах β -формы, молекулы, уложенные «голова к голове» (6) и связанные зеркальной плоскостью, также способны димеризоваться путем присоединения по двум двойным связям. Продуктом димеризации являются молекулы траксиновой кислоты, сохраняющие зеркальную симметрию расположения исходных молекул.

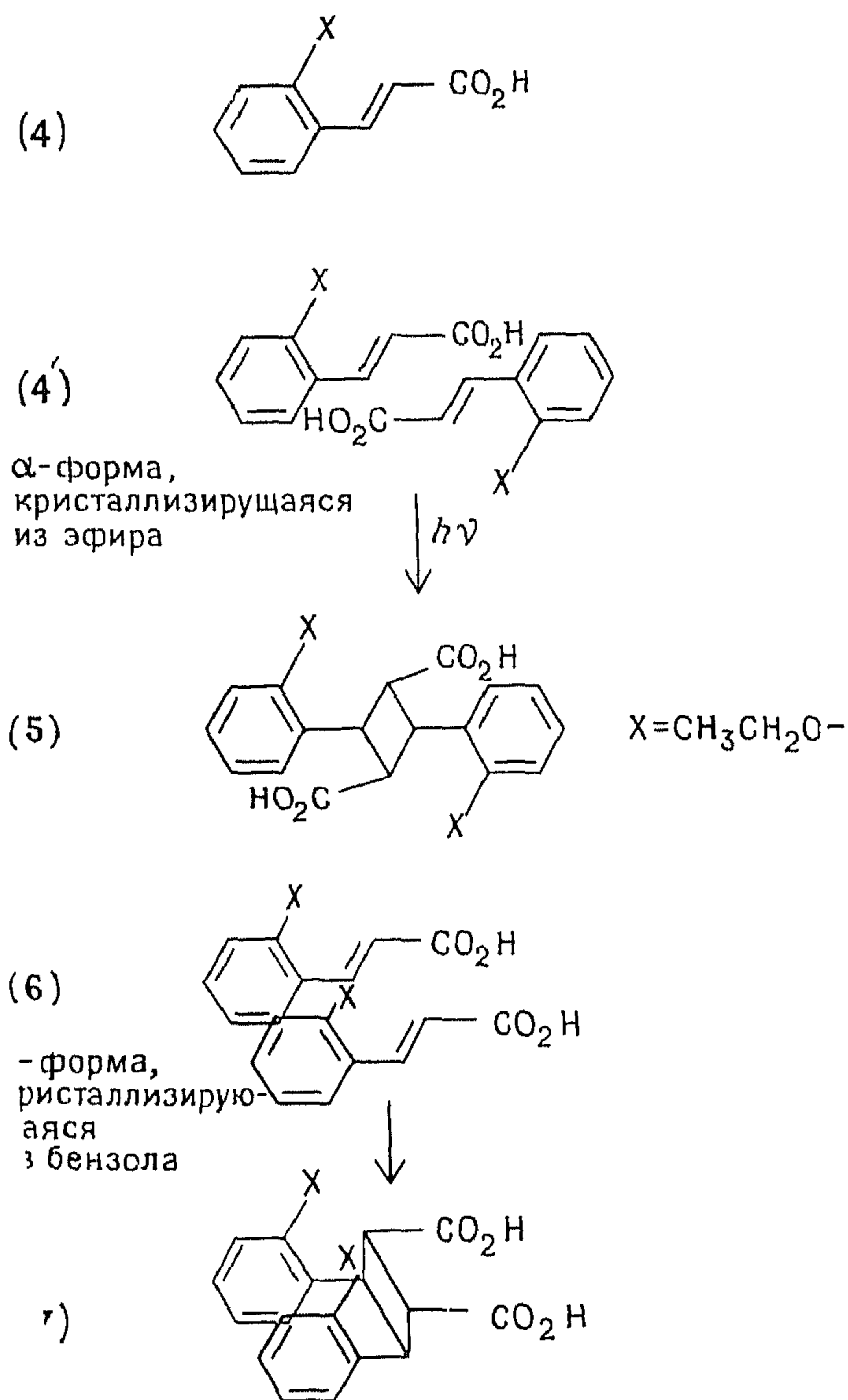


Рис. 21.3. Фотодимеризация α - и β -форм *о*-этоксид-*транс*-коричной кислоты [3].

21.1.3.3. γ -Форма. В кристаллах γ -формы, кристаллизующейся из этанола, соседние молекулы расположены так, что их двойные связи оказываются удаленными друг от друга. В результате реакция фотодимеризации в γ -форме не происходит. В растворах этот процесс также не идет, но наблюдается *цис-транс*-изомеризация.

В результате изучения большого числа реакций димеризации и полимеризации, подобных описанным выше, установлено, что определяющую роль в этих процессах играет относительное расположение двойных связей в соседних молекулах. Расстояние ≤ 4 Å благоприятствует протеканию реакции, а при больших

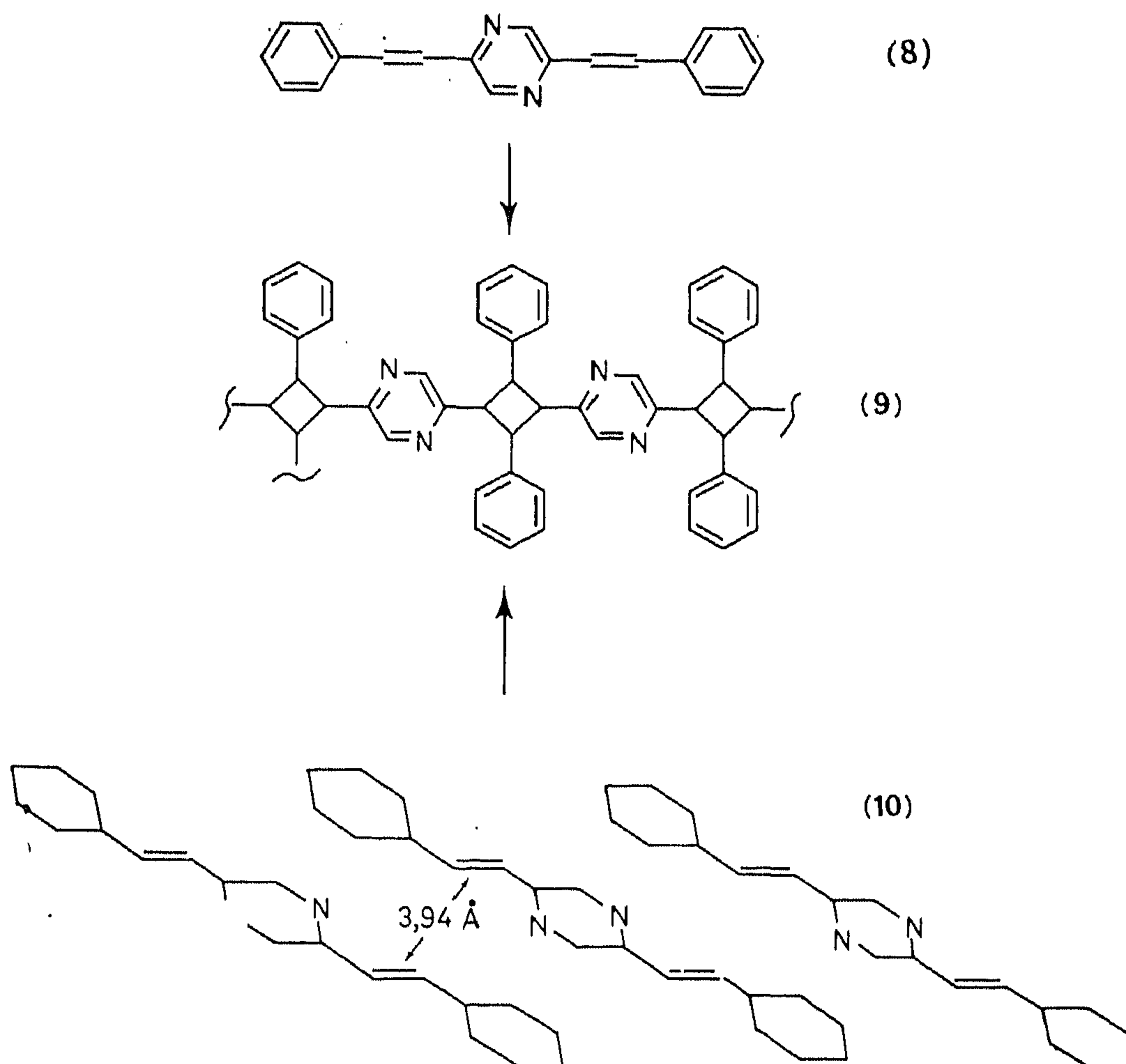


Рис. 21.4. Фотополимеризация 2,5-дистирилпиразина [8].

расстояниях ($\sim 5 \text{ \AA}$) молекулы оказываются слишком далеко друг от друга, чтобы могло происходить циклоприсоединение. Требование параллельного расположения двойных связей и расстояния между ними, не превышающего $4 \text{ \AA}$, известно как критерий Шмидта, определяющий возможность циклизации по двойным связям.

21.1.4. Фотополимеризация 2,5-дистирилпиразина

В кристаллах 2,5-дистирилпиразина (8), выращенных из раствора, под действием УФ-облучения при -60°C происходит образование высокомолекулярного соединения 9 (рис. 21.4). Этот процесс также относится к числу топохимически контролируемых, так как его протекание в сильнейшей степени зависит от взаимного расположения молекул в образованном ими кристалле. На рис. 21.4 показано, как отдельные молекулы (8) укладываются параллельно в горизонтальный ряд (10); каждая моле-

кула при этом оказывается несколько смещенной относительно соседней. Расстояние между двойными связями соседних молекул составляет всего лишь 3,94 Å, что способствует легкому протеканию фотоциклоприсоединения. Поскольку каждая молекула содержит по две двойные связи, образующийся продукт (9) характеризуется большой длиной цепи и стереорегулярной структурой. Полимеризация молекул (8) происходит также и в растворах, однако, получающиеся при этом полимеры отличаются меньшей длиной цепей и аморфной структурой.

21.1.5. Фотополимеризация диацетиленов

Молекулы углеводородов диацетиленового ряда 11 (рис. 21.5) содержат по две реакционноспособные тройные связи. При образовании кристаллической решетки эти молекулы закономерным образом смещаются относительно друг друга (как это показано на том же рисунке). При выборе подходящего заме-

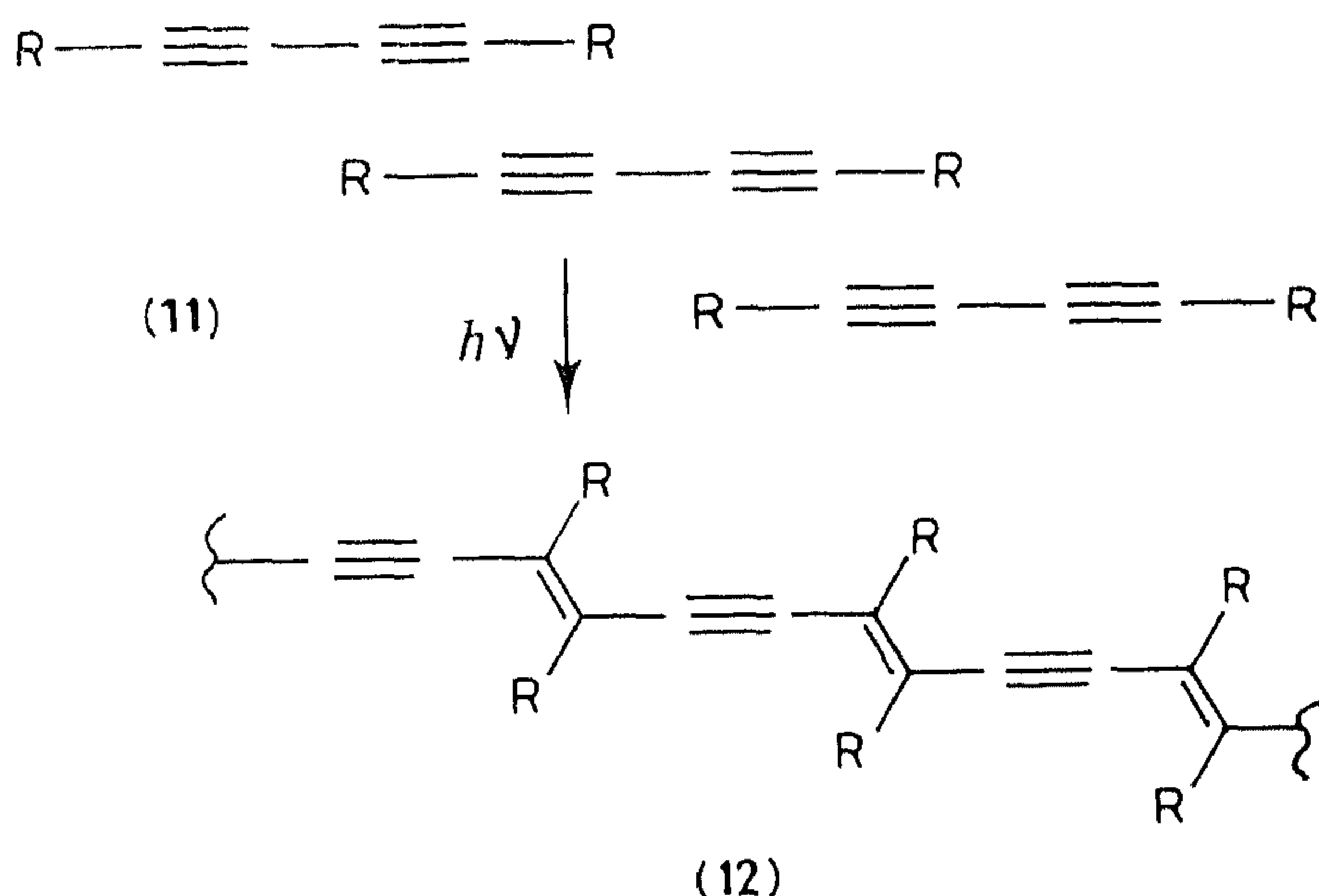


Рис. 21.5. Фотополимеризация замещенных диацетиленов.

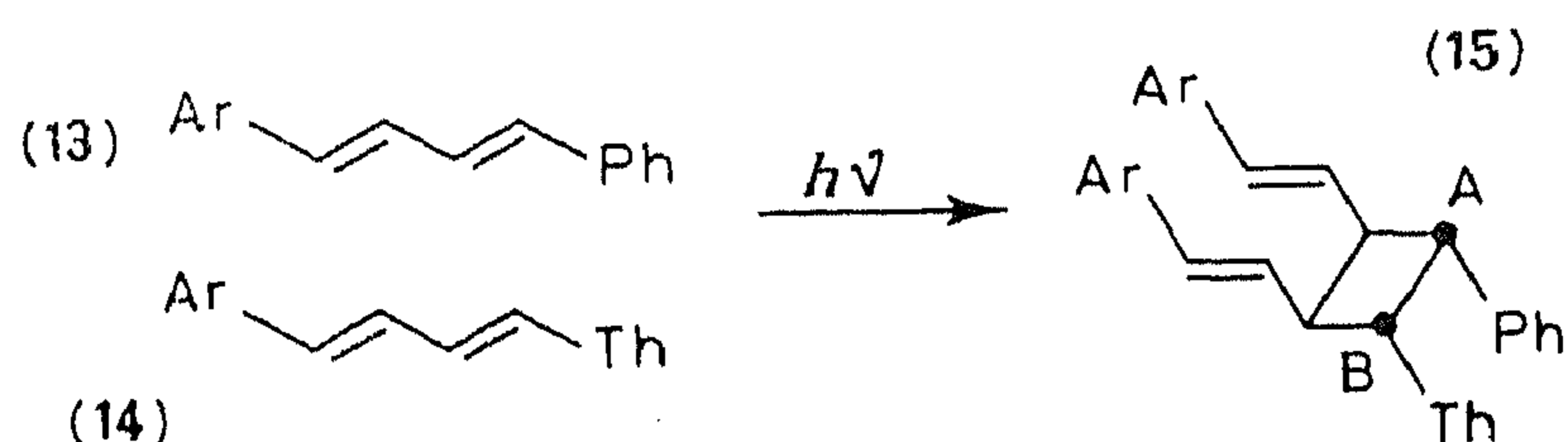
стителя R можно добиться настолько близкого расположения тройных связей, что становится возможной реакция полимеризации. В результате такого процесса, идущего под действием УФ-облучения, получаются полимеры со стереорегулярной структурой.

21.1.6. Асимметрический синтез

В описанных выше примерах молекулы продуктов реакций сохраняли симметрию молекул исходных веществ. Однако при взаимодействии молекул двух разных веществ возможно образование асимметрических соединений, некоторые из которых могут обладать оптической активностью. Получение таких соеди-

нений в твердом состоянии основано на использовании твердых растворов исходных реагентов.

Ранее (гл. 10) были рассмотрены твердые растворы металлов и других неорганических веществ. *Органические твердые растворы* образованы молекулами двух (или большего количества) соединений, неупорядоченно расположенными в узлах кристаллической решетки. На рис. 21.6 приведены примеры соединений (13, 14), которые могут образовывать бинарный твердый раствор — замещенные бутadiены, различающиеся одним из заместителей; эти соединения могут образовывать кристалличе-



$\text{Ar} = 2,6\text{-дихлорофенил } \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$

$\text{Ph} = \text{фенил } \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{Th} = \text{тиенил } \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$

Рис. 21.6. Образование молекул с оптически активными центрами по реакции фотоприсоединения в твердых растворах.

ские твердые растворы с упорядоченной (а не хаотической) упаковкой молекул. В таких твердых растворах под действием облучения и при тщательном контроле других условий между соседними разнородными молекулами (13, 14) проходит реакция присоединения по двойной связи с образованием продукта (15), содержащего два асимметрических атома углерода А и В. Возможности осуществления подобных реакций синтеза асимметрических молекул весьма широки. Такой подход позволяет также получить важную информацию о механизмах образования оптически активных молекул, особенно в тех случаях, когда энантиомерные продукты образуются в неравных количествах. Эта информация становится доступной благодаря тому, что для изучения геометрии молекул реагентов и продукта можно применить рентгеноструктурный анализ.

21.1.7. Димеризация антрацена. Роль дефектов кристаллической решетки

Топохимически контролируемые реакции фотодимеризации проходят в замещенных антраценах. Часто, однако, исследование этих реакций приносит неожиданные результаты. Так, в некоторых соединениях наблюдается фотодимеризация, которую нельзя было ожидать исходя из геометрии упаковки молекул;

в других случаях димеризация дает продукты с симметрией, отличающейся от ожидаемой. Томас, Мореси и Девернь [9], выполнив тонкие и остроумные микроскопические исследования, показали, что эти непредсказуемые эффекты возникают благодаря наличию линейных и планарных дефектов органических кристаллов (дислокаций, дефектов упаковки, антифазных границ).

Пример соединения, димеризующегося неожиданным образом, приведен на рис. 21.7. 9-Цианоантрацен (16) образует кри-

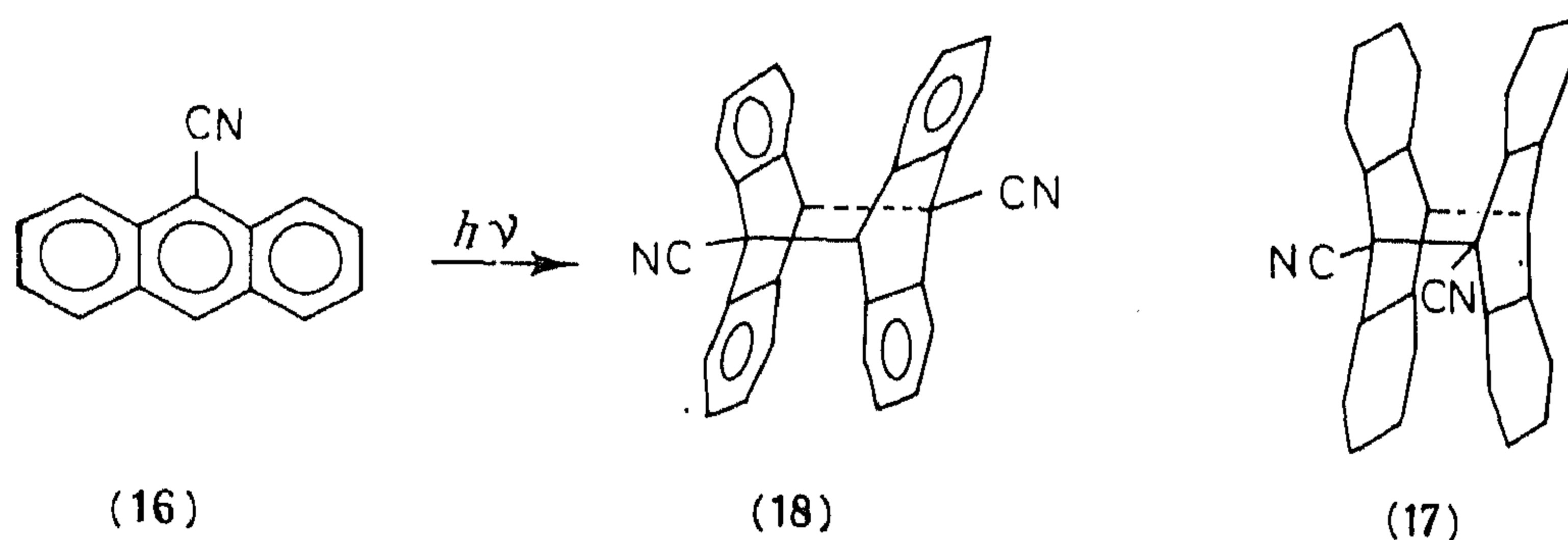


Рис. 21.7. Фотодимеризация антрацена.

сталлическую структуру, в которой соседние молекулы обращены друг к другу «головами». В соответствии с этим следовало бы ожидать, что будет образовываться *цис*-димер (17); в действительности же образуется *транс*-изомер (18). Происходит это потому, что в кристаллах 9-цианоантрацена имеются дефекты упаковки, вдоль каждого из которых одна половина кристалла фактически смещена относительно другой. Такое боковое смещение приводит к тому, что молекулы, находящиеся по разные стороны плоскости дефекта, расположены теперь по принципу «голова к хвосту». При УФ-облучении молекулы, лежащие в области дефекта упаковки, проявляют большую реакционную способность, чем молекулы в объеме кристалла, и димеризуются, образуя *транс*-изомер (18). По не вполне понятному механизму (возможно, что он связан с порождением новых дефектов упаковки) следом за этим и весь кристалл димеризуется в *транс*-изомер. При микроскопическом исследовании похожей реакции фотодимеризации ацетонафтилена Томасу [8] удалось непосредственно наблюдать образование димеров на дислокациях.

21.1.8. Регулирование способа упаковки молекул в кристаллах

Открытие первых топохимически контролируемых органических твердофазных реакций всецело зависело от случайных благоприятных совпадений во взаимном расположении молекул

в кристаллах исходных соединений. Однако чаще всего в органических кристаллах взаимная ориентация молекул, их реакционных центров, а также расстояния между последними не способствуют успешному протеканию реакций. Следовательно, желая расширить возможности метода топохимического контроля, следует научиться в первую очередь модифицировать структуру кристаллов-реагентов и управлять ею. На возможность такого регулирования структуры впервые обратил внимание Шмидт [6].

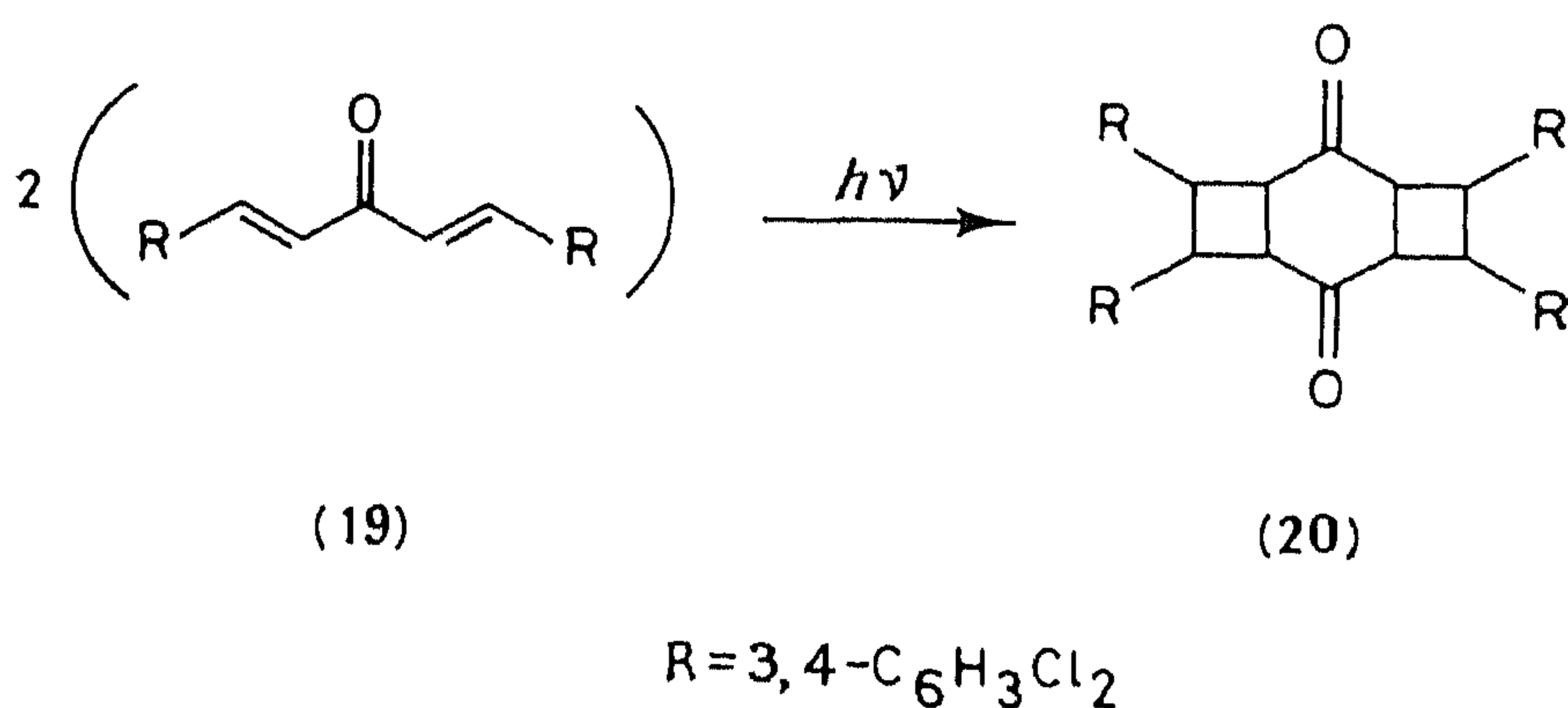


Рис. 21.8. Образование трициклической структуры при фотодимеризации диенона.

К настоящему времени в этом синтетическом направлении достигнуты определенные успехи. В частности, было показано, что в результате галогенирования (в особенности хлорирования) ароматических колец молекулы ароматических соединений выстраиваются параллельно друг другу в слои, в которых плоскости соседних молекул перекрываются и располагаются под углом к плоскости слоя; благодаря такому расположению в кристаллах образуется плотная упаковка. Межслоевые расстояния составляют ~ 4 А. Чем обусловлено такое строение вещества еще не ясно, однако, не исключено, что по крайней мере частично это вызвано притяжением между атомами хлора, входящими в молекулы соседних слоев.

На основе этого открытия был осуществлен синтез широкого круга хлорзамещенных соединений, кристаллизующихся подобным образом и, следовательно, позволяющих провести реакции фотоприсоединения. Интересна в этом отношении восьмицентровая димеризация (рис. 21.8): циклоприсоединение по двум парам двойных связей в *кросс*-сопряженных диенонах (19) приводит к образованию необычной трициклической структуры diketона (20). Сейчас есть все основания полагать, что роль этого направления синтеза, получившего название «инженерия кристаллов», в будущем должна неуклонно возрастать.

21.1.9. Органические реакции в неорганических матрицах

Как показано выше, сущность топохимического контроля твердофазных органических реакций сводится к обеспечению правильного взаимного расположения молекул, обеспечивающего возможность прохождения данной реакции между ними. Один из вариантов топохимического контроля реакций осуществляется с использованием неорганических слоистых соединений (таких, как силикаты или халькогениды переходных металлов). Органические молекулы, внедряясь между неорганическими слоями, принимают там определенную ориентацию, благодаря чему реакции с их участием становятся высокоселективными. Используя в качестве матрицы глинистый минерал монтморилонит (слоистый силикат), удалось синтезировать пептиды из аминокислот и осуществить перегруппировку бензидина. Этот прием регулирования реакций, пока еще не получивший широкого распространения, имеет большие потенциальные возможности в органическом синтезе и катализе.

21.2. Электропроводящие органические твердые тела. Органические металлы

Получить электропроводящие органические полимеры (или органические металлы) весьма заманчиво, но до сих пор это было труднодостижимой целью. Такие материалы должны были бы сочетать в себе механические свойства полимеров (гибкость и легкость получения тонких пленок) с высокой электропроводностью, которая обычно считается прерогативой металлов. На создание подобных материалов в последние годы были направлены большие усилия исследователей; однако до настоящего времени (1983 г.) ни одно из этих веществ не удалось получить в промышленных условиях, так как еще не решены проблемы сохранения свойств продукта при перенесении эксперимента из лаборатории в промышленность, в частности проблема нестабильности продукта в атмосферных условиях. Рассмотрим основные виды исследованных материалов.

21.2.1. Сопряженные системы

21.2.1.1. Легированный полиацетилен. Органические твердые тела обычно не проводят электрического тока, поскольку электроны не могут свободно перетекать ни вдоль ковалентных связей в пределах молекулы, ни от одной молекулы к другой в пределах кристалла. Исключение составляют сопряженные системы, в которых атомы углеродного скелета связаны чередующимися двойными и одинарными связями подобно тому, как это

происходит в графите. В противоположность полиэтилену, который является насыщенным соединением, содержащим только одинарные связи, полиацетилен — полимер с длинной цепью сопряженных связей — представляет собой потенциальный проводник электричества. (Образование этих полимеров из соответствующих мономеров — этилена, содержащего двойные связи, и

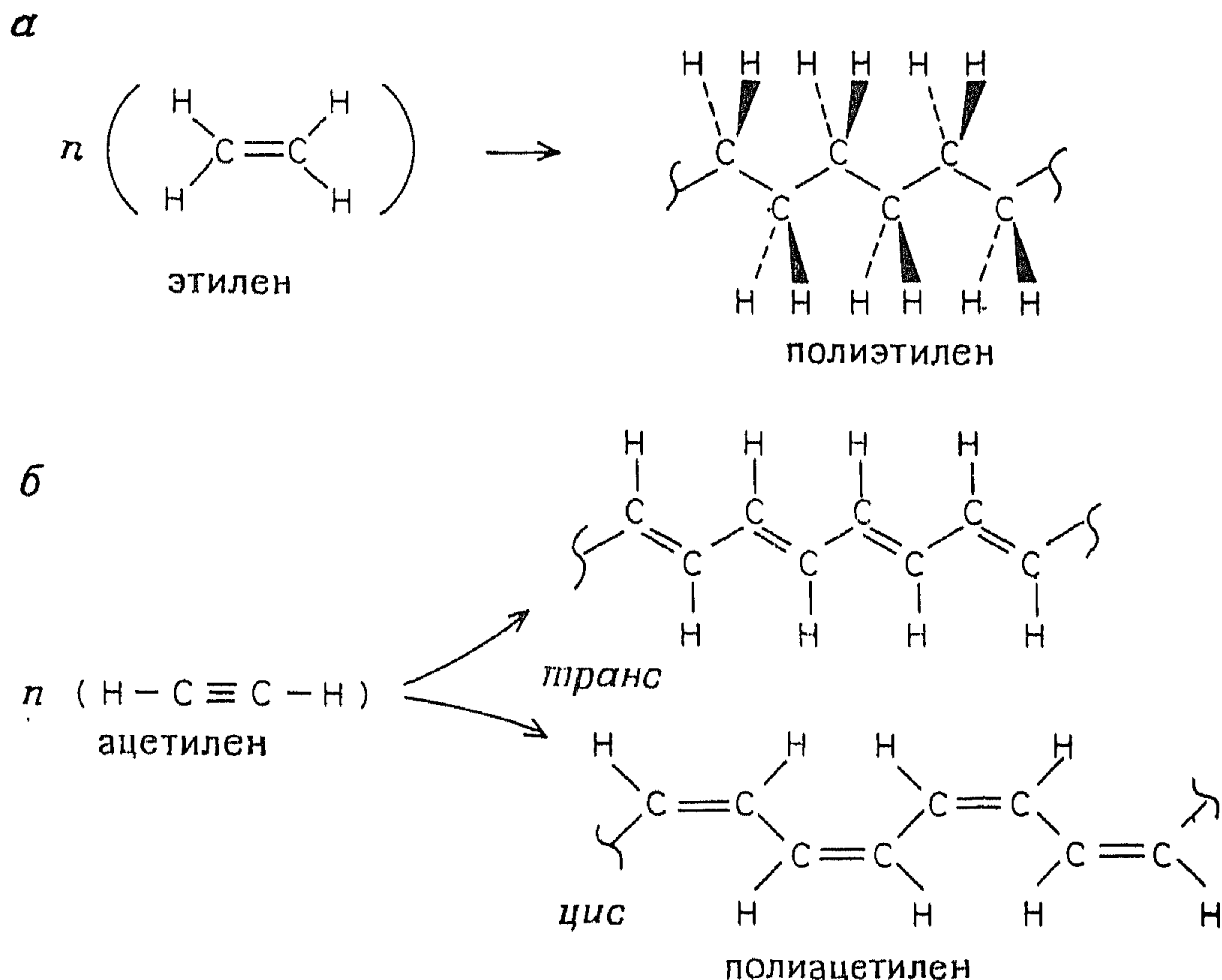


Рис. 21.9. Образование полиэтилена (а) и полиацетилена (б).

ацетилена с тройными связями — схематически показано на рис. 21.9.) Однако в действительности полиацетилен обнаруживает весьма «скромную» электропроводность, лежащую в интервале от 10^{-9} (Ом·см) $^{-1}$ (цис-форма) до 10^{-5} (Ом·см) $^{-1}$ (транс-форма), что сравнимо с электропроводностью такого полупроводника, как кремний.

Уровень проводимости полиацетилена оказывается низким потому, что в отличие от графита в его сопряженной системе электроны не полностью делокализованы. (Ширина запрещенной зоны составляет 1,9 эВ.) Однако введение электроактивных неорганических добавок в полиацетилен вызывает резкое увеличение его проводимости. Вещества — акцепторы электронов (Br_2 , SbF_5 , WF_6 , H_2SO_4) или типичные доноры (щелочные металлы) — повышают электропроводность транс-полиацетилена.

на до 10^3 (Ом·см) $^{-1}$. Эта величина проводимости сравнима с проводимостью многих металлов, что дало основание назвать эти материалы «синтетическими металлами». На начальном участке зависимость проводимости от концентрации добавки имеет чрезвычайно резкий характер: переход от полупроводникового уровня к металлическому происходит при содержании добавки $\sim 1 \div 5$ мол. %. Дальнейшее увеличение содержания добавки (до ~ 10 мол. %) вызывает более плавное увеличение проводимости.

Синтез. Полиацетилен получают путем каталитической полимеризации ацетилена в отсутствие кислорода, используя для этого катализатор Циглера — Натта, представляющий собой смесь $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ и $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. Для этого газообразный ацетилен барботируют через раствор катализатора; полиацетилен выделяется в виде осадка. В некоторых случаях полимеризацию проводят, пропуская ацетилен по стеклянной трубке, внутренняя поверхность которой покрыта тонкой пленкой катализатора; при таком способе полиацетилен образуется в виде слоя на каталитической поверхности.

Соотношение *цис*- и *транс*-форм в полимере зависит от температуры полимеризации. *Транс*-форма, будучи более устойчивой, преобладает при более высоких температурах ($\sim 100^\circ\text{C}$), *цис*-форма — при более низких (около -80°C); при комнатной температуре продукт представляет собой смесь этих изомеров. Обычно стремятся получить *транс*-форму, поскольку она имеет более высокую проводимость, и достигают этого либо путем проведения полимеризации ацетилена при 100°C , либо путем нагревания *цис-транс*-смеси до $\sim 150^\circ\text{C}$ (в этих условиях *цис*-форма легко переходит в *транс*-изомер).

Введение добавки можно осуществить просто, выдерживая полиацетилен в среде газообразного или жидкого легирующего реагента. Происходящие при этом реакции подобны хорошо известным реакциям образования соединений включения графита (гл. 2), при которых молекулы или ионы внедряются между слоями атомов углерода; электропроводность графита меняется в зависимости от того, увеличивают или понижают внедренные частицы концентрацию электронов в зоне проводимости графита. По отношению к полиацетилену такая добавка, как бром, играет роль акцептора электронов, что можно отразить с помощью формулы $(\text{CH})_n^{\delta+}\text{Br}^{\delta-}$. В этом соединении, по-видимому, происходит частичный или полный перенос заряда от двойных связей полиацетилена к атомам брома, но следует заметить, что до конца электронное строение полиацетиленовых пленок еще не выяснено. В первую очередь не понятен механизм переноса электронов от одной полиацетиленовой молекулы к другой. Этот вопрос необходимо рассматривать, учитывая морфологию пле-

нок полимера, которая весьма сложна: полиацетиленовые цепи сворачиваются в плоские диски, наслоения которых формируют волокна. Потребуется еще очень большая работа по изучению текстуры полиацетиленовых пленок, чтобы в дальнейшем, контролируя ее, можно было бы сказать, какая морфологическая организация пленки необходима для достижения высокой электронной проводимости.

Применение. Потенциальное применение проводящего полиацетилена весьма разнообразно, хотя пока еще (до 1983 г.) он не используется в каких-либо производимых промышленностью устройствах. По аналогии с традиционными полупроводниками его можно использовать для изготовления диодных выпрямителей, работающих на $p-n$ -переходе. В этих устройствах используют контакт двух пленок, одна из которых легирована акцептором электронов и, следовательно, имеет проводимость p -типа, а другая — донором (n -проводник). Технология изготовления таких элементов должна быть простой, а возможность получения пленок с большой площадью поверхности позволяет планировать их применение для преобразования солнечной энергии в электрическую. Однако, прежде чем это произойдет, предстоит решить проблему чувствительности полиацетилена к кислороду. Возможно, что в будущем появятся замещенные или модифицированные аналоги полиацетилена, которые, сохранив высокую проводимость, не будут подвержены агрессивному воздействию атмосферы.

До сих пор обсуждалась только электронная проводимость полиацетилена. Однако недавно было показано, что в таком полимере возможна также и ионная проводимость, благодаря чему некоторые легированные полиацетилены можно использовать в качестве материала обратимых электродов в химических источниках тока нового поколения. Легирование полиацетилена в таком случае осуществляют электрохимически. В одном из вариантов с этой целью полиацетиленовую пленку погружают в жидкий электролит, например в раствор LiClO_4 в пропиленкарбонате. Другим электродом, который также погружен в электролит, является металлический литий. При зарядке этой ячейки от внешнего источника тока напряжением 1,0 В при комнатной температуре перхлорат-ионы «входят» в полиацетиленовый электрод и реагируют с ним, образуя продукт состава $(\text{CH})_y^+(\text{ClO}_4)_y^-$, где $0 \leq y \leq 0,06$. Ионы Li^+ в это время восстанавливаются на литиевом электроде, сохраняя тем самым электронейтральность жидкого электролита. Введение перхлорат-ионов в структуру полиацетилена обратимо; это означает, что при последующем разряде ячейки они могут диффундировать из полимера в электролит. Полиацетилен проявляет в этих процессах свойства электрон-ионного полупроводника.

Возможность использования полимерных электродов в химических источниках тока, в особенности полностью твердотельных, является чрезвычайно привлекательной по двум причинам: 1) полимеры имеют малую плотность (по сравнению со свинцом в свинцово-кислотных аккумуляторах) и 2) полимеры обладают большой пластичностью, которая создает предпосылки уменьшения контактного сопротивления на границе электрод — твердый электролит.

21.2.1.2. Полипарафенилен. Другим перспективным длинноцепным полимером с полупроводниковыми свойствами является полипарафенилен (рис. 21.10, а), длинные цепи молекул которого содержат бензольные кольца. Хотя это вещество и не изучалось столь широко, как полиацетилен, тем не менее его проводимость удалось сильно улучшить путем легирования. Например, получаемый при добавлении FeCl_3 продукт с

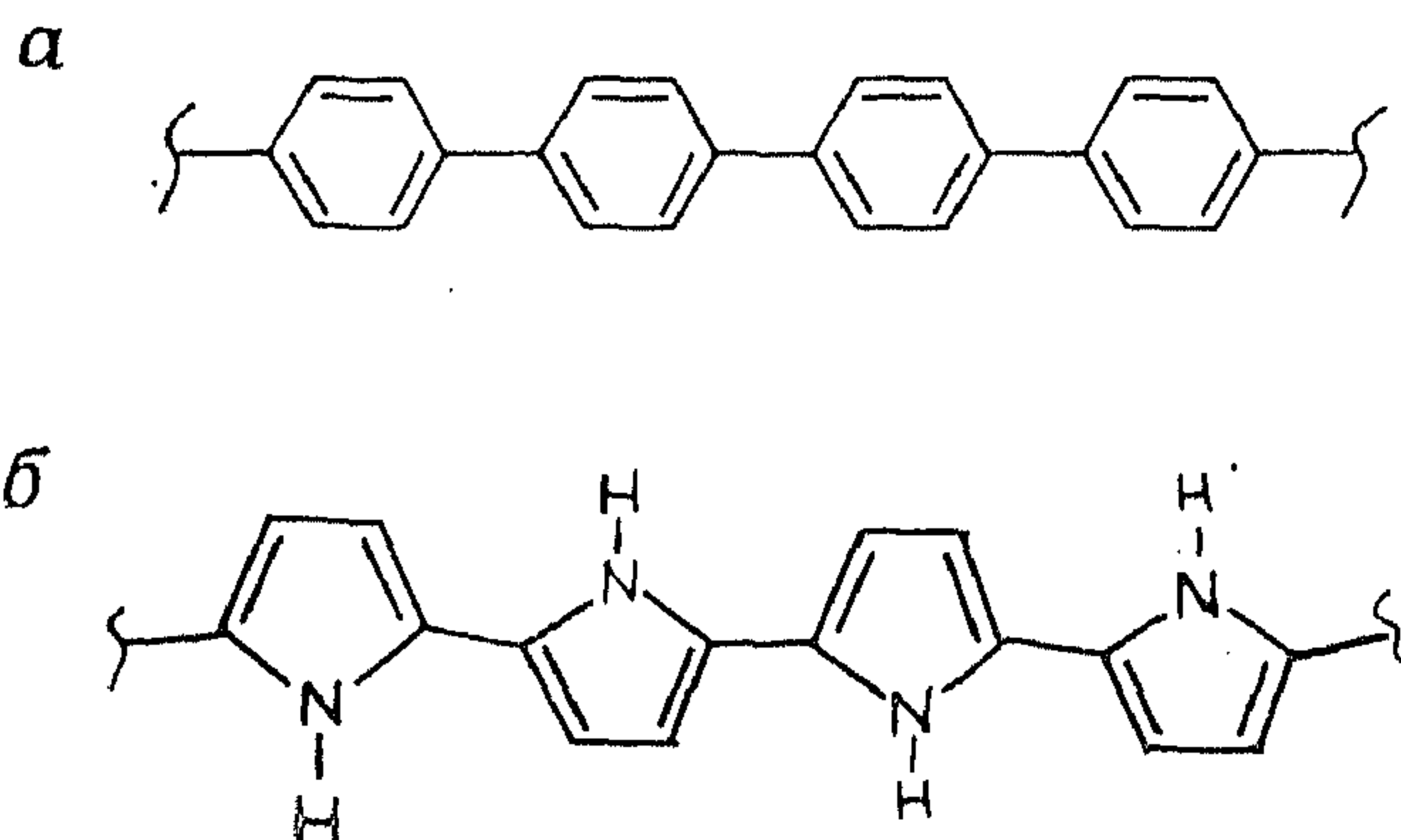


Рис. 21.10. Полипарафенилен (а) и полипиррол (б).

ориентировочным составом $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{FeCl}_3)_{0,16})_x$ обладает при комнатной температуре проводимостью $0,3 (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$.

21.2.1.3. Полипиррол. Пиррол представляет собой гетероциклическое соединение с пятичленными кольцевыми молекулами $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$. При его полимеризации образуется длинноцепочечный полимер, в котором чередование двойных и одинарных связей обеспечивает делокализацию π -электронов (рис. 21.10, б). Проводимость полипиррола как такового невелика, но при окислении перхлоратом она возрастает до $10^2 (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ и имеет дырочный характер. Полипиррол имеет по сравнению с другими проводящими полимерами преимущества, так как он устойчив на воздухе и выдерживает нагревание до 250°C .

21.2.2. Органические комплексы с переносом заряда. Новые сверхпроводники

В течение целого ряда лет химики проявляли большой интерес к двухкомпонентным органическим системам, содержащим донор π -электронов и акцептор. Некоторые из таких систем обладают высокой проводимостью, а в некоторых других (впро-

чем, немногочисленных) обнаружена сверхпроводимость при очень низких температурах. Стремление получить материалы, обладающие сверхпроводимостью при 50—100 К, служило одним из главных стимулов развития исследований комплексов с переносом заряда.

Примерами сильных акцепторов π -электронов являются тетрацианохинодиметан (ТЦХ) и хлоранил, а примерами сильных доноров π -электронов — парафенилендиамин (ПД), тетраметилпарафенилендиамин (ТМФД) и тетратиофулвален (ТТФ)

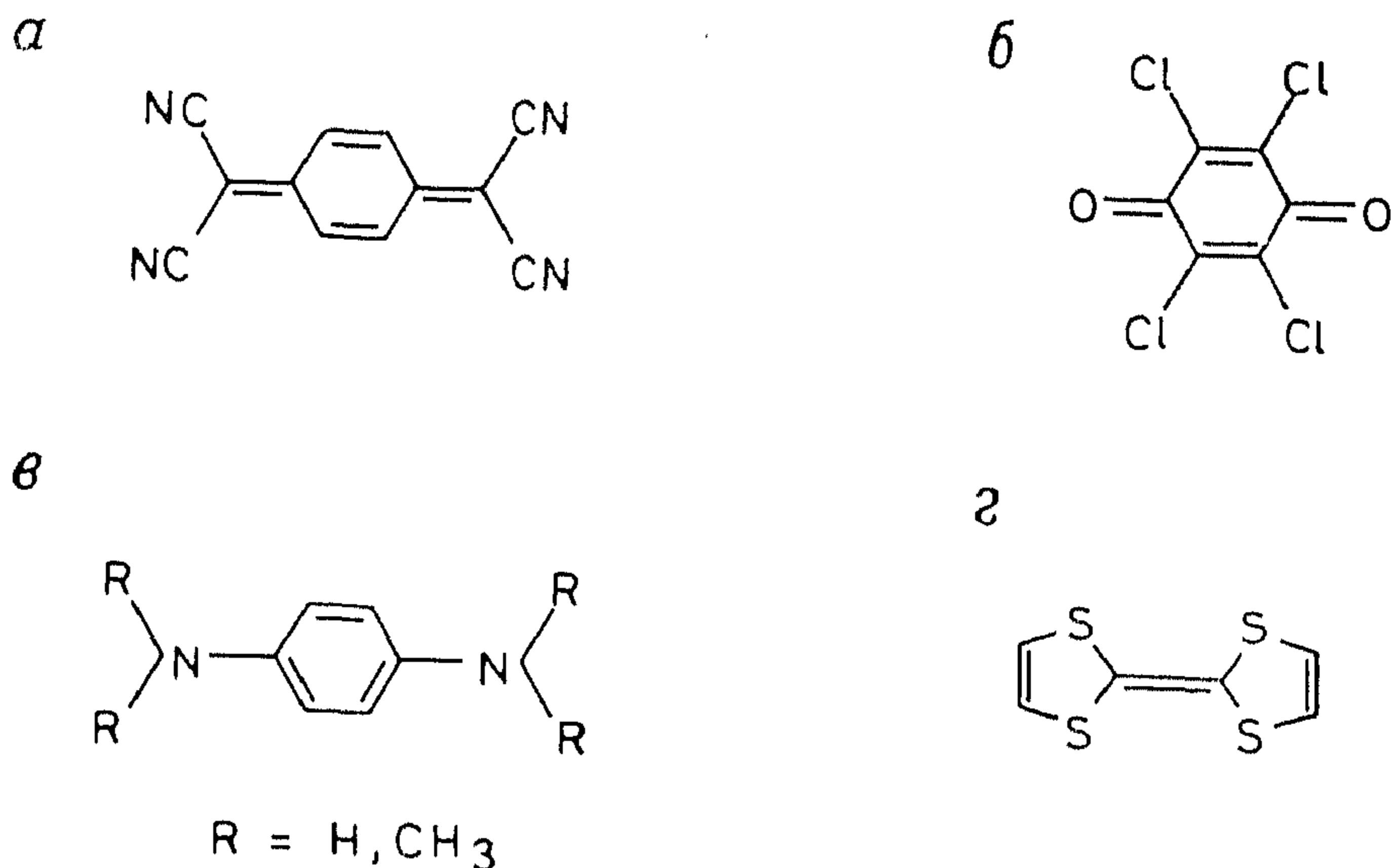


Рис. 21.11. Тетрацианохинодиметан (ТЦХ) (а), хлоранил (б) и *n*-фенилендиамины (в) и тетратиофулвален (г).

(рис. 21.11). В кристаллических π -комплексах чередующиеся (как правило) молекулы донора и акцептора образуют подобие штабеля. При этом электронные π -облака соседних разнородных молекул перекрываются, что позволяет осуществить перенос заряда вдоль направления укладки штабеля. Например, ТМФД и хлоранил, чередуясь образуют молекулы вида: (ТМФД)⁺ (хлоранил)[−] (ТМФД)⁺ (хлоранил)[−] и т. д. Существуют, кроме того, комплексы, в которых только один из компонентов содержит ароматическую π -электронную систему. Так, ТЦХ образует комплексы с переносом заряда со щелочными металлами, например (ТЦХ)₃Cs₂, а ТТФ — с галогенами: (ТТФ)₂Br.

Большинство органических комплексов с переносом заряда обладает полупроводниковыми свойствами, однако встречаются и такие, проводимость которых очень велика, в частности в системах ТТФ — ТЦХ и NMФ — ТЦХ (NMФ = N-метилфеназин) $\sigma \approx 10^3$ (Ом·см)^{−1}, а комплекс (ТТФ)₂Br при низкой температуре (<4,2 К) и высоком давлении (25 кбар) проявляет сверхпроводящие свойства.

Литература

1. *Bloor D.*, Plastics that conduct electricity, *New Scientist*, **1982**, 577—580.
2. *Cohen M. D.*, The photochemistry of organic solids, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **14**, 386—393 (1975).
3. *Cohen M. D.*, *Green B. S.*, Organic chemistry in the solid state, *Chem. Brit.*, **9**, 490—497 (1973).
4. *Jones W.*, *Thomas J. M.*, Applications of electron microscopy to organic solid state chemistry, *Progr. Solid St. Chem.*, **12**, 101—124 (1979).
5. *Nigrey P. J.*, *MacInnes D.*, *Nairns D. P.*, *MacDiarmid A. G.*, Lightweight rechargeable storage batteries using polyacetylene $(CH_2)_x$ as the cathode active material, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1651—1654 (1981).
6. *Schmidt G. M. J.*, Photodimerisation in the solid state, *Pure and Applied Chemistry*, **27**, 647—678 (1971).
7. *Seymour R. B.*, *Conductive Polymers*, Plenum Press, 1981.
8. *Thomas J. M.*, Topography and topology in solid state chemistry, *Phil. Trans. Roy Soc.*, **277**, 251—286 (1974).
9. *Thomas J. M.*, *Moresi S. E.*, *Desvergne J. P.*, Topochemical phenomena in organic solid state chemistry, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **15**, 64—151 (1977).

А1. Геометрические подходы в кристаллохимии

А1.1. Замечания по геометрии тетраэдров и октаэдров

А1.1.1. Тетраэдр и куб. На рис. А1.1, а изображен куб с размещенным внутри тетраэдром; центры тетраэдра и куба совпадают, а вершины тетраэдра являются одновременно четырьмя противоположными вершинами куба X_1, X_2, X_3 и X_4 . Используя эти сведения, сравнительно легко проводить расчеты, связанные с геометрией тетраэдров.

А1.1.2. Расстояния $M-X$ и $X-X$ в тетраэдре. Обозначим ребро куба l . По теореме Пифагора отрезок $X-X$ — диагональ грани куба — имеет длину $l\sqrt{2}$. Отрезок $M-X$ равен половине объемной диагонали куба, т. е. $M-X = l\sqrt{3}/2$. Следовательно, отношение $XX/MX = l\sqrt{2} : l\sqrt{3}/2 = \sqrt{8/3} = 1,633$. В структуре оксида кремния основным структурообразующим фрагментом является тетраэдр SiO_4 . При этом расстояние $Si-O$ обычно составляет $\sim 1,62$ Å. Тогда расстояние $O-O$, совпадающее с ребром тетраэдра, равно $\sim 1,633(Si-O) \approx 2,65$ Å.

А1.1.3. Угол $ХМХ$ тетраэдра. Согласно теореме косинусов (рис. А1.1, а и б),

$$(X_1 - X_2)^2 = (M - X_1)^2 + (M - X_2)^2 - 2(M - X_1)(M - X_2) \cos \angle X_1MX_2$$

Учитывая предыдущий результат, запишем

$$[1,633(M - X_1)]^2 = 2(M - X_1)^2 - 2(M - X_1)^2 \cos \angle X_1MX_2$$

откуда $\angle ХМХ = 109,48^\circ$.

А1.1.4. Симметрия тетраэдра. Тетраэдр имеет оси вращения третьего порядка, проходящие через отрезки $M-X$, т. е. вдоль каждой объемной диагонали куба. Таким образом, и куб, и тетраэдр обладают четырьмя осями третьего порядка. У куба также есть оси четвертого порядка, проходящие через каждую пару противоположных граней. Для тетраэдра эти оси 4-го порядка становятся инверсионными осями $\bar{4}$ (т. е. вращение на 90° сопровождается инверсией относительно центра тетраэдра).

А1.1.5. Центр масс тетраэдра. Во-первых, необходимо знать высоту центра масс (точки M) над треугольным основанием тетраэдра. Рассмотрим сечение X_1X_2M (рис. А1.1, б). Точка Y , продолжение линии X_1-M , лежит в центре основания $X_2X_3X_4$ (на рис. А1.1, а не изображено). Следовательно,

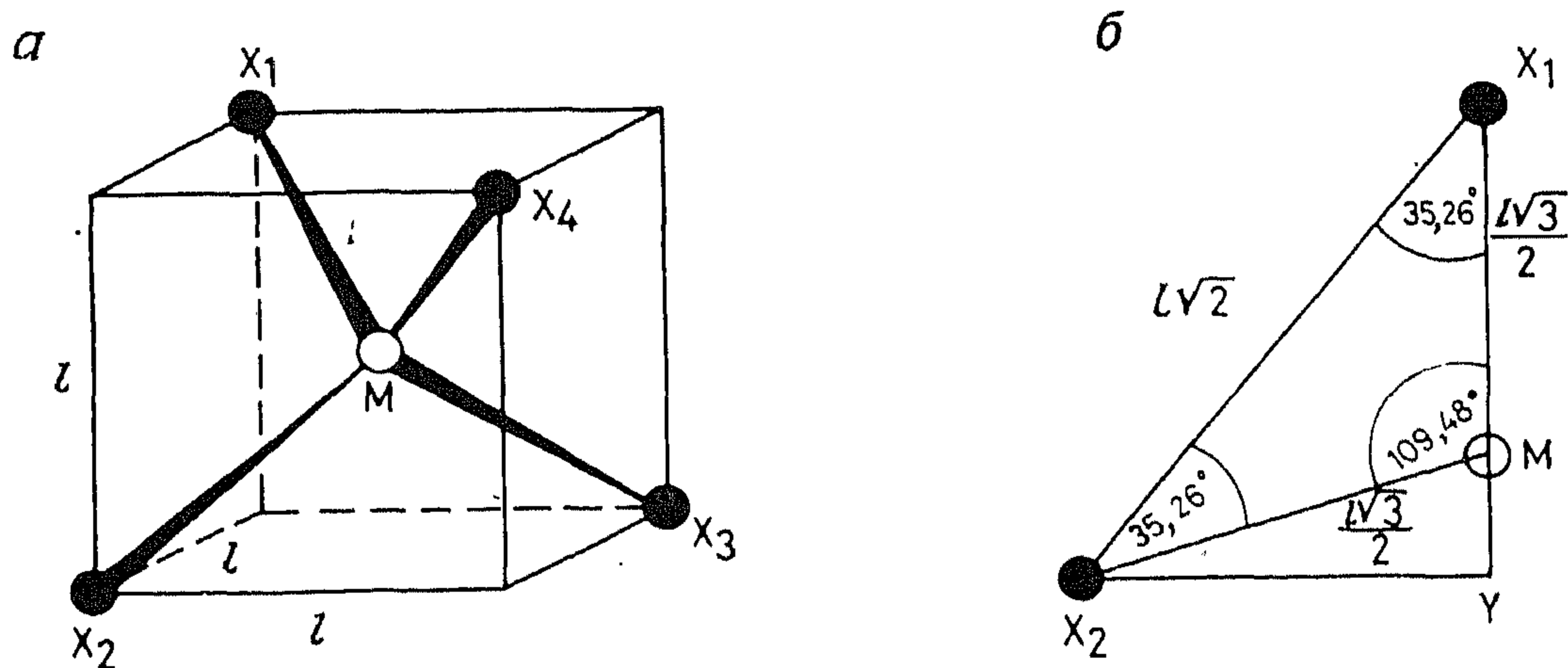


Рис. А1.1. Взаимосвязь между тетраэдром и кубом.

расстояние $M—Y$ дает высоту центра масс над основанием. Поскольку $\angle X_1MX_2 = 109,48^\circ$, то

$$\angle MX_1X_2 = \angle MX_2X_1 = 35,26^\circ$$

и $\cos 35,26^\circ = X_1Y/X_1X_2 = X_1Y/l\sqrt{2}$, т. е.

$$X_1Y = 1,155l$$

Значит,

$$YM = X_1Y - X_1M = 0,289l$$

и

$$YM/YX_1 = 0,289l/1,155l = 0,25$$

т. е. центр масс делит высоту тетраэдра в отношении 1 : 3.

А1.1.6. Октаэдр и куб. На рис. А1.2 изображен октаэдр, вписанный в куб, при этом их центры совпадают, а вершины октаэдра находятся в центрах

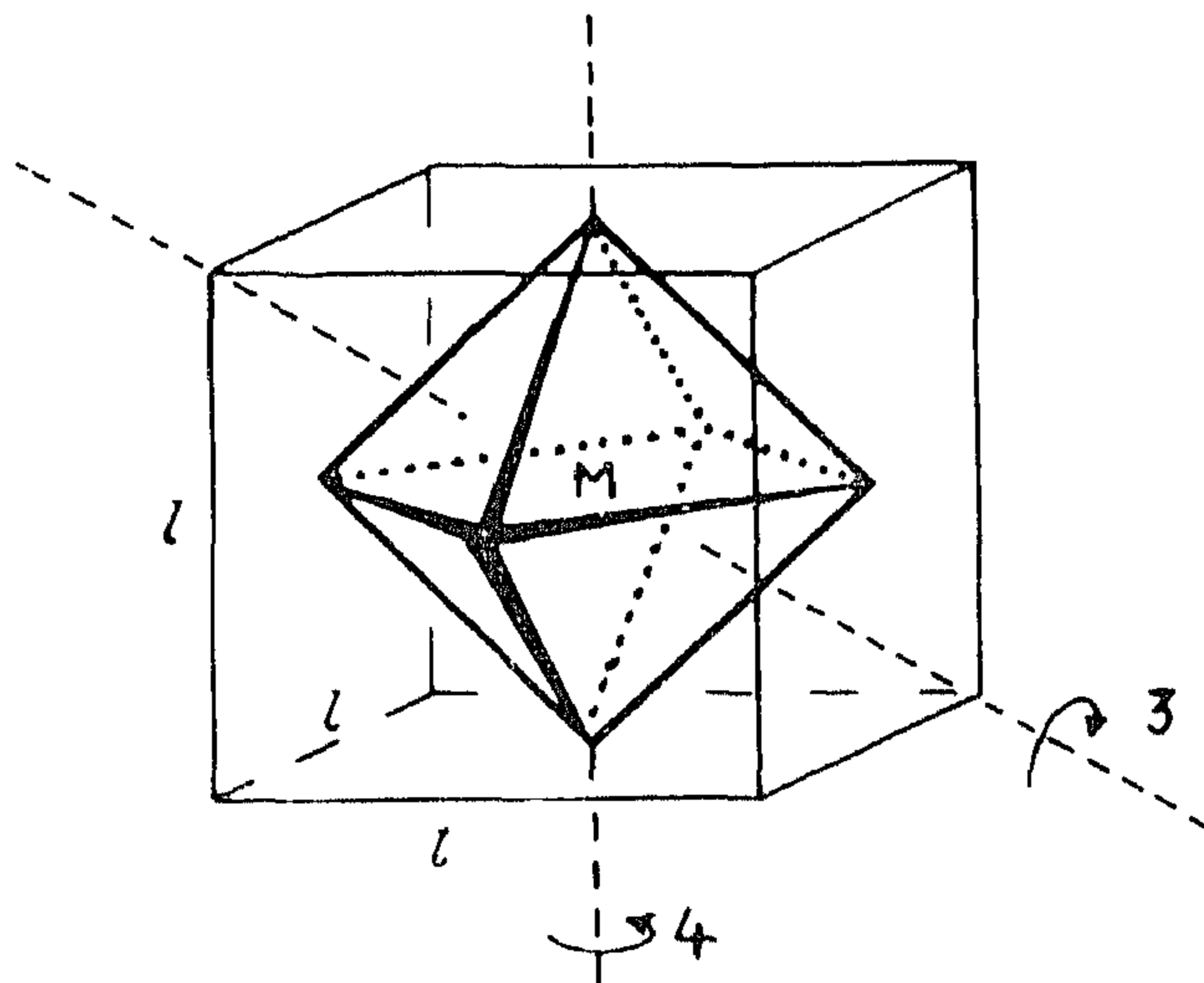


Рис. А1.2. Взаимосвязь между кубом и октаэдром.

граней куба. Если длину ребра куба обозначить l , то расстояние $M-X = l/2$. По теореме Пифагора $X-X = l\sqrt{2}$.

Октаэдр имеет три оси вращения 4-го порядка, параллельные каждому из XMX -направлений. Эти оси совпадают с осями 4-го порядка куба, проходящими через его противоположные грани. Оси третьего порядка, проходящие в кубе через противоположные вершины вдоль объемных диагоналей, в октаэдре пронизывают попарно противоположные грани.

А1.2. Гексагональная элементарная ячейка.

Доказательство того, что $c/a = 1,633$

При гексагональной плотной упаковке атомы располагаются в вершинах элементарной ячейки и внутри нее в точке с координатами $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right)$ (Рис. 7.6). Вдоль ребер a и b атомы касаются, так как величина a равна

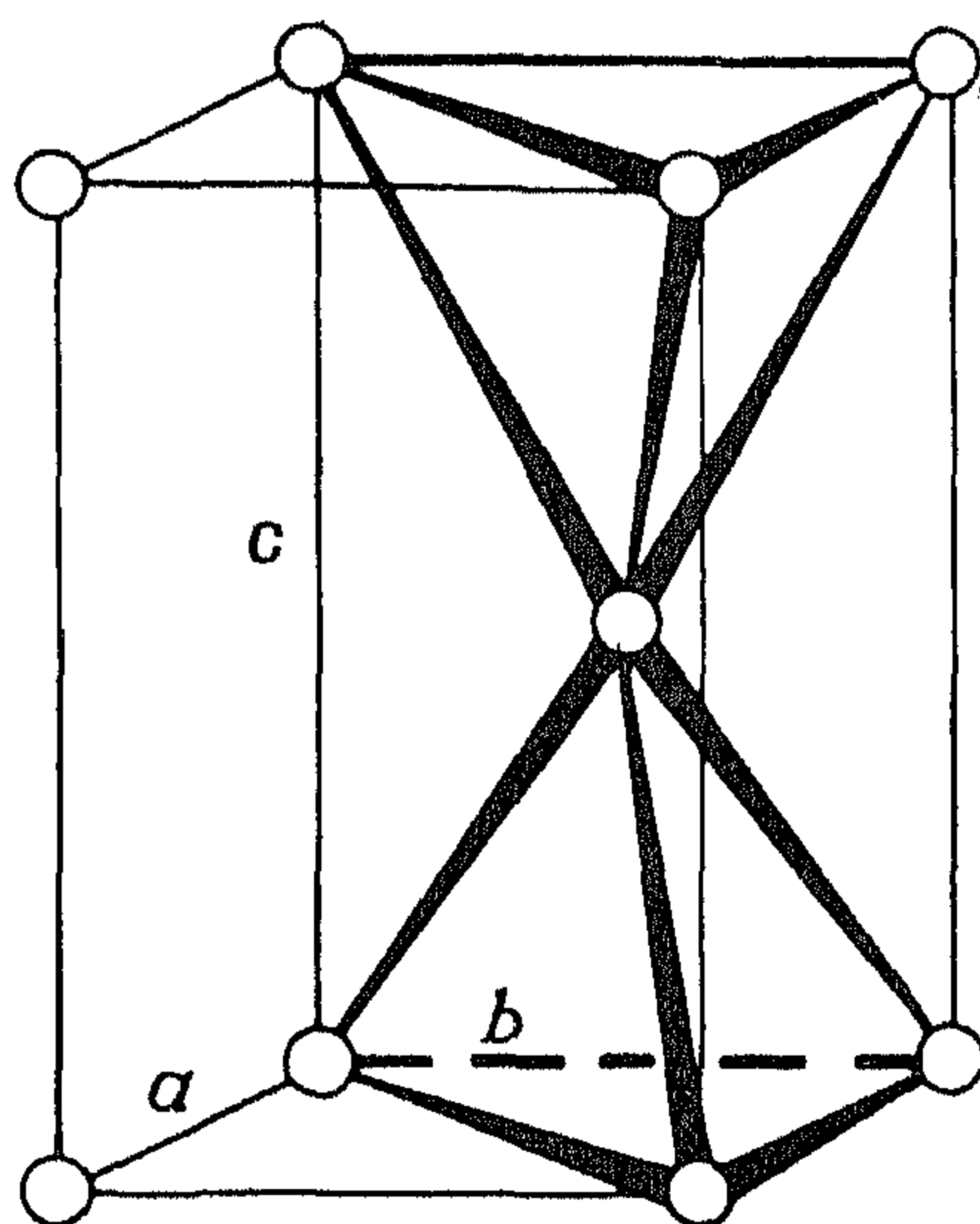


Рис. А1.3. Гексагональная элементарная ячейка; $c/a = 1,633$.

диаметру атома. Как показано на рис. А1.3, два тетраэдра имеют общую вершину — атом, расположенный в точке $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right)$. Следовательно, величина c в точности равна удвоенной высоте такого тетраэдра, т. е.

$$\frac{c}{a} = \frac{2X_1Y}{X_1X_2} = \frac{2 \cdot 1,155l}{\sqrt{2}l} = 1,633$$

А2. Построение моделей

Рассмотрим изготовление двух типов моделей, основанных на шарах и полнэдрах.

Необходимые принадлежности.

Шары из полистирола (100—200 штук) любого диаметра, но диаметр 30 мм наиболее удобен.

Растворитель (5—10 мл) в бутылочке с капельницей или кисточкой (можно использовать хлороформ).

Плотная бумага (2—3 м²), желательно разноцветная; клей.

А2.1. Характер упаковки шаров

Для соединения полистирольных шариков можно использовать клей, однако работать с ним труднее, чем с растворителем, в котором растворяется полистирол. Небольшое количество растворителя наносят на поверхность шарика, после чего к этому месту прижимают второй шарик. Если нанесенная капля растворителя слишком велика, она может растекаться по поверхности и испортить ее внешний вид. Обычно шарики слипаются сразу же при соприкосновении, однако полностью контакт затвердевает

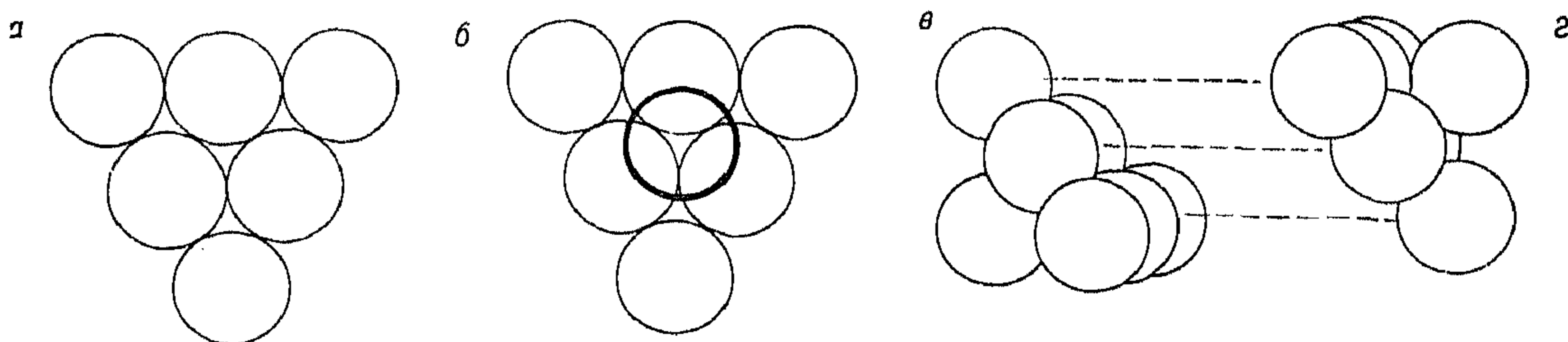


Рис. А2.1. КПУ и элементарная ГЦК-ячейка.

лишь через несколько часов. Поэтому большие трехмерные модели лучше собирать в несколько стадий.

Сравнительно просто первоначально склеить из шариков плотноупакованные слои (рис. 7.1) и затем наложить их друг на друга в гексагональную (рис. 7.2) и кубическую (рис. 7.3) последовательности. Более детальные указания, по-видимому, излишни; лучше опишем два полезных упражнения.

А2.1.1. Демонстрация связи между КПУ-структурой и элементарной ГЦК-ячейкой. Склейте вместе 6 шариков, чтобы получить изображенный на рис. А2.1, а фрагмент плотноупакованного слоя. Поместите один шарик во вто-

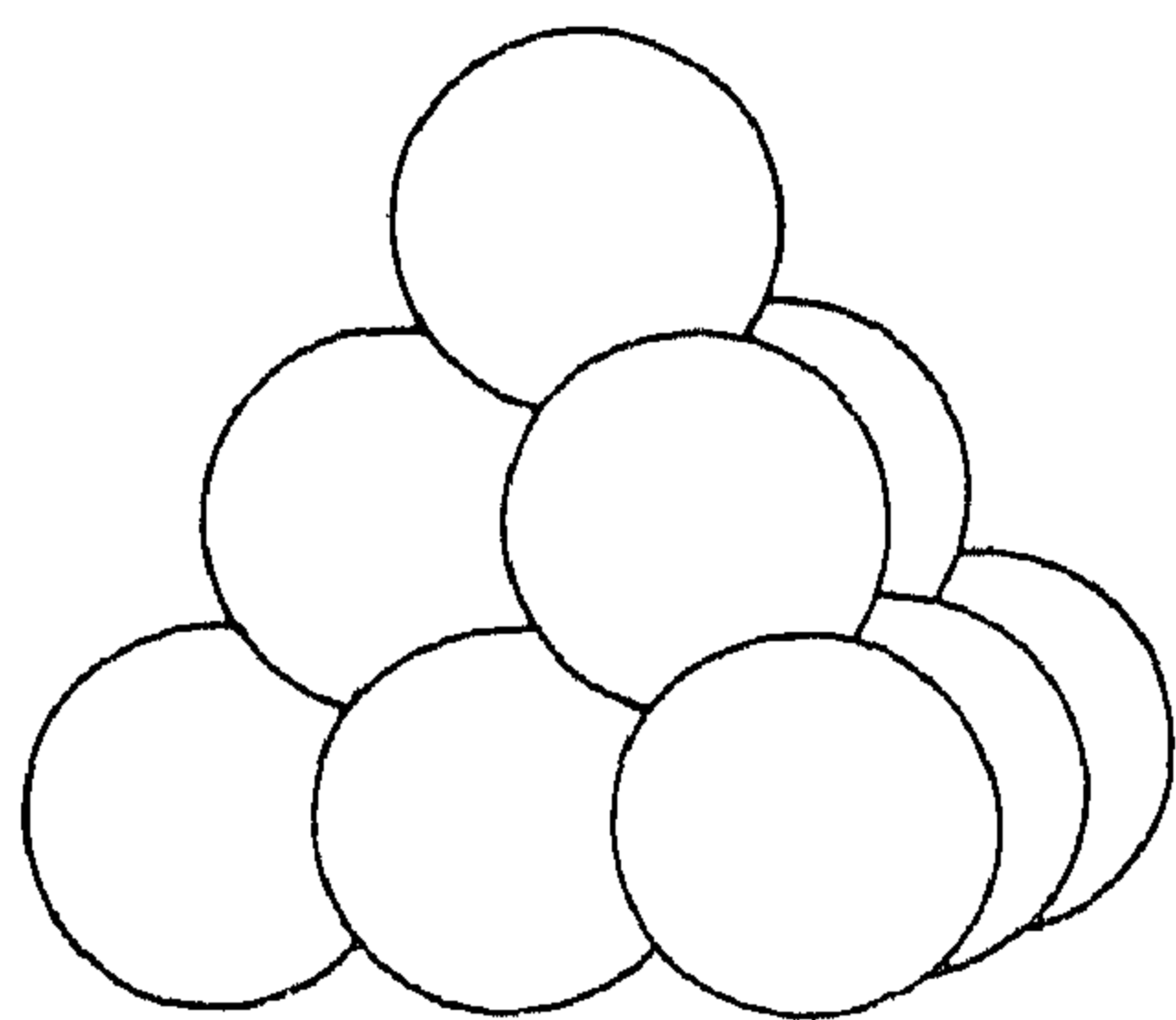


Рис. А2.2. Плотноупакованные слои в КПУ структуре.

рой слой, как показано на рис. А2.1, б. Повторите операции а и б так, чтобы получить две идентичные группировки атомов. После высыхания клея сориентируйте одну модель, как показано на в, и расположите над ней вторую, как показано на г. В результате получится кубическая гранецентрированная элементарная ячейка с шарами в углах и центрах граней (рис. 7.5, а). Следовательно, ГЦК-ячейка содержит плотноупакованные слои, параллельные плоскостям (111) элементарной ячейки. При установке модели на одну из вершин так, что плотноупакованные слои располагаются горизонтально, становится ясно, что порядок укладки слоев соответствует последовательности АВС.

А2.1.2. Демонстрация четырех ориентаций плотноупакованных слоев в элементарной ГЦК-ячейке. Основное различие между КПУ и ГПУ заключается в том, что в последней только один из плотноупакованных слоев расположен параллельно плоскости основания гексагональной элементарной ячейки. В КПУ плотноупакованные слои встречаются в четырех ориентациях. Это можно показать путем сооружения пирамиды (рис. А2.2). Сна-

чала сложите из 6 шаров треугольное основание, как на рис. А2.1, затем добавьте три шара в слой, расположенный над ним, и один шар в вершину. Проверьте, что последовательность слоев АВС, т. е. соответствует КПУ. Пирамиду можно теперь повернуть так, чтобы любая из трех ее других граней легла в основание, в результате чего возникает идентичная структура. Четыре эквивалентные ориентации пирамиды соответствуют, таким образом, четырем ориентациям плотноупакованных слоев в КПУ-структуре.

А2.2. Полиэдрические структуры

Тетраэдры, октаэдры и любые другие полиэдры можно изготовить из плотной бумаги. Пользуясь выкройками (рис. А2.3), скопируйте их, вырежьте, согните и склейте полиэдры. Для изготовления достаточно проч-

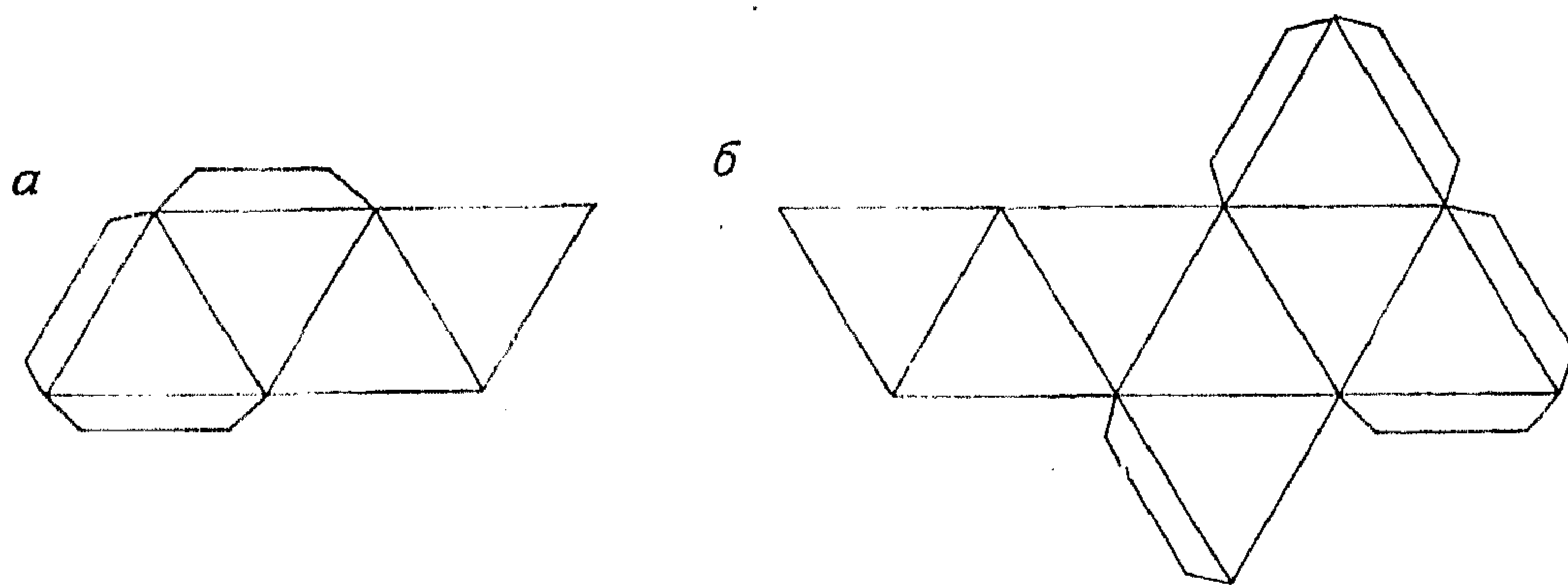


Рис. А2.3. «Выкройки» для изготовления тетраэдра и октаэдра.

ных полиэдров длину ребра следует сделать равной ~ 5 см. Полиэдры можно соединять друг с другом, склеивая их вершинами, ребрами или гранями. Склейка полиэдров вершинами не обеспечивает достаточной прочности, однако ее все же можно сделать при наличии времени и терпения. Различные варианты компоновки полиэдров изображены на рис. А2.4.

А3. Как узнать плотноупакованные (эвтактические) структуры?

Когда встречается новая или незнакомая структура, обычно возникает вопрос: является ли она плотноупакованной? Определенного ответа часто нельзя дать, пока не построена трехмерная модель. Ниже даются некоторые рекомендации для определения того, является ли структура плотноупакованной; предложить более четкие и строгие правила затруднительно.

1) Для неметаллических плотноупакованных (или эвтактических) структур с общей формулой A_xB_y атомы одного из элементов (А или В) должны образовывать плотную упаковку.

2) Координационные числа, определяемые числом атомов В, окружающих атом А, и наоборот, часто равны 4 и 6, однако возможны величины от 2 до 8.

Первое правило должно иметь силу в эвтактической плотноупакованной структуре; чтобы понять расположение одинаковых атомов часто надо представить себе более одной элементарной ячейки, что бывает однако трудно. Наилучший, по мнению автора, тест заключается в рассмотрении одного плотноупакованного слоя, т. е. следует выбрать центральный атом и определить шесть равноудаленных от него атомов этого же эле-

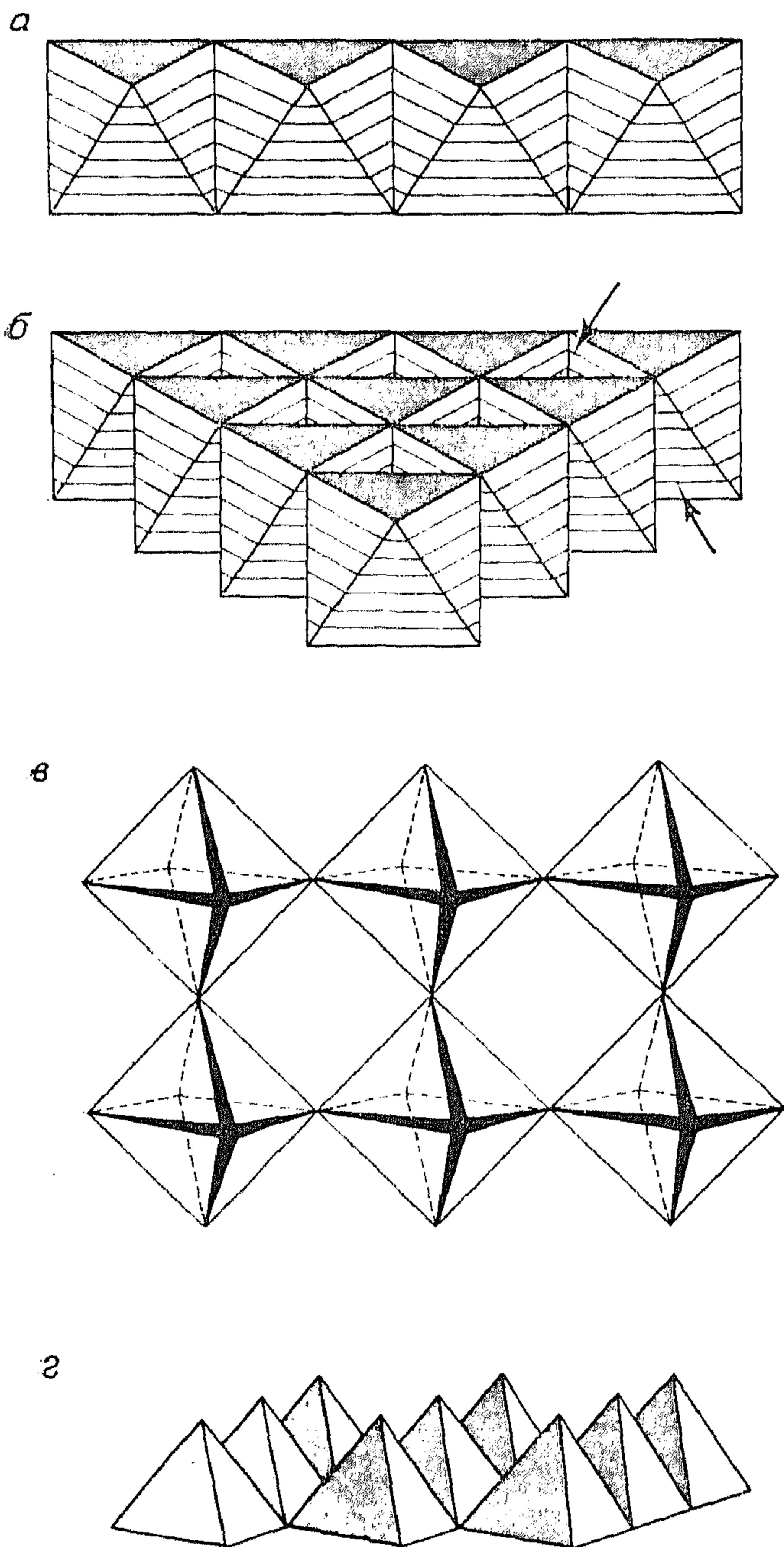


Рис. А2.4. Некоторые способы соединения полиэдров.

мента, образующих гексагональное окружение в рассматриваемом слое (рис. 7.1). После того как такой слой идентифицирован, обычно довольно легко найти шесть других атомов в слоях с каждой стороны. Таким образом, будут рассмотрены 12 соседей, что и требуется в плотноупакованной структуре. Часто в структуре можно видеть разные слои, из которых часть является плотноупакованными, а часть — нет. После удовлетворения вышеуказанного критерия о числе идентичных соседей в плотноупакованном слое, часто можно выделить два типа слоев, в которых неплотноупакованные слои могут содержать как атомы А, так и В, тогда как плотноупакованные слои содержат атомы только одного сорта (если не образуются смешанные плотноупакованные слои, как в перовските). Так, грани элементарной ячейки в структуре каменной соли могут рассматриваться как слои атомов, но эти слои не характеризуются плотной упаковкой, так как, во-первых, каждый ион Na^+ (или Cl^-) соседствует лишь с четырьмя ионами Na^+ (или Cl^-) в слое и, во-вторых, слои содержат как ионы Na^+ , так и Cl^- . Напротив, слои, параллельные плоскостям $\{111\}$, в структуре каменной соли являются плотноупакованными, так как каждый ион Cl^- (или Na^+) имеет шесть таких же соседних ионов, эти слои содержат ионы только одного вида и чередуются со слоями ионов другого вида.

Второе правило следует из того факта, что при плотной упаковке атомов А атомы В занимают тетраэдрические и октаэдрические межузельные позиции. Следовательно, КЧ атомов В равно 4 или 6.

Возможность других координационных чисел возникает, когда рассматривается координационное число атомов А, как это иллюстрируют несколько следующих примеров.

1) Na_2O (антифлюорит) имеет КПУ кислородных ионов с тетраэдрической координацией для Na^+ . Кислородный ион находится в окружении восьми ионов Na^+ .

2) NiAs имеет ГПУ ионов As^{2-} с октаэдрически координированными ионами Ni^{2+} . Мышьяк координирует вокруг себя 6 ионов Ni^{2+} , образующих тригональную призму.

3) Cu_2O (куприт) содержит КПУ ионов Cu^+ и тетраэдрические O^{2-} -ионы. КЧ Cu^+ (окружение из ионов O^{2-}) равно 2.

Итак, для того чтобы более полно понять и классифицировать структуру A_xB_y , необходимо проверить:

- 1) характер упаковки атомов А;
- 2) характер упаковки атомов В;
- 3) координационное число атомов А и
- 4) координацию атомов В.

А4. Положительные и отрицательные координаты атомов

Координаты атомов в кристалле могут быть выражены через соответствующие параметры кристаллической решетки. Обычно считают, что атомы, находящиеся внутри некоторой данной элементарной ячейки, имеют атомные координаты от 0 до 0,999. Если координаты какого-либо атома отрицательные или ≥ 1 , то такой атом принадлежит соседней элементарной ячейке. Рассмотрим рис. А4.1, где изображены четыре элементарные ячейки. Например, выделим правую верхнюю элементарную ячейку; начало ко-

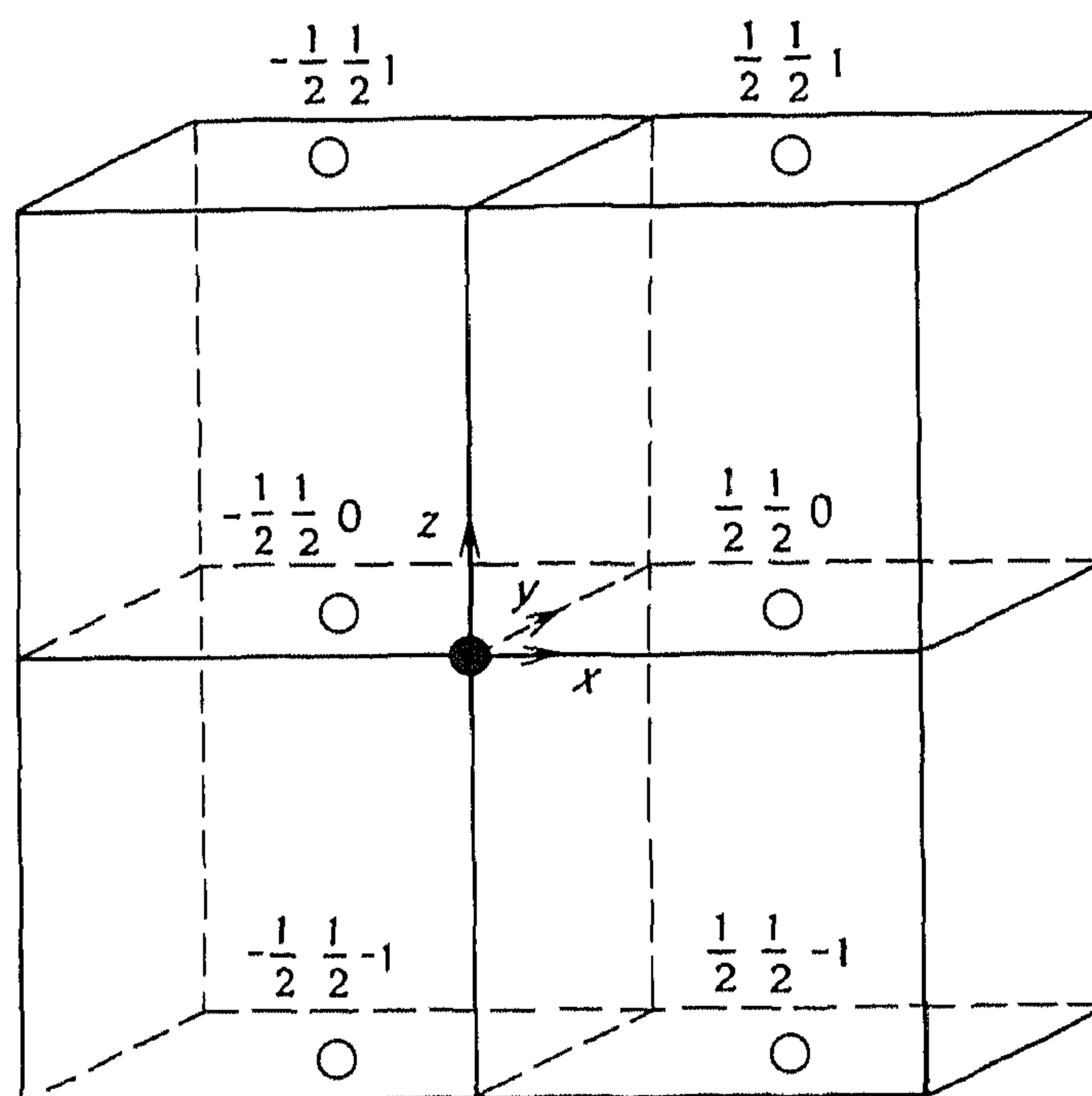


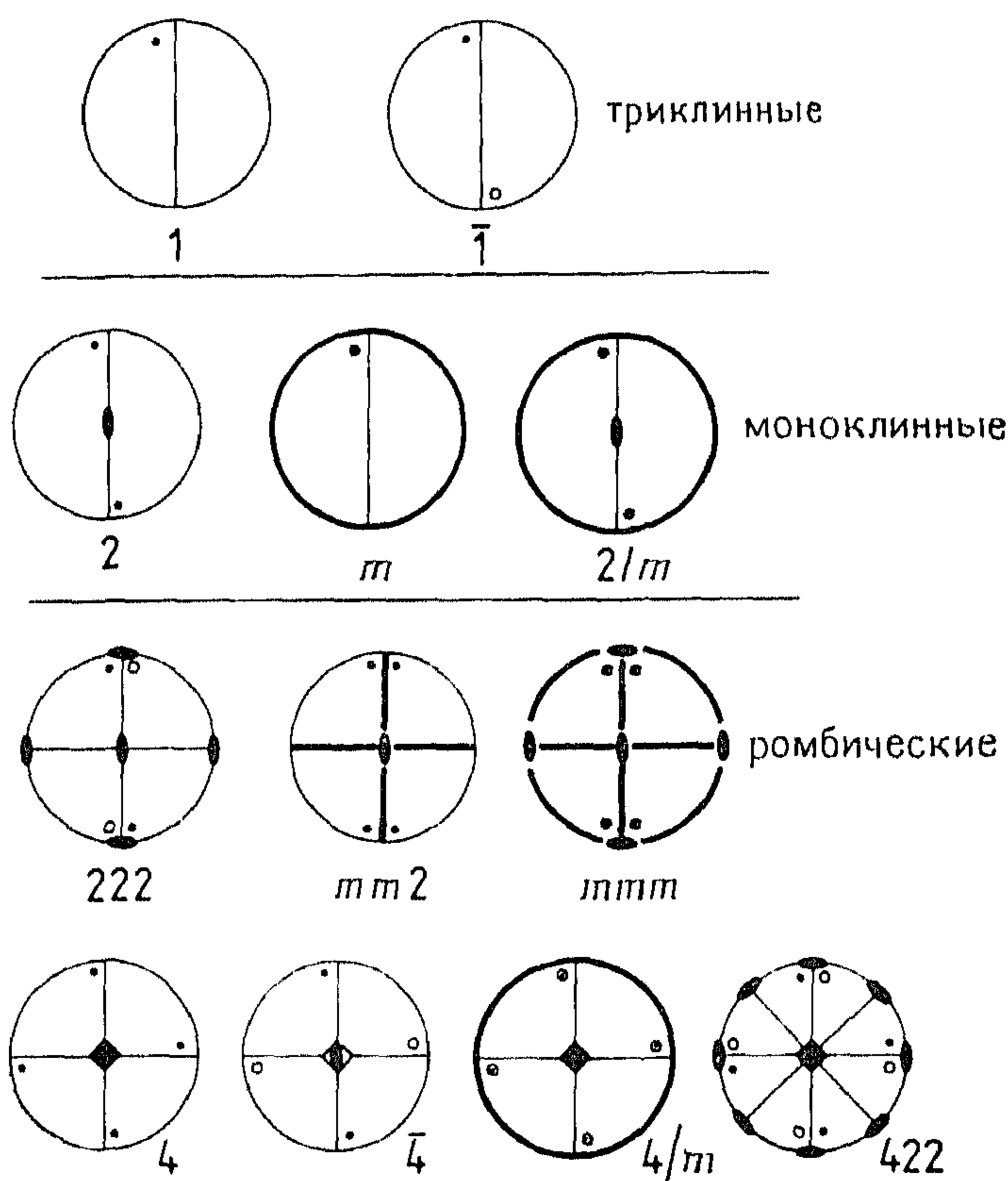
Рис. А4.1. Положительные и отрицательные координаты атомов.

ординат в ней обозначено с помощью черного кружка, а стрелки указывают положительные направления соответствующих осей. Указаны координаты одной пары узлов, расположенных в центрах противоположных гра-

ней каждой из четырех ячеек. Видно, что все узлы, принадлежащие двум правым элементарным ячейкам, имеют координату $x = \frac{1}{2}$ относительно выбранного начала координат. В левых элементарных ячейках аналогичные узлы имеют координату $x = -\frac{1}{2}$. Координата y всех изображенных на рис. А4.1 ячеек одна и та же ($+1/2$). Зато значения координаты z в зависимости от принадлежности узла к той или иной ячейке могут быть 1, 0 или -1 . Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод о том, что к выбранной элементарной ячейке относится лишь один узел с координатами $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$. Все остальные изображенные позиции принадлежат соседним элементарным ячейкам.

А5. Кристаллографические точечные группы

Как указывалось в гл. 6, всего имеется 32 точечные кристаллографические группы. На рис. А5.1 изображены стереографические проекции всех этих точечных групп. Используемые обозначения отвечают тем, которые приняты в «Интернациональных таблицах» (International Tables for Crystallography). Для точечных групп некубических кристаллографических систем на каждую из проекций нанесены как элементы симметрии, так и система эквивалентных позиций. Что касается точечных групп кубической системы, то для их изображения используют по два разных рисунка — один с элементами симметрии, второй с системой эквивалентных позиций.



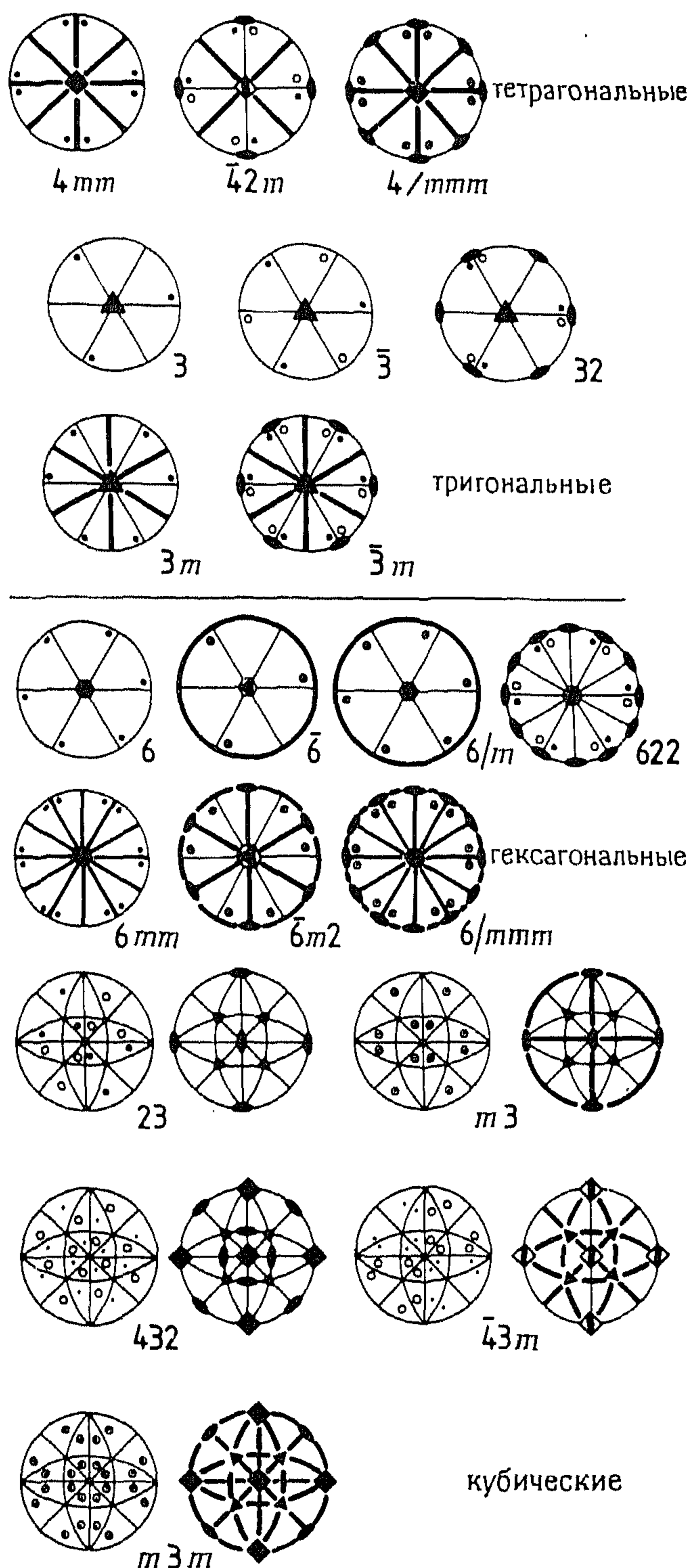


Рис. А5.1. Кристаллографические точечные группы.

А6. Межплоскостные расстояния и объемы элементарных ячеек

Значения межплоскостных расстояний d — кратчайших расстояний между соседними плоскостями данного семейства плоскостей (hkl) , а также объем

элементарной ячейки V можно рассчитать по следующим формулам:

$$\text{Кубическая ячейка} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}; \quad V = a^3$$

$$\text{Тетрагональная ячейка} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad V = a^2 c$$

$$\text{Ромбическая ячейка} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad V = abc$$

$$\text{Гексагональная ячейка} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

$$V = (\sqrt{3}a^2c)/2 = 0,866a^2c$$

$$\text{Моноклинная ячейка} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$$

$$V = abc \sin \beta$$

$$\text{Триклинная ячейка} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} [h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma$$

$$+ 2hka^2 c^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2kla^2 b^2 c (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$$

$$+ 2hla^2 b^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta)]$$

$$V = abc (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}$$

А7. Обратная решетка

В гл. 5 обсуждалось рассеяние рентгеновских лучей кристаллическими веществами; при этом привлекались такие понятия, как элементарная ячейка, тип кристаллической решетки, симметрия кристалла, закон Брэгга и др. Концепция плоскостей кристаллической решетки предусматривает существование нескольких семейств плоскостей, различным образом ориентированных в пространстве и характеризующихся разными значениями межплоскостных расстояний. При выводе закона Брэгга принималось, что рентгеновские лучи дифрагируют или отражаются от этих плоскостей решетки. Такой подход обеспечивает описание дифракции рентгеновских лучей в *реальном пространстве*. Согласно закону Брэгга, направления распространения первичного и отраженного лучей связаны друг с другом величиной межплоскостного расстояния и длиной волны рентгеновского излучения.

Во многих случаях, однако, удобно и полезно описывать явление дифракции на языке представлений *обратной решетки*. Обратное пространство и обратные решетки не являются некоторыми физическими реальностями. Это скорее система представлений, позволяющая успешно описывать явления дифракции в кристаллах. Цель настоящего приложения состоит в следующем:

во-первых, необходимо показать, как можно получить обратную решетку из соответствующей кристаллической решетки, существующей в реальном пространстве;

во-вторых, следует выяснить, как выглядят в обратном пространстве разные типы кристаллических решеток, открытые элементы симметрии, различные типы кристаллографических систем и др.;

в-третьих, нужно составить представление о том, как можно описывать явление дифракции в терминах обратной решетки.

А7.1. Изображение кристаллической решетки в реальном и обратном пространствах

Связь между изображением кристаллической решетки в реальном и обратном пространстве удобно рассмотреть на примере моноклинной элементарной ячейки (рис. А7.1). На рис. А7.1, а изображена проекция элементарной ячейки на плоскость ac . Поскольку ось b является особой осью, то по определению угол $\beta \neq 90^\circ$. Ось b перпендикулярна плоскости рисунка, так как $\alpha = \gamma = 90^\circ$. На рис. А7.1, а изображены плоскости решетки (100) и (001) и соответствующие межплоскостные расстояния d_{100} и d_{001} . Отметим, что поскольку $\beta \neq 90^\circ$, то $d_{100} \neq a$ и $d_{001} \neq c$. Начало координат выбранной элементарной ячейки находится в точке X .

Как показано на рис. А7.1, б каждое из семейств плоскостей (100), (001) и т. д. изображается в виде одной-единственной точки. Эти точки находятся на расстоянии $1/d$ (для каждой из рассматриваемых плоскостей) от начала координат в обратном пространстве. По отношению к началу координат они расположены в направлении, перпендикулярном направлению расположения семейства кристаллографических плоскостей в реальном пространстве. Направления, перпендикулярные плоскостям (100) и (001), обозначены на рисунке a^* и c^* и называются осями обратной решетки. Чтобы отличать оси и углы в реальном и обратном пространстве, для обозначения этих элементов в последнем случае используют звездочки. Заметим попутно, что в данном конкретном примере оси обратной решетки a^* и c^* непараллельны осям a и c кристаллической решетки в реальном пространстве. Причиной этого является то, что $\beta \neq 90^\circ$. В то же время оси b и b^* параллельны друг другу (и перпендикулярны плоскости рисунка), так как $\alpha = \gamma = 90^\circ$.

Каждое семейство плоскостей кристаллической решетки имеет своим отображением точку в обратной решетке. Можно показать, что в случае большого числа семейств плоскостей в обратном пространстве возникает совокупность точек, образующих трехмерную решетку (обратную решетку). На рис. А7.1, в изображено сечение обратной решетки, состоящее из большого числа отдельных точек. Элементарная ячейка в обратной решетке выделена сплошными и штриховыми линиями. Вершинами выбранной ячейки на проекции А7.1 служат точка начала координат и узлы обратной решетки с координатами 100, 001 и 101. Вдоль каждого из направлений обратной решетки на равном расстоянии друг от друга расположены узлы этой решетки. Поскольку $d_{002} = \frac{1}{2}d_{001}$, то узел 002 удален от начала координат на

расстояние, в два раза превышающее расстояние от начала координат до узла 001. Координаты узлов обратной решетки могут быть как положительными, так и отрицательными, и, следовательно, точка начала координат расположена в центре решетки.

До сих пор рассматривались лишь такие семейства плоскостей кристаллической решетки, которые параллельны b , т. е. с индексами типа $(h0l)$. Узлы обратной решетки, отвечающие этим плоскостям кристаллической решетки, лежат в одном и том же сечении обратной решетки (рис. А7.1, в). Чтобы представить себе полную картину обратной решетки, необходимо дополнить ее другими сечениями, индексы (hkl) которых будут иметь ненулевые значения k . В этом случае возникает трехмерная решетка в обратном пространстве, состоящая из узлов, отвечающих плоскостям кристаллической решетки. Таким образом, сечение обратной решетки, изображенное на рис. А7.1, в, представляет собой нулевой слой ($k=0$). Следующий слой, расположенный над данным сечением и имеющий в примитивной решетке точно такое же изображение, будет иметь индексы $h1l$; по аналогии со сказанным слоем, находящийся под данным сечением, будет иметь индексы $h\bar{1}l$. Эти слои называются первым слоем и т. д. Таким образом, обратную

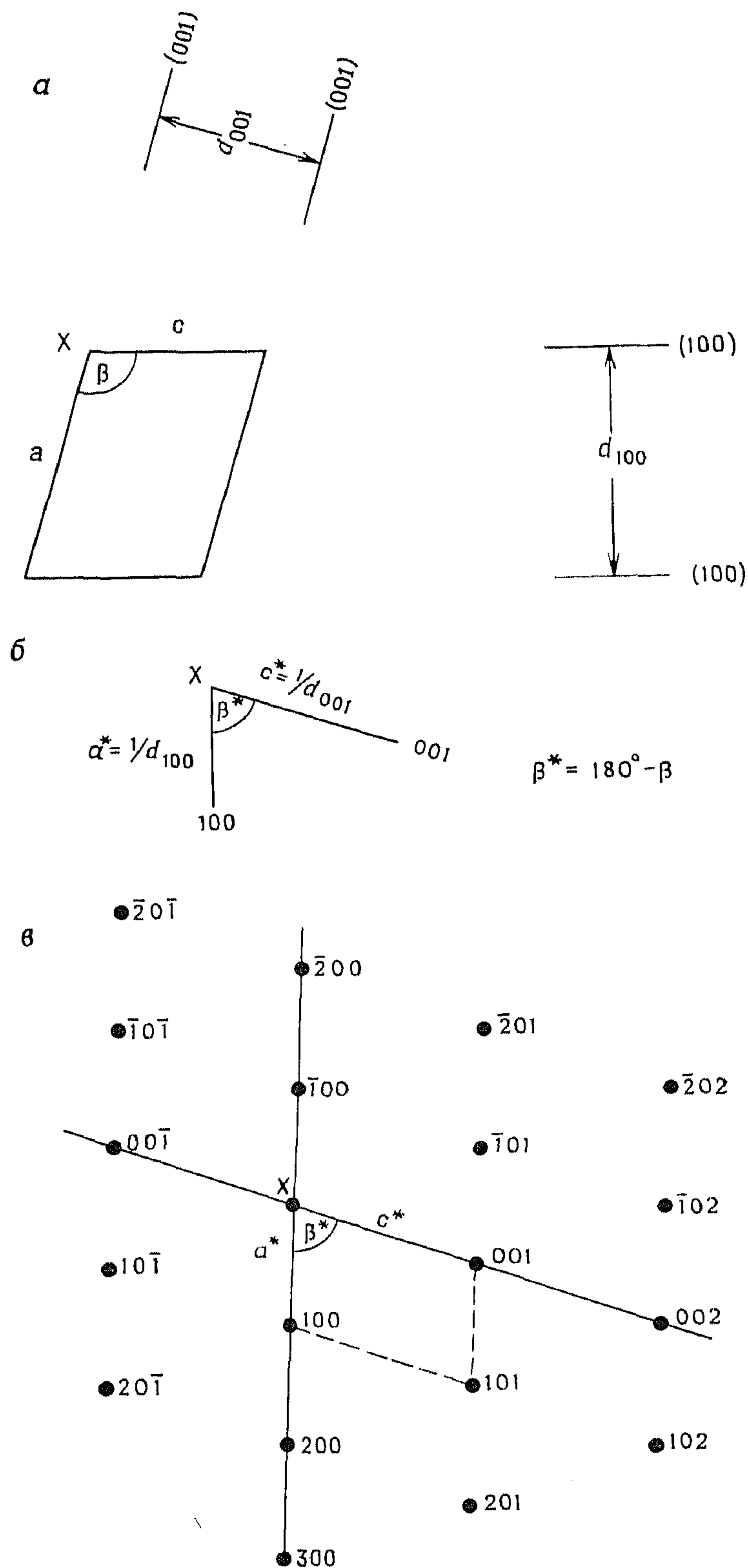


Рис. А7.1. *a* — проекция моноклинной элементарной ячейки на плоскость *ac*; *б* — точки обратной решетки, отвечающей элементарной ячейке, изображенной на рис. *a*; *в* — большее число узлов той же двумерной обратной решетки.

решетку можно рассматривать как бесконечную во всех направлениях. На практике размеры обратной решетки ограничивают некоторым минимальным значениям межплоскостного расстояния d (максимальной величиной $1/d$).

А7.1.1. Доказательство того, что обратная решетка является трехмерной совокупностью узлов. Чтобы доказать сформулированное положение, достаточно показать, что всем семействам плоскостей hkl с одним и тем же значением h отвечают такие точки обратного пространства, которые образуют один слой, перпендикулярный a . Каждому иному значению h соответствует другой (причем каждому свой) слой узлов обратной решетки. Поскольку

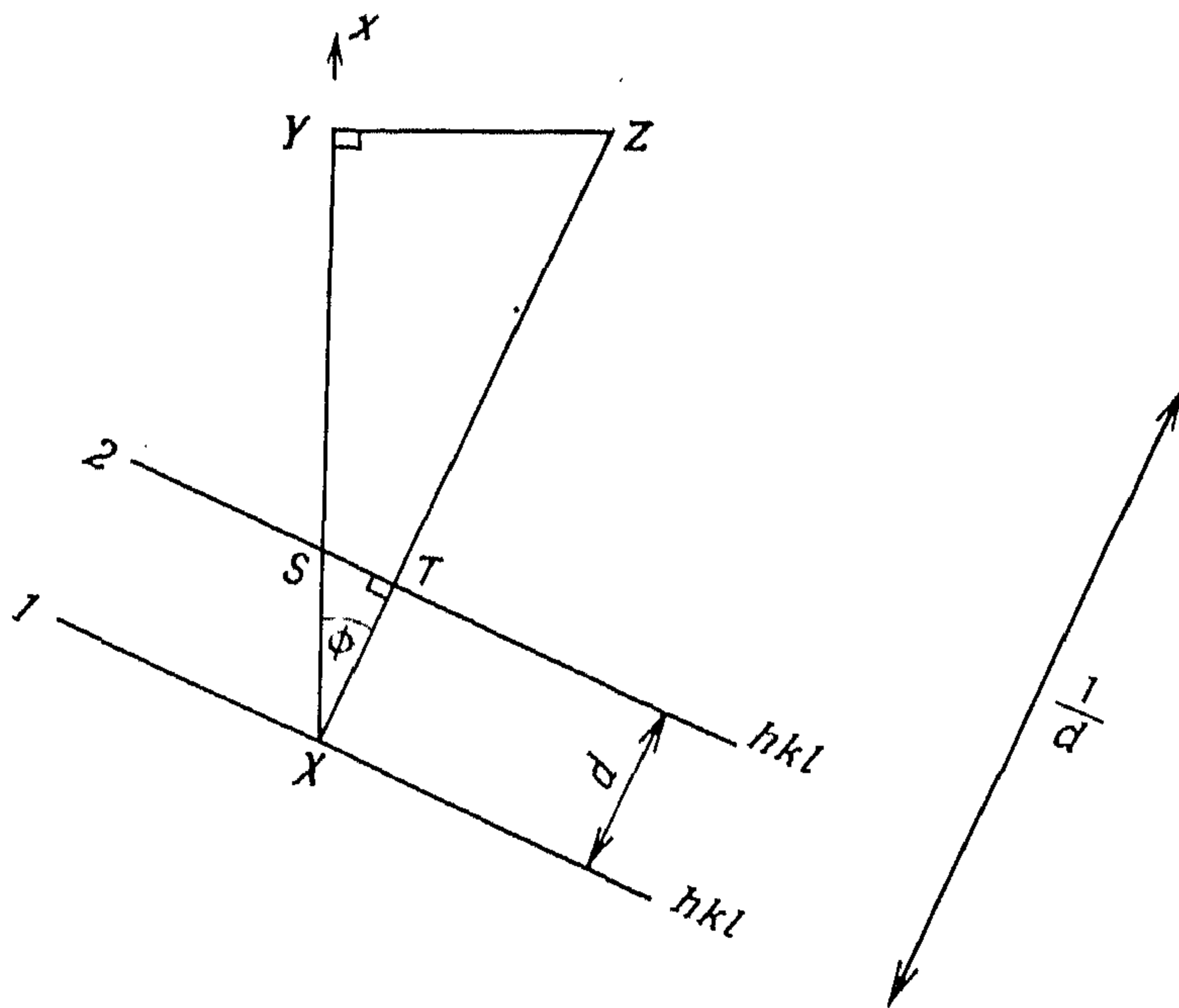


Рис. А7.2. Построение обратной решетки.

такое же доказательство может быть применено к другим семействам плоскостей с постоянными значениями k и l , то узлы обратной решетки должны образовывать периодическую трехмерную структуру.

Рассмотрим рис. А7.2. Пусть одна и та же точка X будет центром решетки как в реальном, так и обратном пространстве. Пусть также ось x кристаллической решетки вертикальна. Никаких предположений относительно величины параметра a элементарной ячейки делать нет необходимости. Показаны также две плоскости (1 и 2) одного семейства плоскостей hkl . Плоскость 1 проходит через начало координат. Плоскость 2 пересекает ось x в точке S . По определению индексов Миллера имеем

$$XS = a/h$$

Пусть точка Z — узел обратной решетки, отвечающий семейству плоскостей hkl . Тогда отрезок прямой XZ перпендикулярен плоскостям hkl , а его длина равна $1/d$:

$$XZ = 1/d$$

В прямоугольном треугольнике XYZ ($\angle XYZ = 90^\circ$) катет XY равен

$$XY = XZ \cos \phi = \frac{1}{d} \cos \phi$$

Величину $\cos \phi$ можно определить из треугольника XST :

$$\cos \phi = XT/XS = d/(a/h)$$

Поэтому

$$XY = 1/d [d/(a/h)] = h/a$$

Поскольку для семейства плоскостей hkl при данном значении h обе величины, стоящие в правой части данного уравнения (a и h), постоянны, то расстояние XY также постоянная величина. Отрезок YZ перпендикулярен отрезку XY , поэтому всем плоскостям hkl с одним и тем же значением h отвечают узлы Z обратной решетки, которые образуют слой, перпендикулярный x . Разным значениям h соответствуют разные слои узлов обратной решетки. Так, например, для $h=0$ точка S должна совпадать с точкой X , и, следовательно, нулевой слой обратной решетки $0kl$ проходит через начало координат X . Первый слой ($1kl$) пересекает ось x на расстоянии $1/a$ от начала координат. Второй слой ($2kl$) пересекает ось x на расстоянии $2/a$ от точки и т. д.

До сих пор обсуждение не затрагивало расположения отдельных узлов внутри одного и того же слоя обратной решетки. Однако эта задача легко решается при рассмотрении семейства плоскостей с постоянными значениями k или l . Так, плоскостям $h0l$, $h1l$, $h2l$ и т. д. отвечают узлы обратной решетки, находящиеся в слоях, перпендикулярных оси y . Эти узлы расположены друг от друга на расстоянии $1/b$. Аналогично узлы обратной решетки, отвечающие плоскостям $hkl0$, $hkl1$ и др., образуют слои, перпендикулярные оси z . Расстояния между узлами в этих слоях равны $1/c$. Каждому из семейств плоскостей отвечает одна точка, которая как бы принадлежит сразу трем слоям обратной решетки. Например, точка 201 находится во втором слое для плоскостей, перпендикулярных оси x , в нулевом слое для плоскостей, перпендикулярных оси y , и в первом слое для плоскостей, перпендикулярных оси z . Поскольку узлы обратной решетки находятся на пересечении различных слоев и поскольку эти слои расположены регулярно в обратном пространстве, то обратная решетка представляет собой регулярную трехмерную конструкцию.

A7.1.2. Соотношение между параметрами кристаллической решетки и параметрами обратной решетки. В предыдущем разделе было показано, что узлы обратной решетки, отвечающие семействам плоскостей $0kl$, $1kl$, $2kl$ и т. д., расположены в слоях, перпендикулярных оси x в реальном пространстве или оси a элементарной ячейки кристалла. В этих же слоях ($0kl$, $1kl$ и т. д.) находятся оси b^* и c^* обратной решетки. К такому выводу можно прийти, рассмотрев, например, рис. A7.1, в, на котором изображено сечение $h0l$ обратной решетки. Видно, что в этом сечении расположены оси a^* и c^* . Поэтому

аналогично

а

и наоборот

ось a перпендикулярна плоскости b^*c^*

ось b перпендикулярна плоскости a^*c^*

ось c перпендикулярна плоскости a^*b^*

ось a^* перпендикулярна плоскости bc

ось b^* перпендикулярна плоскости ac

ось c^* перпендикулярна плоскости ab

Если все углы кристаллической решетки и обратной решетки прямые, т. е. $\alpha = \beta = \gamma = \alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$, то соответствующие пары осей в реальном и обратном пространстве параллельны, т. е. $a \parallel a^*$, $b \parallel b^*$, $c \parallel c^*$. В общем виде соотношения между углами в кристаллической решетке и в обратном прост-

ранстве можно записать следующим образом: $\alpha + \alpha^* = 180^\circ$, $\beta + \beta^* = 180^\circ$, $\gamma + \gamma^* = 180^\circ$.

А7.2. Систематическое погасание рефлексов и обратная решетка

В гл. 5 показано, что существование центрированных (непримитивных) кристаллических решеток — причина систематического погасания определенных рефлексов на рентгенограммах кристаллических веществ. Каждый тип решетки характеризуется собственной совокупностью отсутствующих рефлексов. Кроме того, наличие в кристалле открытых элементов симметрии — плоскостей скользящего отражения или винтовых осей — также ведет к характерному систематическому погасанию рефлексов. Рассмотрим, как это систематическое погасание проявляется в обратной решетке. Прежде всего введем одно допущение.

Как было показано ранее, рентгенограммы, получаемые при съемке монокристаллов, представляют собой непосредственно изображение обратной решетки. Однако интенсивности каждой точки обратной решетки пропорциональны интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных на разных семействах плоскостей кристаллической решетки. Поскольку интенсивности рассеянных рентгеновских лучей существенно меняются при отражении от различных плоскостей, то и интенсивности точек обратной решетки заметно отличаются друг от друга. Чтобы в обратной решетке выделить точки разной интенсивности, последние изображают в виде пятен различного размера (см., например, рис. 3.2). Такое изображение называют *взвешенной обратной решеткой*. Для настоящего изложения представляет интерес лишь сам факт существования или отсутствия рефлексов на рентгенограммах вне зависимости от их интенсивности. Поэтому все разрешенные рефлексы будут изображаться в виде точек одинакового размера. Для того чтобы продемонстрировать трехмерность обратной решетки, на рис. А7.3 предпринята попытка изобразить на одной плоскости различные сечения обратной решетки. С этой целью используются разные обозначения: маленькие темные кружки, большие светлые окружности и крестики, которые относятся к различным сечениям обратной решетки. Большинство обсуждаемых вопросов рассматривается на примере ромбических кристаллов, поскольку именно они характеризуются наибольшим разнообразием типов кристаллических решеток (табл. 5.2).

На рис. А7.3, а изображена обратная решетка, отвечающая примитивной кристаллической решетке Р. В этом случае систематическое погасание рефлексов отсутствует. Следовательно, нулевой слой обратной решетки, видимо, ничем не должен отличаться от первого слоя; более высокие сечения обратной решетки также имеют тот же вид, что и нулевой слой. Начало координат обратной решетки имеет координаты 000.

На рис. А7.3, б приведена обратная решетка, отвечающая объемноцентрированной решетке I. Условием появления рефлексов для такой решетки является: $h + k + l = 2n$. Следовательно, в нулевом слое (темные кружки) присутствуют такие рефлексы, как 200, 020, 110 и 220. В то же время такие рефлексы, как 100, 010, 120 и 210, отсутствуют. В первом слое (светлые окружности) условия систематического погасания иные: в этом сечении обратной решетки такие рефлексы, как 011, 101, 121, 211, присутствуют, а рефлексы 201, 021, 001, 111, 221 отсутствуют. Второй слой имеет такой же внешний вид, как и нулевой слой; третий слой аналогичен первому и т. д.

После внимательного изучения рис. А7.3, б становится очевидным, что возникающие на дифракционной картине рефлексы образуют гранецентрированную решетку. Действительно, легко мысленно представить себе, что рефлексы 000, 200, 020, 220, 002, 202, 022 и 222 относятся к вершинам

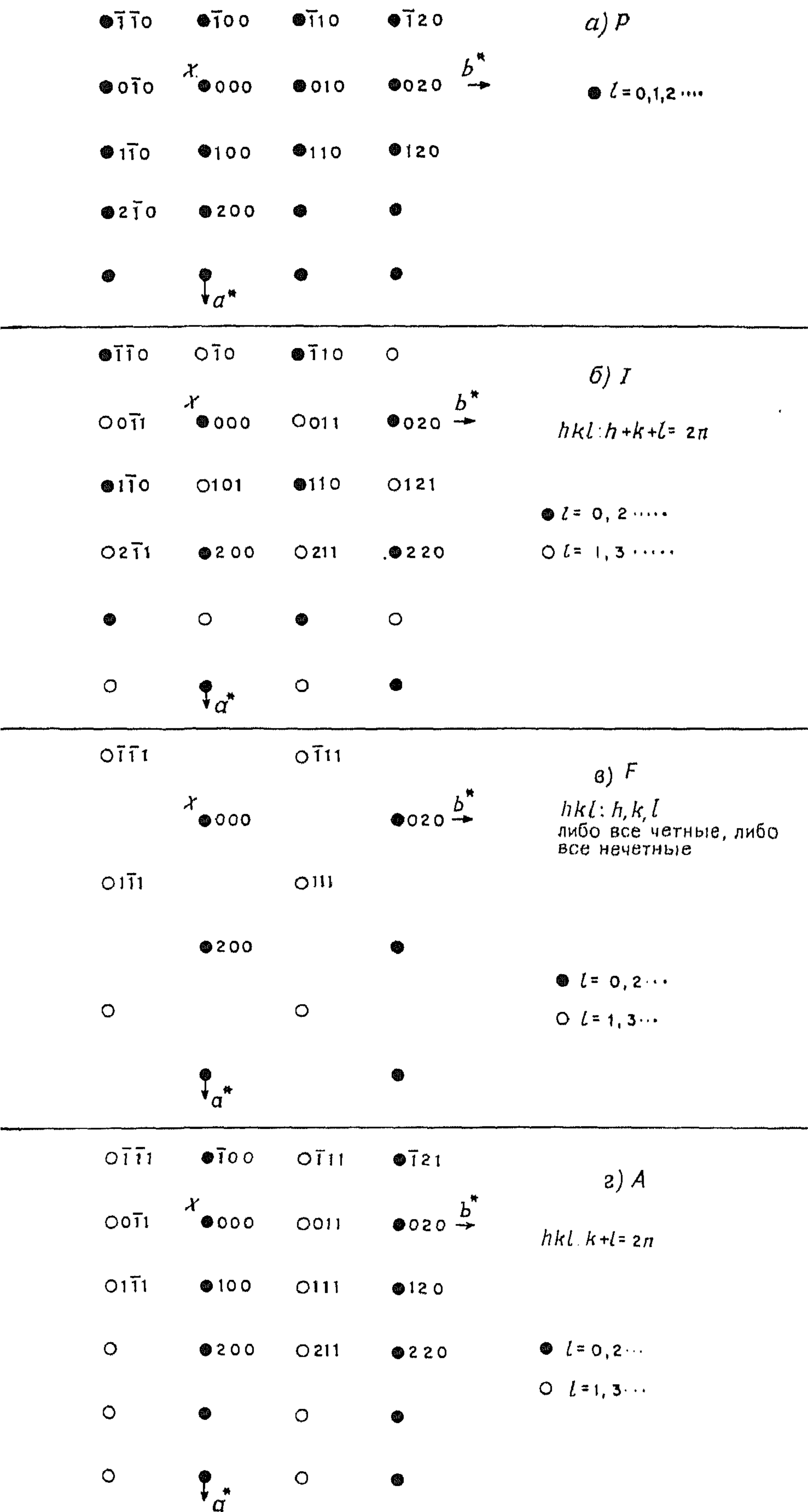
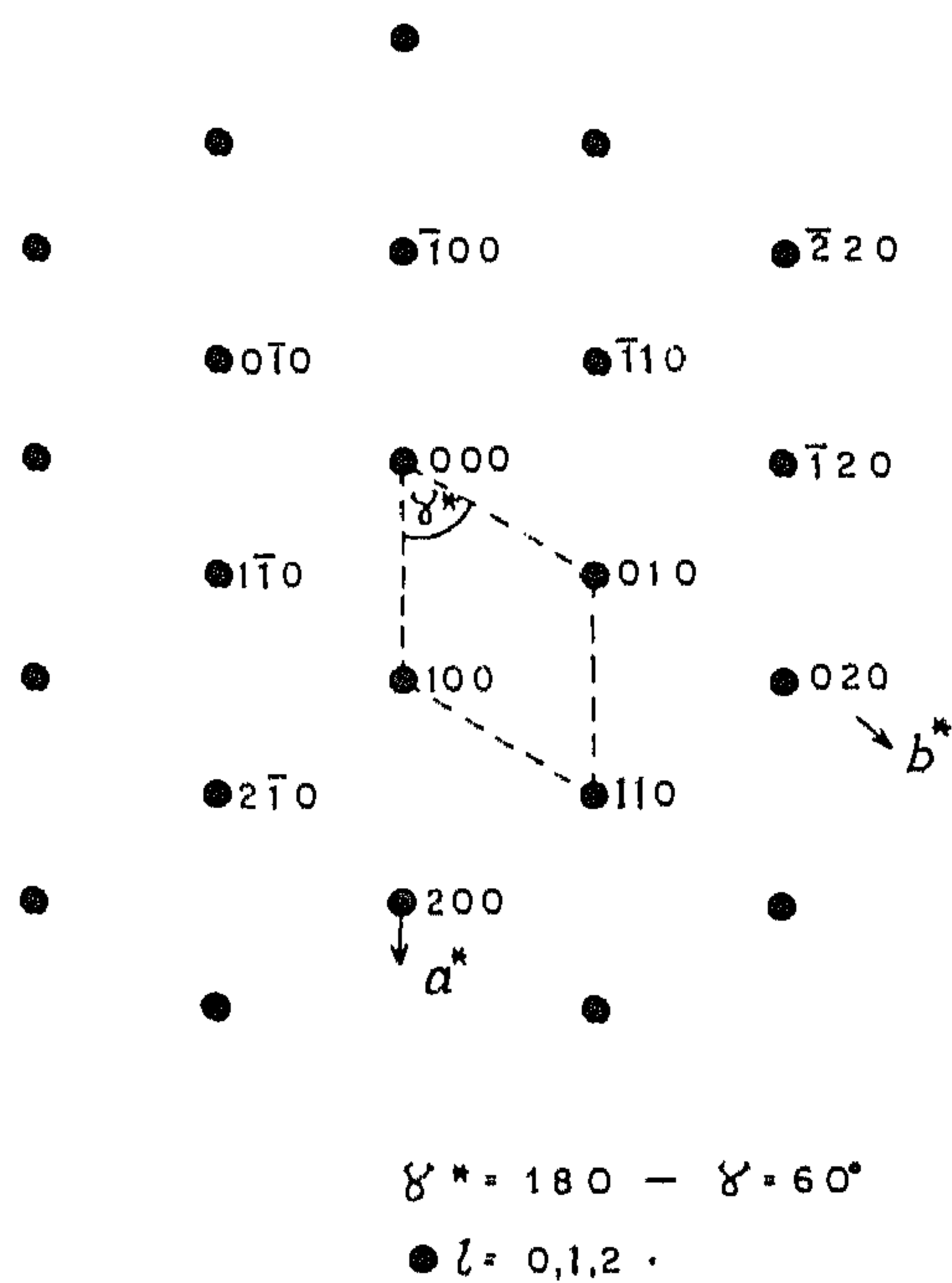


Рис. А7.3 (см. продолжение).

d) P



e) R

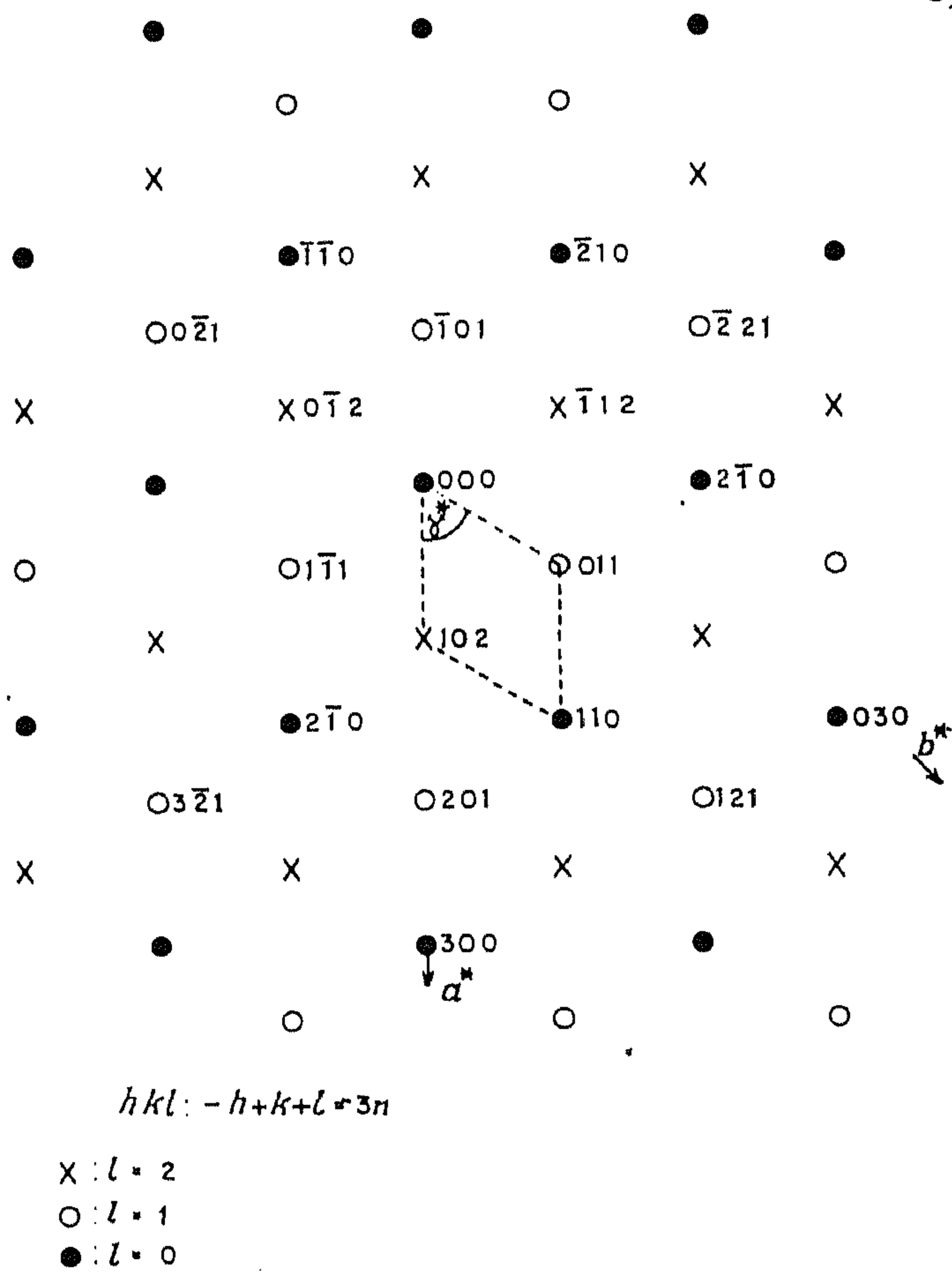


Рис. А7.3 (см. продолжение).

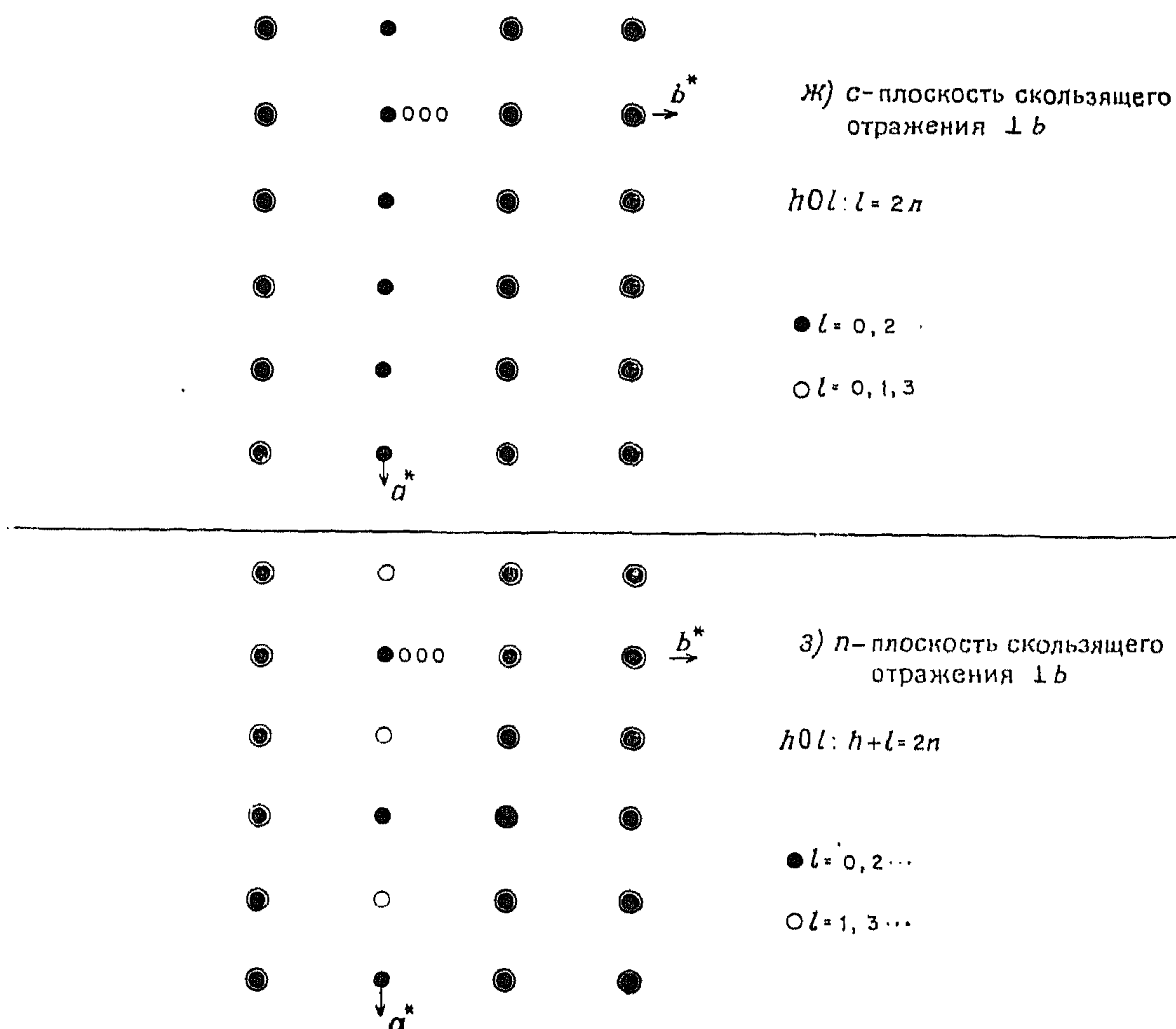


Рис. А7.3. Изображение различных типов систематического погасания в обратных решетках.

гранецентрированной ячейки, рефлексы 110 и 112 — к центрам верхней и нижней граней, а рефлексы 011, 101, 121 и 211 — к центрам боковых граней этой ячейки. Существование такой гранецентрированной ячейки в обратном пространстве не имеет важного самостоятельного значения. Тем не менее обнаруженный факт ее появления дает основание сформулировать не вполне очевидное, но часто повторяемое утверждение: *объемноцентрированной решетке в реальном пространстве соответствует гранецентрированная решетка в обратном пространстве.*

На рис. А7.3, в изображена обратная решетка, отвечающая гранецентрированной кристаллической решетке F. Условием существования рефлексов на рентгенограммах веществ, имеющих такую решетку, является либо четность, либо нечетность всех индексов hkl для каждого из рефлексов. В нулевом слое присутствуют рефлексы 020, 200 и 220 и отсутствуют рефлексы 100, 010, 110, 120, 210 и др. В первом слое присутствуют рефлексы 111, 311, 131 и др., а рефлексы 101, 011, 121, 211 и др. отсутствуют. Имеющиеся рефлексы образуют объемноцентрированную решетку в обратном пространстве. Следовательно, можно утверждать, что *гранецентрированной решетке в реальном пространстве отвечает объемноцентрированная решетка в обратном пространстве.*

На рис. А7.3, г показана обратная решетка, отвечающая кристаллической решетке, в которой центрирована только одна пара граней. Условием

существования рефлексов на рентгенограммах веществ, имеющих кристаллическую решетку А-типа, является четность суммы индексов $k+l$ каждого отдельного рефлекса. Выполнение этого условия приводит к тому, что в каждом слое обратной решетки (рис. А7.3, *г*) отсутствует половина рядов рефлексов, параллельных оси a^* .

Единственным типом кристаллической решетки, который осталось обсудить, является ромбоэдрическая решетка. Ее можно рассматривать как одну из разновидностей гексагональной решетки. На рис. А7.3, *д* изображена примитивная гексагональная обратная решетка. Она отличается от решетки, изображенной на рис. А7.3, *а*, только тем, что угол γ^* в ней равен 60° , в то время как на рис. А7.3, *а* $\gamma^* = 90^\circ$. Ось c^* , как и во всех предыдущих рассмотренных здесь примерах, расположена перпендикулярно плоскости рисунка.

На рис. А7.3, *е* изображена ромбоэдрическая решетка, построенная на тех же осях гексагональной ячейки a^* и b^* , что и в случае, приведенном на рис. А7.3, *д*. Однако две трети всех рефлексов рентгенограммы отсутствуют, так как условие существования рефлексов hkl в данном случае запишется так: $-h+k+l=3n$. Чтобы представить себе всю ромбоэдрическую решетку в целом, необходимо рассмотреть три сечения обратной решетки (при $l=0, 1, 2$).

Ромбоэдрическая ячейка в обратном пространстве может быть построена на осях не гексагональной, а ромбоэдрической решетки. Вершины такой ячейки образуют следующие узлы обратной решетки:

нулевой слой: 000

первый слой: 101, $0\bar{1}1$, $\bar{1}11$

второй слой: 012, $1\bar{1}2$, $\bar{1}02$

третий слой: 003

На рис. 5.35, *а* приведен пример влияния наличия винтовых осей на условия систематического погасания. Если винтовая ось 2_1 параллельна оси c , то единственными рефлексами, на которых проявляется систематическое погасание, будут рефлексы типа $00l$. Те из них, у которых l четное, существуют в обратной решетке.

На рис. А7.3, *ж* и *з* приведены обратные решетки, отвечающие решеткам в реальном пространстве, которые содержат два типа плоскостей скользящего отражения. Так, в случае, изображенном на рис. А7.3, *ж* плоскость скользящего отражения c расположена перпендикулярно оси b . При отражении в плоскости c происходит смещение на $c/2$. Условие систематического погасания в этом случае проявляется в том, что в обратной решетке присутствуют те рефлексы с индексами $h0l$, у которых l четное. Поэтому в плоскости $h0l$ отсутствует половина рядов рефлексов, параллельных оси a^* . Если плоскость скользящего отражения c перпендикулярна оси a кристаллической решетки, то на рентгенограмме проявляются лишь те из рефлексов $0kl$, у которых $l=2n$.

На рис. А7.3, *з* показано влияние наличия диагональной плоскости скользящего отражения n на систематическое погасание рефлексов. Плоскость отражения перпендикулярна оси b , период трансляции равен $(a/2 + c/2)$. Условие существования рефлексов $h0l$ в этом случае запишется так: $h+l=2n$, т. е. в плоскости $h0l$ половина рядов рефлексов отсутствует.

Третьим типом плоскостей скользящего отражения является плоскость d . Такие плоскости встречаются нечасто и только в системах с ромбической, тетрагональной и кубической симметрией. В ромбических кристаллографических системах систематическое погасание проявляется лишь на рефлексах типа $h0l$ (и/или $hk0$, $0kl$). Условием существования рефлексов $h0l$ является: $h+l=4n$. В тетрагональных и кубических системах наличие плоскостей скользящего отражения d -типа сказывается на рефлексах hhl . Для них условие существования рефлексов: $2h+l=4n$. Схемы обратных решеток, отвечающих решеткам в реальном пространстве, которые содержат

плоскости скользящего отражения третьего типа, здесь не приведены. Они могут быть построены тем же методом, что и другие обсужденные выше обратные решетки (рис. А7.3, а—з).

А7.3. Дифракция и обратная решетка. Сфера отражения Эвальда

Результаты дифракции можно обсуждать, рассматривая отражение рентгеновских лучей от плоскостей кристаллической решетки в реальном пространстве или дифракционную картину, возникающую в обратном пространстве. Первый из этих подходов был обсужден в гл. 5. Ниже развит подход, основанный на применении представлений об обратной решетке.

На рис. А7.4, а показано семейство плоскостей hkl , характеризующееся межплоскостным расстоянием d . Пусть точка X — начало координат обратной решетки, а точка Z — точка обратного пространства, отвечающая плоскостям hkl . Отрезок YZ перпендикулярен XZ , угол $XYZ = \theta$:

$$\sin \theta = XZ/XY = \frac{1}{d} \left| XY \right|$$

$$XY = \frac{1}{d \sin \theta}$$

Согласно закону Брэгга, $1/d \sin \theta = 2/\lambda$, следовательно,

$$XY = 2/\lambda$$

Таким образом, треугольник XYZ можно использовать для иллюстрации выполнения условий дифракции и закона Брэгга. Поскольку этот треугольник прямоугольный, то точки X , Y и Z расположены на окружности с диаметром XY (рис. А7.4, б). Пусть исследуемый образец помещен в центр окружности (точка O). Тогда OY и OZ соответствуют направлениям распространения первичного и отраженного рентгеновских лучей, и OZ параллелен XY' . Начало координат обратной решетки не совпадает с положением самого образца. Однако совершенно непонятно, почему они должны совпадать.

Дифракционные эксперименты организуются таким образом, что исследуемый образец либо вращается, либо в нем присутствуют кристаллы, различным образом ориентированные в пространстве. Следовательно, обратная решетка также вращается или принимает различные ориентации. Закон Брэгга выполняется (т. е. дифракция наблюдается) только в случае реализации тех условий, которые вытекают из рис. А7.4, б, т. е. когда точки обратной решетки попадают на изображенную на рис. А7.4, б окружность. В трехмерном пространстве при анализе распространения отраженных лучей во всех направлениях такая окружность превращается в сферу. Эту сферу называют сферой отражения Эвальда. Цель методических усилий экспериментаторов, занимающихся рентгенографическим исследованием монокристаллов, состоит в ориентации или вращении кристалла таким образом, чтобы различные точки обратной решетки в определенные моменты съемки попадали бы на сферу отражения. Каждый раз, когда точки обратной решетки оказываются на сфере отражения, пучок отраженных лучей распространяется в выбранном направлении OZ . Фиксируя эти различные отраженные лучи, можно получить картину обратной решетки. В рамках некоторых методов, в частности в рамках прецессионного метода, непосредственно получают неискаженную картину обратной решетки. В рамках других методов исследования, например при съемке вайссенбергограмм, получают искаженную картину обратной решетки.

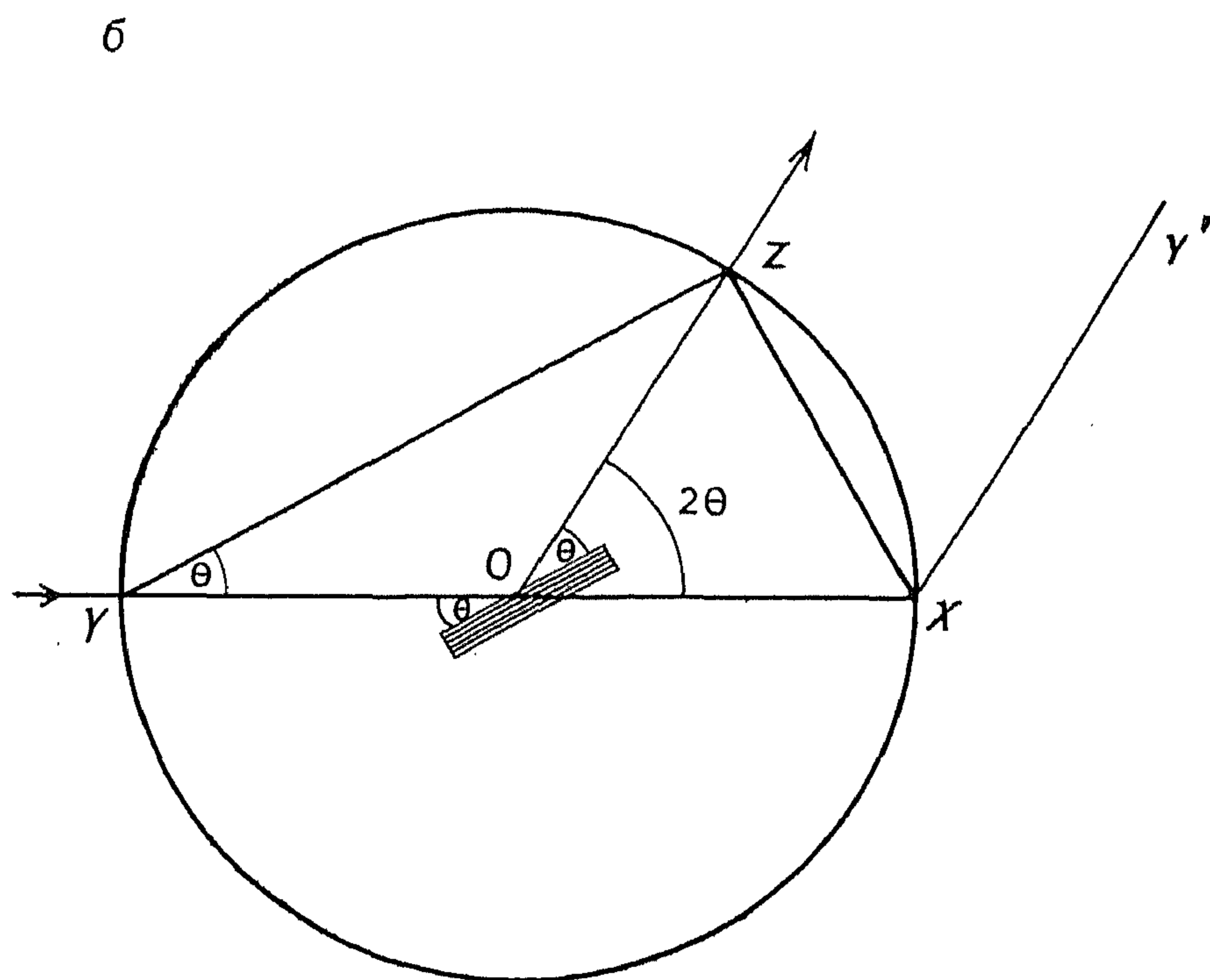
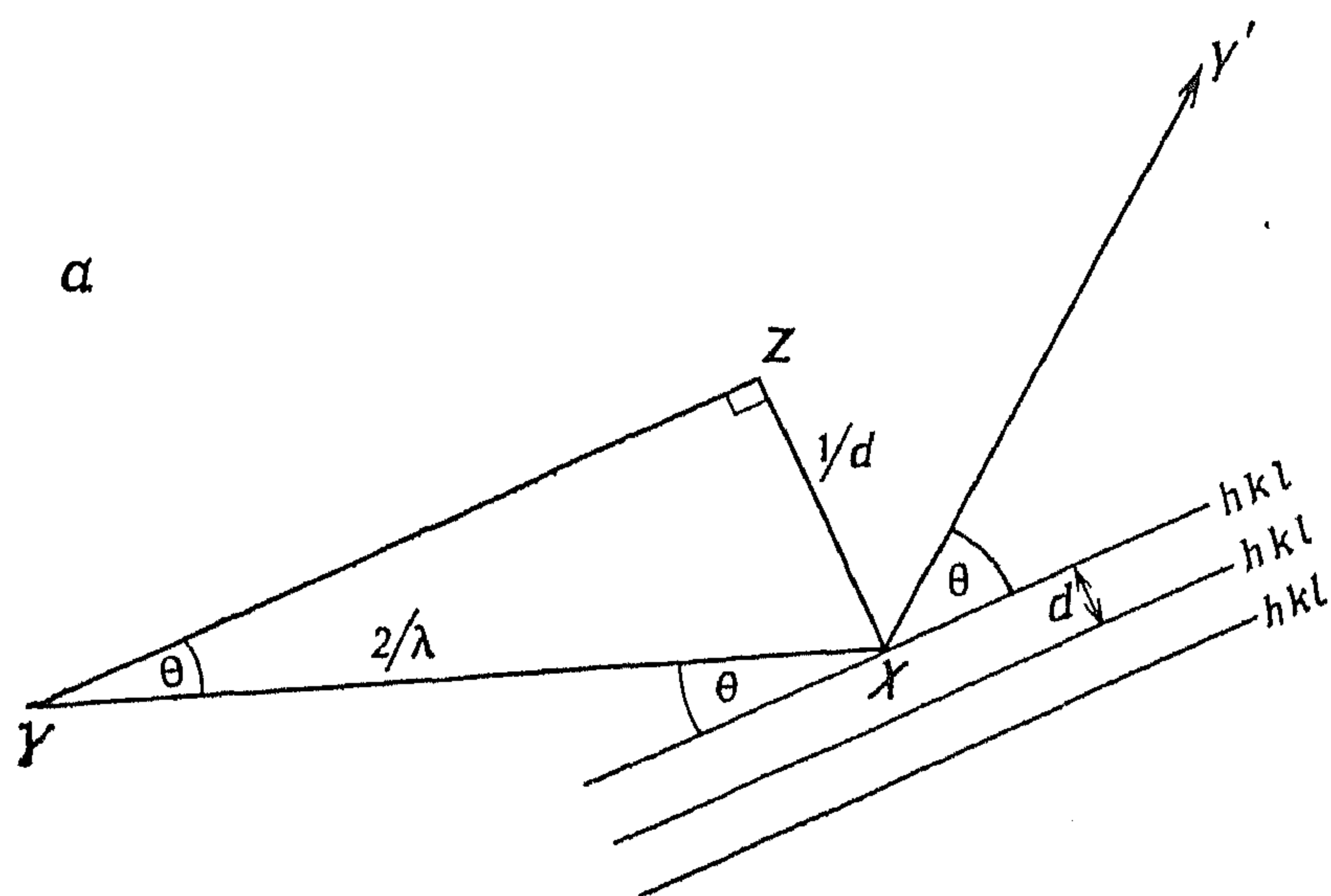


Рис. А7.4. Возникновение сферы отражения Эвальда.

А8. Уравнение Аррениуса для ионной проводимости

Перенос ионов в кристаллических твердых веществах, стеклах или расплавах осуществляется путем активируемых перескоков ионов из одного положения в другое. На рис. А8.1, а схематически показана зависимость энергии от пространственной координаты при движении ионов Na^+ в кристаллическом Na^+ -проводящем материале (показано движение вдоль одного из направлений). Положения А и В в кристалле отвечают позициям, которые ионы натрия занимают большую часть времени. Они характеризуются наименьшими значениями потенциальной энергии. Между позициями А и В потенциальная энергия принимает максимальные значения. Через эти седловидные точки ионы Na^+ перескакивают в процессе своего движения по кристаллической решетке. Потенциальная энергия катионов в позициях А и В одинакова.

Все ионы в твердом веществе обладают определенным запасом тепловой энергии. Вследствие этого они колеблются около своего равновесного положения с частотой ν , равной $\sim 10^{12} - 10^{13}$ Гц. В отсутствии внешнего электрического поля энергия системы колеблющихся ионов характеризуется определенным распределением по различным энергетическим уровням. При температуре T (в кельвинах) вероятность того, что ион Na^+ обладает колебательной энергией, большей, чем E , и может перепрыгнуть из позиции А

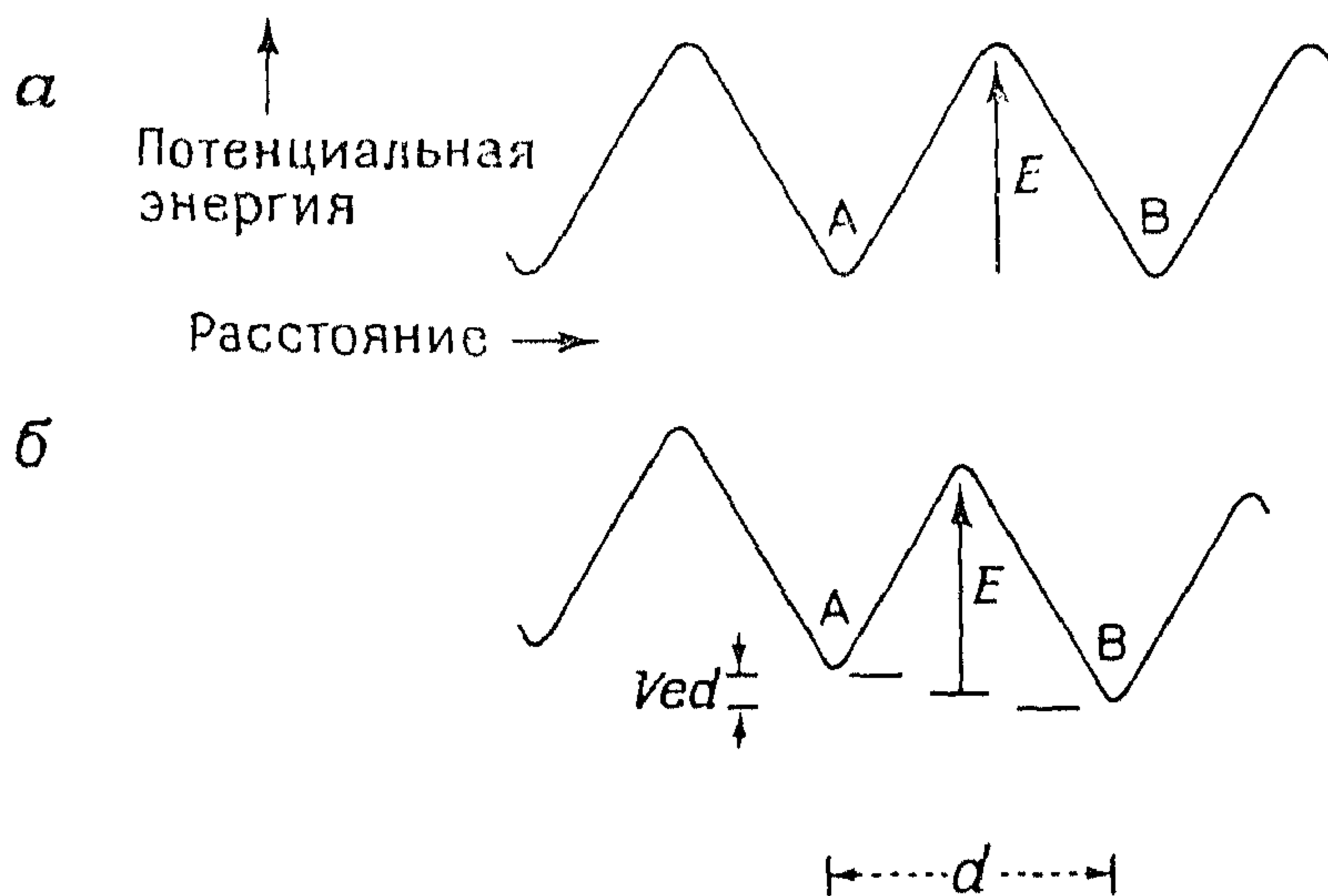


Рис. А8.1. Схема движения иона в твердом теле.

в позицию В или обратно, пропорционально величине $\exp(-E/kT)$ (где k — постоянная Больцмана). Число прыжков (в секунду) каждого иона в среднем пропорционально $\nu \exp(-E/kT)$. Таким образом, и в отсутствие внешнего электрического поля некоторые катионы способны случайно перепрыгивать из одной позиции в другую (естественно, если соседняя позиция не занята). Поскольку вероятность прыжков в разных направлениях одинакова, в целом в кристалле отсутствует электрический ток.

Если к кристаллу приложено внешнее электрическое поле, то схема зависимости потенциальной энергии от пространственной координаты несколько меняется (рис. А8.1, б). Потенциальные барьеры, находящиеся на пути движения ионов Na^+ к отрицательному электроду, слегка понижаются, а барьеры, находящиеся на пути движения к положительному электроду, слегка повышаются. Величину возникающей разности высоты потенциальных барьеров можно рассчитать следующим образом.

Пусть напряжение внешнего поля равно V , тогда для перемещения иона с зарядом e на расстояние d в направлении действия поля необходимо

затратить работу, равную Ved . Величина произведенной работы соответствует разности потенциальной энергии между позициями A и B . Энергетический барьер на пути движения ионов в двух направлениях $A \rightarrow B$ и $B \rightarrow A$ становится равным $(E - 1/2Ved)$ и $(E + 1/2Ved)$. Следовательно, более вероятен перескок иона из положения A в положение B , а не наоборот.

Оценим общую вероятность перескока P иона из позиции A в позицию B :

$$P \propto v \exp \left[\frac{-(E - 1/2Ved)}{kT} \right] - v \exp \left[\frac{-(E + 1/2Ved)}{kT} \right] \\ \propto v \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \left[\exp \left(\frac{eVd}{2kT} \right) - \exp \left(-\frac{eVd}{2kT} \right) \right]$$

Выражение в квадратных скобках можно разложить в степенной ряд; можно показать, что при $eVd \ll kT$ в разложении останется лишь первый член ряда. Тогда

$$P \propto \frac{eVdv}{kT} \exp \left(-\frac{E}{kT} \right)$$

Средняя скорость движения иона u — функция P и d :

$$u = Pd$$

а подвижность иона равна

$$\mu = u/V$$

Величина электропроводности σ связана с подвижностью иона уравнением

$$\sigma = Ne\mu$$

где N — число движущихся ионов. Откуда имеем

$$\sigma = \frac{Ne^2d^2v}{gkT} \exp \left(\frac{\Delta S}{k} \right) \exp \left(-\frac{E}{kT} \right)$$

где $\exp(\Delta S/k)$ — коэффициент пропорциональности, ΔS — энтропия активации, а g — геометрический фактор, позволяющий учитывать вероятность того, что данный ион может перескакивать в нескольких направлениях. Выведенное уравнение часто записывают в ином виде

$$\sigma T = \frac{Ne^2d^2v}{gk} \exp \left(\frac{\Delta S}{k} \right) \exp \left(-\frac{E}{kT} \right)$$

После логарифмирования это уравнение удобно использовать для построения зависимости $\lg \sigma T$ от T^{-1} ; график должен изображаться прямой, наклон которой дает величину $-E/k$, а координата точки пересечения прямой с осью y — величину $(Ne^2d^2v/gk) \exp(\frac{\Delta S}{k})$. Иногда концентрация подвижных ионов N меняется с температурой по закону

$$N = N_0 \exp \left(\frac{\Delta S_{\text{обр}}}{k} \right) \exp \left(-\frac{E_{\text{обр}}}{kT} \right)$$

где N_0 — общее число потенциально возможных подвижных ионов в структуре, $E_{\text{обр}}$ и $\Delta S_{\text{обр}}$ — энергия активации и энтропия образования подвижных ионов.

Объединяя два последних уравнения, получаем

$$\sigma T = \frac{e^2d^2v}{gk} N_0 \exp \left(\frac{\Delta S + \Delta S_{\text{обр}}}{k} \right) \exp \left(-\frac{E + E_{\text{обр}}}{kT} \right)$$

А9. Некоторые свойства элементов

Элемент	Химический знак	Атомная масса	Электронная конфигурация	Порядковый номер	Основные степени окисления	Длины химических связей в окислородных соединениях (А) и координационные числа (указанные в скобках) Г	Температура плавления, °С	Кристаллографические параметры: элементарная ячейка или кристаллическая структура; параметры решетки (А) (температура) °С
Азот	N	14,01	(He)2s ² 2p ³	7	(2, 3, 4), 5	N(V)—O (3) 1,28	—210	Гекс: 4,03, 6,59 (—234 °С)
Активный	As	(227)	(Rn)6d ¹ 7s ²	89	3		1050	ГЦК; 5,311 (комн. темп.)
Алюминий	Al	26,98	(Ne)3s ² 3p ¹	13	3	Al—O (4) 1,79; Al—O (6) 1,93	660	ГЦК; 4,0495 (25 °С)
Америций	Am	(243)	(Rn)5f ⁷ 7s ²	95	3, 4	Am(III)—O (6) 2,40; Am(IV)—O (8) 2,35	850	Гекс. АВАС; 3,642, 11,76 (комн. темп.)
Аргон	Ar	39,95	(Ne)3s ² 3p ⁶	18	1		—189	ГЦК; 5,42 (—233 °С)
Астат	At	(210)	(Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵	85	2		710	ОЦК; 5,019 (комн. темп.)
Барий	Ba	137,34	(Xe)6s ²	56	2	Ba—O (6) 2,76; Ba—O (12) 3,00	1280	ГПУ; 2,2856, 3,5832 (25 °С)
Бериллий	Be	9,01	(He)2s ²	4	2	Be—O (3) 1,57; Be—O (4) 1,67		
Берклий	Bk	(247)	(Rn)5f ⁸ 6d ¹ 7s ²	97	3, (4)	Bk(III)—O (6) 2,36; Bk(IV)—O (8) 2,33		
Бор	B	10,81	(He)2s ² 2p ¹	5	3	B—O (3) 1,42; B—O (4) 1,52	2300	Тетр; 8,73, 5,03 (комн. темп.)
Бром	Br	79,91	(Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	35	1, (3, 5, 7)	Br(VII)—O (4) 1,66	—7	Ромб; 4,48, 6,67, 8,72 (—150 °С)
Ванадий	V	50,94	(Ar)3d ³ 4s ²	23	2—5	V(II)—O (6) 2,19; V(V)—O (4) 1,76	1920	ОЦК; 3,028 (30 °С)
Висмут	Bi	208,98	(Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	83	1, 3, (5)	Bi(III)—O (6) 2,42; Bi(III)—O (8) 2,51	271	R3m; 4,7457, 57°14,2' (31 °С)
Водород	H	1,01	1s ¹	1	1	H—O 1,02 до 1,22	—259	Гекс; 3,75, 6,12 (—271 °С)
Вольфрам	W	183,85	(Xe)4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	74	(4), 6	W(VI)—O (4) 1,81; W(VI)—O (6) 1,98	3380	ОЦК; 3,1650 (25 °С)
Гадолиний	Gd	157,25	(Xe)4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	64	3	Gd—O (7) 2,44	1320	ГПУ; 3,6315, 5,777 (20 °С)

Галлий	Ga	69,72	(Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	31	(1), 3	Ga—O (4) 1,87; Ga—O (6) 2,00	30	Ромб; 4,520, 7,661, 4,526 (20 °С)
Гафний	Hf	178,49	(Xe)4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	72	4	Hf—O (6) 2,11; Hf—O (8) 2,23	2000	ГПУ; 3,1946, 5,0511 (24 °С)
Гелий	He	4,00	1s ²	2	—		—270	
Германий	Ge	72,59	(Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	32	(2), 4	Ge—O (4) 1,79; Ge—O (6) 1,94	958	Алмаз; 5,6575 (20 °С)
Гольмий	Ho	164,93	(Xe)4f ¹¹ 6s ²	67	3	Ho—O (6) 2,30; Ho—O (8) 2,42	1500	ГПУ; 3,5761, 5,6174 (20 °С)
Диспрозий	Dy	162,50	(Xe)4f ¹⁰ 6s ²	66	3, (4)	Dy(III)—O (6) 2,31	1500	ГПУ; 3,5923, 5,6545 (20 °С)
Европий	Eu	151,96	(Xe)4f ⁷ 6s ²	63	2,3	Eu(III)—O (6) 2,35; Eu(III)—O (7) 2,43	900	ОЦК; 4,578 (20 °С)
Железо	Fe	55,85	(Ar)3d ⁶ 4s ²	26	2,3, (4,6)	Fe(II)—O (6) 2,18; Fe(III)—O (4) 1,86	1539	ОЦК; 2,8664 (20 °С)
Золото	Au	196,97	(Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	79	(1), (3)	Au(III)—O (4) 2,10	1063	ГЦК; 4,0783 (25 °С)
Индий	In	114,82	(Kr)4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	49	(1), 3	In—O (6) 2,18; In—O (8) 2,32	156	Тетр; 3,2512, 4,9467 (20 °С)
Иридий	Ir	192,22	(Xe)4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	77	3,4, (6)	Ir(III)—O (6) 2,13; Ir(IV)—O (6) 2,03	2443	ГЦК; 3,8389 (комн. темп.)
Иттербий	Yb	173,04	(Xe)4f ¹⁴ 6s ²	70	2,3	Yb(III)—O (6) 2,26; Yb(III)—O (9) 2,38	824	ГЦК; 5,481 (20 °С)
Иттрий	Y	88,91	(Kr)4d ¹ 5s ²	39	3	Y—O (6) 2,29; Y—O (9) 2,50	1500	ГПУ; 3,6451 5,7305 (20 °С)
Иод	I	126,90	(Kr)4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	53	1, (3,5,7)	I(V)—O (3) 1,83	114	Ромб; 4,792, 7,271, 9,773 (комн. темп.)
Кадмий	Cd	112,40	(Kr)4d ¹⁰ 5s ²	48	2	Cd—O (4) 2,19; Cd—O (6) 2,35	321	ГПУ; 2,9788, 5,6167 (21 °С)
Калий	K	39,10	(Ar)4s ¹	19	1	K—O (6) 2,78	63	ОЦК; 5,32 (20 °С)
Калифорний	Cf	(249)	(Rn)5f ¹⁰ 7s ²	98	3	K—O (12) 3,00		
Кальций	Ca	40,08	(Ar)4s ²	20	2	Ca—O (6) 2,40; Ca—O (8) 2,47	850	ГЦК; 5,582 (18 °С)
Кислород	O	16,00	(He)2s ² 2p ⁴	8	(1), 2		—219	Куб; 6,83 (—225 °С)
Кобальт	Co	53,93	(Ar)3d ⁷ 4s ²	27	2,3	Co(II)—O (6) 2,05÷2,14; Co(III)—O (6) 1,93÷ ÷2,01	1492	ГПУ; 2,507, 4,069 (комн. темп.)
Кремний	Si	28,09	(Ne)3s ² 3p ²	14	4	Si—O (4) 1,66; Si—O (6) 1,80	1410	Алмаз; 5,4305 (комн. темп.)

Элемент	Химический знак	Атомная масса	Электронная конфигурация	Порядковый номер	Основные степени окисления	Длины химических связей в кислородных соединениях (А) и координационные числа (указанные в скобках) r	Температура плавления, °C	Кристаллографические параметры: элементарная ячейка или кристаллическая структура; параметры решетки (А) (температура) d
Криптон	Kr	83,80	(Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	36	2, 4, 6		-157	ГЦК; 5,68 (-191 °C)
Ксенон	Xe	131,30	(Kr)4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	54	3, (4)		-112	ГЦК; 6,24 (-185 °C)
Кюрий	Cm	(247)	(Rn)5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	96		Cm(III)—O (6) 2,38; Cm(IV)—O (8) 2,35		
Лантан	La	138,91	(Xe)5d ¹ 6s ²	57	3	La—O (6) 2,46; La—O (10) 2,68	920	Гекс; АВАС; 3,770, 12,131 (20 °C)
Литий	Li	6,94	(He)2s ¹	3	1	Li—O (4) 1,99; Li—O (6) 2,14	180	ОЦК; 3,5092 (20 °C)
Люренсий	Lr	(257)	(Rh)5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	103	3			
Лютеций	Lu	174,97	(Xe)4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	71	3	Lu—O (6) 2,25; Lu—O (8) 2,37	1700	ГПУ; 3,5050, 5,5486 (20 °C)
Магний	Mg	24,31	(Ne)3s ²	12	2	Mg—O (4) 1,89; Mg—O (6) 2,12	650	ГПУ; 3,2094, 5,2105 (25 °C)
Марганец	Mn	54,94	(Ar)3d ⁵ 4s ²	25	2, 3, 4, 7	Mn(II)—O (6) ~2,10; Mn(VII)—O (4) 1,66	1250	Куб; 8,914 (25 °C)
Менделеев	Md	(256)	(Rn)5f ¹³ 7s ²	101	3			
Медь	Cu	63,54	(Ar)3d ¹⁰ 4s ¹	29	1, 2	Cu(I)—O (2) 1,86; Cu(II)—O (6) 1,97÷2,66	1083	ГЦК; 3,6147 (20 °C)
Молибден	Mo	95,94	(Kr)4d ⁵ 5s ¹	42	(3, 4, 5), 6	Mo(VI)—O (4) 1,82; Mo(VI)—O (6) 2,00	2620	ОЦК; 3,1469 (20 °C)
Мышьяк	As	74,92	(Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	33	3, 5	As(V)—O (4) 1,74; As(V)—O (6) 1,90	814	R3m; 4,131, 54°10' (25 °C)
Натрий	Na	22,99	(Ne)3s ¹	11	1	Na—O (4) 2,39; Na—O (9) 2,72	98	ОЦК; 4,2906 (20 °C)
Неодим	Nd	144,24	(Xe)4f ⁴ 6s ²	60	3, (4)	Nd—O (6) 2,40; Nd—O (8) 2,52	1024	Гекс; АВАС; 3,6582, 11,802 (20 °C)
Неон	Ne	20,18	(He)2s ² 2p ⁶	10	—		-249	ГЦК; 4,52 (-268 °C)
Нептуний	Np	(237)	(Rn)5f ⁵ 7s ²	93	(2,3), 4, (6,7)	Np(II)—O (6) 2,50; Np(IV)—O (8) 2,38	640	Ромб, 4,723, 4,887, 6, 663 (20 °C)

Никель	Ni	58,71	(Ar)3d ⁸ 4s ²	28	2, (3)	Ni(II)—O (6) 2,10; Ni(III)—O (6) 1,98	1453	ГЦК; 3,524 (18 °C)
Ниобий	Nb	92,91	(Kr)4d ⁴ 5s ¹	41	(4), 5	Nb(V)—O (6) 2,04; Nb(V)—O (7) 2,06	2420	ОЦК; 3,006 (20 °C)
Нобелий	No	(253)	(Rn)5f ¹⁴ 7s ²	102	3		232	Тетр; 5,8315, 3,1814 (25 °C)
Олово	Sn	118,69	(Kr)4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	50	2, 4	Sn(II)—O (8) 2,62; Sn(IV)—O (6) 2,09	2700	ГПУ; 2,7353, 4,3191 (20 °C)
Осмий	Os	190,20	(Xe)4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	76	4, (6), 8	Os(IV)—O (6) 2,03	1552	ГЦК; 3,8907 (22 °C)
Палладий	Pd	106,40	(Kr)4d ¹⁰	46	2, (4)	Pd(II)—O (4) 2,04; Pd(IV)—O (6) 2,02	1769	ГЦК; 3,9239 (20 °C) Монокл.; 6,18, 4,82, 10,97, 101,81° (21 °C)
Платина	Pt	195,09	(Xe)4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	78	4, (6)	Pt(IV)—O (6) 2,03	254	Куб.; 3,345 (10 °C)
Плутоний	Pu	(242)	(Rn)5f ⁶ 7s ²	94	3, 4, 6	Pu(III)—O (6) 2,40; Pu(IV)—O (8) 2,36	935	Гекс.; АВАС; 3,6702, 11,828, (20 °C)
Полоний	Po	(210)	(Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	84	2, 4	Po(IV)—O (8) 2,50	3000	Тетр.; 3,935, 3,238 (комн. темп.)
Празеодим	Pr	140,91	(Xe)4f ³ 6s ²	59	3, (4)	Pr(III)—O (6) 2,41; Pr(IV)—O (8) 2,39	700	
Прометий	Pm	(147)	(Xe)4f ⁵ 6s ²	61	3	Pm(III)—O (6) 2,38	—71	
Протактиний	Pa	(231)	(Rn)5f ² 6d ¹ 7s ²	91	4, 5	Pa(IV)—O (8) 2,41; Pa(V)—O (9) 2,35	3170	ГПУ; 2,760, 4,458 (комн. темп.)
Радий	Ra	(226)	(Rn)7s ²	88	2		1960	ГЦК; 3,8044 (20 °C)
Радон	Rn	(222)	(Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶	86	—		—39	R3m; 3,005, 70°32' (—46 °C)
Рений	Re	186,23	(Xe)4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	75	3, 4, 5, 7	Re(IV)—O (6) 2,03; Re(VII)—O (6) 1,97	39	ОЦК; 5,70 (20 °C)
Родий	Rh	102,91	(Kr)4d ⁸ 5s ¹	45	3, (4, 6)	Rh(III)—O (6) 2,07; Rh(IV)—O (6) 2,02	2400	ГПУ; 2,7058, 4,2816 (25 °C)
Ртуть	Hg	200,59	(Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	80	1, 2	Hg(I)—O (3) 2,37; Hg(II)—O (2) 2,09	1052	R; 8,996, 23°13' (20 °C)
Рубидий	Rb	85,47	(Kr)5s ¹	37	1	Rb—O (6) 2,89; Rb—O (12) 3,13	327	ГЦК; 4,9502 (25 °C)
Рутений	Ru	101,07	(Kr)4d ⁷ 5s ¹	44	4, (6), 8	Ru(III)—O (6) 2,08; Ru(IV)—O (6) 2,02	217	Гекс.; 4,3656, 4,9590(25 °C)
Самарий	Sm	150,35	(Xe)4f ⁶ 6s ²	62	(2), 3	Sm(III)—O (6) 2,36; Sm(III)—O (8) 2,49		
Свинец	Pb	207,19	(Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	82	2, 4	Pb(II)—O (4) 2,34; Pb(IV)—O (6) 2,18		
Селен	Se	78,96	(Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	34	(2), 4, 6	Se(VI)—O (4) 1,69		

Продолжение таблицы

Элемент	Химический знак	Атомная масса	Электронная конфигурация	Порядковый номер	Основные степени окисления	Длины химических связей в кислородных соединениях (А) и координационные числа (указанные в скобках) Г	Температура плавления, °С	Кристаллографические параметры: элементарная ячейка или кристаллическая структура; параметры решетки (А) (температура) Д
Сера	S	32,06	(Ne)3s ² 3p ⁴	16	2, 4, 6	S(VI)—O (4) 1,52	119	Ромб.; 10,414, 10,845, 24,369 (комн. темп.)
Серебро	Ag	107,87	(Kr)4d ¹⁰ 5s ¹	47	1, (2)	Ag(I)—O (2) 2,07; Ag(I)—O (8) 2,70	961	ГЦК; 4,0857 (20 °С)
Скандий	Sc	44,96	(Ar)3d ¹ 4s ²	21	3	Sc—O (6) 2,13; Sc—O (8) 2,27	1400	ГПУ; 3,3080, 5,2653 (20 °С)
Стронций	Sr	87,62	(Kr)5s ²	38	2	Sr—O (6) 2,56; Sr—O (12) 2,84	770	ГЦК; 6,0849 (25 °С)
Сурьма	Sb	121,75	(Kr)4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	51	3, 5		630	R3m; 4,5067, 57°6,5' (25 °С)
Таллий	Tl	204,37	(Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	81	1, (3)	Tl(I)—O (6) 2,90; Tl(I)—O (12) 3,16	304	ГПУ; 3,4566, 5,5248 (18 °С)
Тантал	Ta	180,95	(Xe)4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	73	(3, 4), 5	Ta(III)—O (6) 2,07; Ta(V)—O (6) 2,04	3000	ОЦК; 3,3026 (20 °С)
Теллур	Te	127,60	(Kr)4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	52	(2), 4, (6)	Te(IV)—O (3) 1,92	450	Гекс.; 4,4566, 5,9268 (25 °С)
Тербий	Tb	158,93	(Xe)4f ⁹ 6s ²	65	3, 4	Tb(III)—O (6) 2,32 Tb(IV)—O (8) 2,28	1450	ГПУ; 3,599, 5,696 (20 °С)
Технеций	Tc	98,91	(Kr)4d ⁶ 5s ¹	43	(3), 4 (5, 6), 7 (2), 4	Tc(IV)—O (6) 2,04	2700	ГПУ; 2,735, 4,388 (комн. темп.)
Титан	Ti	47,90	(Ar)3d ² 4s ²	22	(2), 4	Ti(II)—O (6) 2,26; Ti(IV)—O (6) 2,01	1680	ГПУ; 2,9506, 4,6788 (25 °С)
Торий	Th	232,04	(Rn)6d ² 7s ²	90	3, 4	Th—O (6) 2,40; Th—O (9) 2,49	1700	ГЦК; 5,0843 (комн. темп.)
Тулий	Tm	168,93	(Xe)4f ¹² 6s ²	69	(2), 3	Tm(III)—O (6) 2,27; Tm(III)—O (8) 2,39	1600	ГПУ; 3,5372, 5,5619 (20 °С)
Углерод	C	12,01	(He)2s ² 2p ²	6	4	C—O (3) 1,32	3500	Гекс. графит; 2,4612, 6,7079 (комн. темп.)

Уран	U	238,03	(Rn)5f ³ 6d ¹ 7s ²	92	(3), 4, (5), 6 3	U(IV)—O (9) 2,45; U(VI)—O (4) 1,88	1133	Ромб.; 2,854, 5,869, 4,955 (27 °C)
Фермий	Fm	(253)	(Rn)5f ¹² 7s ²	100				
Фосфор	P	30,97	(Ne)3s ² 3p ³	15	3, 5	P(V)—O (4) 1,57	44	Ромб.; 3,32, 10,52, 4,39 (черный) (комн. темп.)
Франций	Fr	223	(Rn)7s ¹	87	1		—220	
Фтор	F	19,00	(He)2s ² 2p ⁵	9	1		—101	Тетр.; 8,56, 6,12 (—185 °C)
Хлор	Cl	35,46	(Ne)3s ² 3p ⁵	17	1, (3, 5, 7)	Cl(V)—O (3) 1,52; Cl(VII)—O (4) 1,60	1900	ОЦК; 2,8846 (20 °C)
Хром	Cr	52,00	(Ar)3d ⁵ 4s ¹	24	3, 6	Cr(III)—O (6) 2,02; Cr(VI)—O (4) 1,70	29	ОЦК; 6,14 (—10 °C)
Цезий	Cs	132,91	(Xe)6s ¹	55	1	Cs—O (8) 3,22; Cs—O (12) 3,30	804	ГЦК; 5,1604 (20 °C)
Церий	Ce	140,12	(Xe)4f ² 6s ²	58	3, 4	Ce(III)—O (9) 2,55; Ce(IV)—O (8) 2,33	419	ГПУ; 2,6349, 4,9468 (25 °C)
Цинк	Zn	65,37	(Ar)3d ¹⁰ 4s ²	30	2	Zn—O (4) 2,00; Zn—O (6) 2,15	1850	ГПУ; 3,2312, 5,1477 (25 °C)
Цирконий	Zr	91,22	(Kr)4d ² 5s ²	40	4	Zr—O (6) 2,12; Zr—O (8) 2,24	1525	ГПУ; 3,559, 5,592 (20 °C)
Эйнштейний	Es	(254)	(Rn)5f ¹¹ 7s ²	99	3			
Эрбий	Er	167,26	(Xe)4f ¹² 6s ²	68	3	Er(III)—O (6) 2,29		

^а Атомная масса выражена в углеродных единицах. Они отвечают естественному распространению изотопов данного элемента в природе. В скобках даны значения атомной массы наиболее долго живущего изотопа без учета его распространения в природе.

^б Приведены электронные конфигурации элементов в основном состоянии. У некоторых переходных элементов, лантаноидов и актиноидов разность энергий основного и первого возбужденного состояний очень мала.

^в Многие элементы наряду с устойчивыми степенями окисления характеризуются и большим числом неустойчивых степеней окисления. При составлении данной таблицы основное внимание обращалось на степени окисления элементов в кристаллических оксидах и галогенидах.

^г Призодимые значения взяты из [Shannon, Prewitt, Acta, Cryst., B25, 925 (1969); B26, 1046 (1970)]. Заметим, что длины химических связей, как правило, увеличиваются с ростом координационного числа и уменьшаются с возрастанием степени окисления. Длины химических связей во фторидах обычно на 0,05—0,10 Å короче длин связей в оксидах; в хлоридах длины химических связей обычно на 0,20—0,40 Å больше, чем в оксидах.

^д Данные позаимствованы в основном из «Интернациональных таблиц» (т. III, с. 278). Приняты следующие сокращения: ГЦК — гранецентрированная кубическая решетка (плотнейшая кубическая упаковка); Гекс. — гексагональная решетка; ГПУ — гексагональная плотнейшая упаковка; R3m, R3m — ромбоэдрическая решетка; ОЦК — объемноцентрированная кубическая решетка; Тетр. — тетрагональная решетка; Ромб. — ромбическая решетка; Куб. — кубическая решетка; Монокл. — моноклинная решетка; Алмаз — структура алмаза.

ФОРМУЛЬНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Ag 1, 150, 275, 357, 425; 2, 55, 225
 Ag₃AsO₄ 2, 34, 211
 AgBr 1, 294, 350, 390; 2, 32
 AgCl 1, 294, 350, 360, 390, 392, 395, 396; 2, 6, 12, 14—18, 21, 22, 32, 232
 AgF 1, 294, 350, 353
 AgF₂ 1, 353
 AgI 1, 296, 306, 350, 512, 520, 521, 545, 546; 2, 20—22, 31—35, 38, 211
 Ag₇I₄AsO₄ 2, 34
 Ag₇I₄PO₄ 2, 34
 Ag₆I₄WO₄ 2, 34
 Ag₂MoO₄ 2, 211
 AgNO₃ 1, 44
 Ag₂O 1, 361
 Ag₂S 2, 35, 52
 Ag₂Si₂O₅ 1, 44
 AgZn 1, 311
 Al 1, 48, 275, 321, 357, 425
 AlAs 1, 296; 2, 87
 Al₂Br₆ 1, 282, 286, 328
 AlCl₃ 1, 328, 351; 2, 262
 AlF₃ 1, 328
 AlI₃ 1, 36, 328
 AlN 1, 306
 AlNi 1, 311
 Al₂O₃ 1, 14—16, 19, 23—26, 36, 47, 50, 53, 59, 60, 66, 103, 115, 276, 279, 329, 361, 436, 440, 441, 444—446, 457, 458, 480, 481; 2, 24—26, 31, 38—40, 174, 179, 182, 183, 201, 212, 228, 236, 239, 246, 248, 249, 258, 260, 263—265
 Al(OH)₃ 1, 24; 2, 248
 Al₂(OH)₄S₂O₅ 1, 322
 AlP 1, 296; 2, 87
 Al₂S₃ 1, 36, 37
 Al₄(Si₄O₁₀(OH)₈) 1, 138
 AlSb 1, 296; 2, 87
 AmO₂ 1, 297
 ArCl 1, 351
 As 1, 357
 As₂O₃ 2, 179
 Au 1, 275, 425; 2, 225, 228
 AuCu 1, 275
 AuMg 1, 311
 AuZn 1, 311
 B 1, 357
 BAs1, 296
 B₄C 2, 262
 BN 1, 296; 2, 262
 B₂O₃ 1, 68, 361; 2, 179, 182, 183, 187, 196—198, 207, 213
 BP 1, 296
 Ba 1, 275, 375
 BaCl₂ 1, 297, 360
 BaF₂ 1, 297, 365
 BaCrO₃ 1, 60
 BaFe₁₂O₁₉ 2, 159, 160
 Ba₂GdNdO₆ 2, 172
 BaI₂ 1, 360
 BaO 1, 20, 294, 327, 347, 361, 365, 475; 2, 200, 262
 BaS 1, 294
 BaSe 1, 294
 BaTe 1, 294
 BaTiO₃ 1, 142, 232, 233; 2, 111—113, 117, 124, 125
 BaTiSi₃O₉ 1, 320, 322
 Be 1, 275, 357, 363, 425, 429
 Be₃Al₂Si₆O₁₈ 1, 320
 BeCl₂ 1, 360
 BeF₂ 1, 328, 365, 386
 BeO 1, 306, 328, 361, 365, 390; 2, 260
 BeS 1, 296
 BeSe 1, 296

- BeTe 1, 296
Bi 1, 357, 385; 2, 102
Bi₂O₃ 2, 179
Bi₂Se₃ 2, 102
Bi₂Te₃ 2, 102
Bi₄Ti₃O₁₂ 2, 113, 118
- C 1, 59, 357, 485
C₈Br 1, 38, 40
CF 1, 38, 39
C₄F 1, 39
CH₂Cl₂ 1, 244, 245
C₈K 1, 38—40
C₂₄K 1, 38
C₃₆K 1, 38
C₄₈K 1, 38
C₆₀K 1, 38
CO₂ 1, 134, 328, 341, 361, 365, 366
Ca 1, 357
CaAl₂O₄ 2, 183, 246
Ca₂Al₂O₅ 2, 240
Ca₃Al₂O₆ 2, 183, 235, 236, 237
CaAl₂Si₂O₈ 1, 321, 443, 477; 2, 231
Ca₂Al₂SiO₇ 2, 246
Ca₄Al₂Fe₂O₁₀ 2, 236
Ca₄Al₄(OH)₁₂SO₄·6H₂O 2, 243
Ca₆Al₂(OH)₁₂(SO₄)₃·26H₂O 2, 233
Ca₃Al₂Si₃O₁₂ 1, 386
CaAl₂(OH)₂(Si₂Al₂)O₁₀ 1, 322
CaC₂ 1, 165
CaCl₂ 1, 360, 399; 2, 245
CaCO₃ 1, 96, 134; 2, 234
CaCrO₃ 1, 60
CaF₂ 1, 200, 206, 279, 297, 299, 300, 325, 328, 365, 386, 390, 393, 441, 451; 2, 22, 35
Ca₂Fe₂O₅ 2, 240
CaI₂ 1, 316
CaMg(SiO₃)₂ 1, 322; 2, 172, 231
Ca₂MgSi₂O₇ 1, 322; 2, 266
Ca₂Mg₅Si₈O₂₂(OH, F)₂ 1, 322
CaNb₂O₆ 1, 52
CaO 1, 36, 55, 58, 294, 328, 347, 362, 365, 377, 437, 441, 450, 456, 458, 459, 471—473, 482; 2, 21, 36, 179, 183, 200, 212, 236, 258, 262, 264
Ca(OH)₂ 2, 235, 242—244, 248, 250, 251
Ca₆(OH)₂(Si₆O₁₇) 1, 105
3Ca₃(PO₄)₂·Ca(Cl, F)₂ 2, 168
Ca₂PO₄Cl 1, 110, 111
Ca₅(PO₄)₃(F, Cl) 2, 171, 172
Ca₅(PO₄)₃OH 2, 266
CaS 1, 294
CaSO₄·2H₂O 1, 96
CaSe 1, 294
- CaSiO₃ 1, 320, 457, 471, 482, 498; 2, 172, 231, 266
Ca₂SiO₄ 1, 142, 322, 455, 457, 459, 471, 498, 521, 522; 2, 234—237
Ca₃SiO₅ 1, 60, 457, 459, 471, 498; 2, 234—237, 243
Ca₃Si₂O₇ 1, 320, 457, 471, 482, 498
Ca₆Si₆O₁₇(OH)₂ 1, 58
Ca₂SnO₄ 1, 36
CaTe 1, 294
CaTiO₃ 1, 47, 279, 281, 325; 2, 117
CaTi₂O₄ 1, 47
CaWO₄ 2, 165
Cd 1, 275, 357, 428, 429
Cd₂B₂O₅ 2, 168
CdBr₂ 1, 318
CdCl₂ 1, 279, 316—319, 326, 328, 329, 339, 341, 360; 2, 17
CdI₂ 1, 278, 279, 314—318, 328
CdO 1, 294, 361; 2, 87
Cd(OH)₂ 1, 316
CdS 1, 59, 294, 306, 541; 2, 87
CdSe 1, 296, 306; 2, 87
CdTe 1, 296; 2, 87
CdTiO₃ 1, 519
CeO₂ 1, 297, 341, 390
CmO₂ 1, 297
CoAl₂O₄ 2, 150
CoBr₂ 1, 316
CoCl₂ 1, 318
CoCr₂O₄ 1, 28
CoF₂ 1, 312, 350
Co₂GeO₄ 2, 150
CoI₂ 1, 316
CoO 1, 294, 361, 386; 2, 144
Co₂O₃ 2, 85
Co₃O₄ 1, 384
Co(OH)₂ 1, 316
CoS 1, 309
CoSb 1, 309
CoSe 1, 309
CoTe 1, 309
Cr 1, 150, 275, 425
CrCl₃ 1, 279, 282, 285, 328
CrF₂ 1, 381
CrO 1, 381; 2, 144
CrO₂ 1, 312
CrO₃ 1, 36, 361
Cr₂O₃ 1, 36, 101, 436, 447, 455, 457, 458, 481; 2, 89, 90, 174, 265
Cr₃S₄ 1, 519
CrSb 1, 309
CrSe 1, 309
Cr₃Si 1, 47
CrTe 1, 309
Cs 1, 357
CsBr 1, 311

- CsCl 1, 59, 96, 169, 200, 298, 308, 310, 311, 322, 346, 347, 360, 390, 507, 508, 512, 519, 541, 544, 546
 CsCN 1, 311
 Cs₂CuCl₄ 1, 383
 CsF 1, 96, 341, 347, 365
 CsI 1, 311
 Cs₂O 1, 318, 319, 328, 361, 365
 Cu 1, 150, 275, 425; 2, 99, 100, 225
 CuAu 1, 412
 CuBr 1, 296
 CuBr₂ 1, 351
 CuCl 1, 35, 117, 118, 296, 360
 CuCl₂ 1, 351, 380
 CuCl₂·2H₂O 1, 117, 118
 CuCr₂O₄ 1, 384
 CuCr₂S₄ 2, 150
 CuCr₂Se₄ 2, 150
 CuCr₂Te₄ 2, 150
 CuF 1, 96, 353
 CuF₂ 1, 351, 353, 380, 381
 CuFe₂O₄ 1, 384
 CuFeS₂ 1, 279
 CuI 1, 296
 CuI₂ 1, 351, 353
 CuO 1, 312, 361, 380, 381; 2, 89, 90
 Cu₂O 1, 35, 361; 2, 89, 291
 CuPd 1, 311
 Cu₂TaSe₄ 1, 37
 CuZn 1, 311, 406, 449
 Cu₄₅Zr₅₄ 1, 119, 120

 Eu 2, 143
 EuF₂ 1, 297

 Fe 1, 150, 176, 181, 200, 275, 402, 425, 485, 486, 542; 2, 141
 FeBr₂ 1, 316
 Fe₃C 1, 91, 485, 542
 Fe(C₂H₄)₃ 1, 27
 FeCl₂ 1, 318
 FeCl₃ 1, 38; 2, 282
 FeCr₂O₄ 1, 28, 519
 FeF₂ 1, 312
 Fe₂GeO₄ 2, 150
 FeI₂ 1, 316
 Fe₂O₃ 1, 16, 47, 361; 2, 235, 239, 246, 249, 258, 264
 FeO 1, 294, 311, 361, 386, 402, 456; 2, 144, 145, 247, 258
 Fe₃O₄ 1, 384; 2, 85, 89, 258
 FeOCl 1, 43
 Fe(OH)₂ 1, 316
 FeP 1, 47
 FeS 1, 309
 FeSb 1, 309
 FeSe 1, 309
 Fe₂SiO₄ 2, 258
 FeTe 1, 309
 FeTi 1, 310
 FeTiO₃ 2, 159, 174
 FeV₂O₄ 1, 47

 Ga 1, 357
 GaAs 1, 52, 53, 296; 2, 61, 87
 GaN 1, 306
 Ga₂O₃ 1, 361; 2, 179
 GaP 1, 296; 2, 61, 85, 87
 GaSb 1, 296; 2, 87
 Gd 2, 143
 Gd₂(MoO₄)₃ 2, 113
 Ge 1, 49, 52, 53, 101, 357
 GeO₂ 1, 120, 312, 341, 342, 361, 541; 2, 179, 201
 GeH 1, 49
 GeH₄ 2, 220

 H₂O₂ 1, 366
 H₅Ti₄O₉·H₂O 1, 46
 HfC 2, 262
 HfN 2, 262
 HfO₂ 1, 98, 99, 341, 361; 2, 37
 Hg 1, 357
 HgF₂ 1, 297
 HgO 1, 327, 361
 HgS 1, 296
 HgSe 1, 296
 HgTe 1, 296
 Ho 2, 143
 H₂UO₂PO₄·4H₂O 2, 40

 InAs 1, 296; 2, 87
 InBi 1, 306
 InN 1, 306
 In₂O₃ 1, 361
 InP 1, 296; 2, 87
 InSb 1, 296; 2, 61, 87
 IrO₂ 1, 312

 KAlF₄ 1, 285
 KAl₂(OH)₂(Si₃Al)O₁₀ 1, 321
 KAlSiO₄ 1, 321
 KAlSi₃O₈ 1, 106, 107, 115, 321
 KBr 1, 200, 294, 519; 2, 87
 KCN 1, 546
 KCl 1, 59, 96, 200, 210, 227, 294, 360, 398, 519, 541; 2, 87
 KCr₃O₈ 1, 123, 124

- KF 1, 96, 200, 227, 294, 347, 365; 2, 87
 KFeS_2 1, 129
 KH_2PO_4 2, 113, 119
 KI 1, 200, 227, 294; 2, 87
 $\text{KMg}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}$ 1, 321
 KNO_3 1, 46
 $\text{KNa}_3(\text{AlSiO}_4)_4$ 1, 106, 107
 KNbO_3 2, 113
 K_2O 1, 46, 279, 280, 297, 318, 361, 365, 473; 2, 236, 258
 K_2S 1, 297
 K_2Se 1, 297
 K_2Te 1, 297
 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 1, 45, 46

 LaN 1, 294
 La_2O_3 1, 361
 Li 1, 41, 42, 357
 LiAg 1, 311
 LiAlO_2 1, 283, 284, 438, 442
 LiAl_5O_8 1, 26; 2, 28
 LiAlSiO_4 1, 107, 108, 321, 442, 481
 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 1, 321, 442; 2, 228
 LiAlTiO_4 2, 147, 150
 $\text{Li}_2\text{BeSiO}_4$ 1, 280
 LiBr 1, 294, 347
 Li_2CO_3 1, 26; 2, 28
 LiCl 1, 294, 347, 360; 2, 87
 LiCoSbO_4 2, 150
 LiCrO_2 1, 438
 LiF 1, 47, 73, 96, 294, 326, 330, 331, 335, 347, 365, 422, 437; 2, 87
 LiFeO_2 1, 507, 509, 510, 545
 LiGaO_2 1, 279, 280
 Li_4GeO_4 2, 39
 LiH 1, 294
 LiHg 1, 311
 LiI 1, 294, 341, 347; 2, 39, 40
 $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ 2, 228
 LiMn_2O_4 2, 89
 LiMnTiO_4 2, 150
 Li_2MoO_4 1, 59
 Li_3N 1, 108, 109
 LiNbO_3 1, 97—99, 445; 2, 113
 LiNiF_4 2, 147
 LiNiVO_4 2, 147
 Li_2O 1, 26, 98, 99, 120, 297, 361, 365; 2, 27, 31, 200, 209, 228
 Li_3PO_4 1, 279, 280, 283, 284
 Li_2S 1, 297
 Li_2Se 1, 297
 $\text{Li}_2\text{SiAlO}_3\text{N}$ 2, 266
 Li_2SiO_3 1, 233, 439; 2, 228, 231
 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 1, 521, 522, 524; 2, 228

 Li_4SiO_4 1, 233, 320, 449; 2, 39
 LiTaO_3 1, 96
 Li_2Te 1, 297
 Li_2TiO_3 1, 444, 510
 Li_xTiS_2 1, 41, 42; 2, 42
 Li_2SO_4 1, 512; 2, 20, 38
 LiV_2O_4 2, 89
 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 2, 39
 LiZnSbO_4 2, 150
 $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ 1, 218, 279, 280, 449, 450, 533, 534, 538, 539; 2, 229

 Mg 1, 275, 375, 426, 429
 MgAl_2O_4 1, 14—16, 19, 23, 53, 60, 279, 285, 325, 337, 384, 406, 440, 441, 445, 480; 2, 24, 147—150
 $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 2, 229
 $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$ 2, 147
 MgCO_3 1, 23, 25; 2, 263
 MgCl_2 1, 318, 351, 352, 360; 2, 251
 MgCr_2O_4 1, 28
 MgF_2 1, 312, 323, 365, 386; 2, 21
 MgFe_2O_4 1, 17, 384; 2, 129, 150, 152, 153
 MgI_2 1, 316
 MgIn_2O_4 2, 150
 MgIn_2S_4 2, 150
 MgO 1, 14—21, 23—26, 60, 294, 326, 328, 346, 347, 361, 365, 441, 446, 456; 2, 18, 19, 27, 31, 126, 179, 181, 200, 212, 228, 236, 251, 259, 262, 264
 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 1, 316; 2, 263
 $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ 1, 321
 MgS 1, 294
 MgSe 1, 294
 MgSiO_3 1, 320, 455; 2, 229, 264
 Mg_2SiO_4 1, 105, 279, 319, 320, 438, 455, 480; 2, 229
 MgSr 1, 311
 MgTiO_3 2, 124
 MgTi_2O_4 2, 147, 149, 150
 Mg_2TiO_4 1, 406; 2, 150
 MnAs 1, 309
 MnBi 1, 309
 MnBr_2 1, 316
 MnCl_2 1, 318; 2, 29
 MnF_2 1, 312
 MnFe_2O_4 2, 153, 154
 MnI_2 1, 316
 MnO 1, 78, 294, 361, 386; 2, 144—146
 MnO_2 1, 43, 283, 284, 312, 361
 Mn_2O_3 2, 85
 Mn_3O_4 1, 384; 2, 89
 MnS 1, 294, 296, 306, 541

- MnSb 1, 309
 MnSe 1, 296, 306
 MnTe 1, 309
 Mo 1, 50, 150, 275, 425
 MoO_2 1, 47, 312, 2, 89
 MoO_3 1, 43, 47, 408; 2, 89
 MoSi_2 2, 265
- N 1, 357
 NH_4Br 1, 311, 512, 541
 NH_4Cl 1, 311, 512, 546
 NH_4CN 1, 311
 NH_4F 1, 306
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 1, 507, 510
 NaAlO_2 1, 59, 60
 $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 1, 281; 2, 159
 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 1, 321, 443, 477
 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1, 106, 107
 $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ 2, 213
 NaBr 2, 87
 NaCl 1, 11, 21, 59, 78, 158, 165, 166, 169, 181, 199, 208, 209, 227, 261, 262, 276, 278, 279, 284, 285, 289—294, 296, 298, 301, 308, 310, 311, 316, 322, 327—330, 338—341, 343—351, 364, 381, 390, 391, 394, 397—399, 414, 440, 468, 507, 508, 510, 512, 519, 541; 2, 6—14, 16, 19, 28, 29, 85, 86, 87, 106, 108, 144, 145, 179, 222, 259, 262
 NaF 1, 47, 96, 294, 347, 358, 359, 365; 2, 87
 $\text{NaGdO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ 2, 172
 NaH 1, 294
 NaI 1, 294
 $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ 2, 173
 NaLuO_2 2, 172
 NaNO_3 1, 96, 166
 NaNbO_3 2, 117
 NaNiO_2 1, 47
 Na_2O 1, 276, 290, 292, 299, 322, 361, 365, 393, 444, 456; 2, 179, 181, 200, 209, 212, 213, 258, 265, 290
 Na_2S 1, 297
 Na_2SO_4 1, 47
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1, 123
 Na_2Se 1, 297
 Na_2SiO_3 1, 30, 320, 438
 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 1, 44, 320, 459; 2, 195
 $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ 1, 321
 Na_2Te 1, 297
 Na_xWO_3 1, 43, 47; 2, 41
 Na_2WO_4 1, 46, 47; 2, 147
 NaYF_4 2, 173
 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ 2, 22, 38
 Nb 1, 48, 150, 425
 NbB_2 2, 262
 NbI_4 1, 36
 NbN 1, 309
 NbO 1, 36
 NbO_2 1, 312, 541; 2, 182
 Nb_2O_5 1, 98, 99, 409; 2, 182
 $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$ 1, 409
 $\text{Nb}_{47}\text{O}_{110}$ 1, 409
 $\text{Nb}_{65}\text{O}_{161}\text{F}_3$ 1, 409
 Nb_5Si_3 1, 36
 NeCl 1, 351
 Ni 1, 150, 275, 425; 2, 141
 NiAl_2O_4 1, 15, 16
 NiAs 1, 279, 300, 306—309, 311, 312, 315, 316, 322; 2, 290
 NiBr_2 1, 318
 NiCl_2 1, 318
 NiCr_2O_4 1, 28, 36, 384
 NiF_2 1, 312
 NiFe_2O_4 1, 27, 28; 2, 150
 Ni_2Ge 1, 47
 NiI_2 1, 318
 NiO 1, 16, 36, 47, 60, 78, 294, 361, 381, 386; 2, 82, 85, 87—89, 92, 126, 143—145, 172
 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 1, 316
 NiPS_3 1, 43
 NiS 1, 309; 2, 89
 NiSb 1, 309
 NiSe 1, 309; 2, 89
 NiSn 1, 309
 NiTe 1, 309; 2, 89
 NpO_2 1, 297
- Os 1, 275
 OsO_2 1, 312
- P_2O_3 2, 182
 P_2O_5 2, 179, 182, 201, 225, 228, 229
 PaO_2 1, 297
 Pb 1, 150, 275, 357, 385
 PbCrO_3 1, 60
 PbF_2 1, 108, 297; 2, 18, 21, 35, 36
 $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ 2, 159
 PbI_2 1, 316
 PbO 1, 312, 381; 2, 196
 PbO_2 1, 297, 312, 328, 341, 361, 385
 PbS 2, 87, 90, 91
 PbSe 2, 87, 91
 PbTe 2, 87, 91, 102
 PbTiO_3 1, 343; 2, 113, 117, 123, 124
 PbZrO_3 2, 117, 118, 123
 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 1, 60; 2, 113
 Pd 1, 275
 PdF_2 1, 312

- PdO 1, 311, 361, 382
 Pr 2, 143
 PrO₂ 1, 297, 415
 Pr₂O₃ 1, 415
 Pt 1, 275, 425; 2, 99, 100, 225
 PtB 1, 309
 PtBi 1, 309
 PtO 1, 382
 PtS 1, 311
 PtSb 1, 309
 PtSn 1, 309
 PuO₂ 1, 297

 Rb 1, 357
 RbAg₄I₅ 1, 60, 521; 2, 22, 32—34, 55, 104
 RbBr 1, 294
 RbCl 1, 96, 294, 360, 519, 541
 RbF 1, 96, 294, 347, 365
 RbI 1, 294, 341; 2, 33, 34
 RbNO₃ 1, 512
 Rb₂O 1, 297, 318, 319, 361, 365
 Rb₂S 1, 297
 Re 1, 275
 ReO₃ 1, 45, 46, 124, 280, 285, 328, 408
 Rh 2, 99
 Ru 1, 275
 RuO₂ 1, 312

 S 1, 357; 2, 215
 Sb 1, 357, 385
 SbF₅ 2, 279
 Sb₂O₃ 2, 179, 182
 Sb₂O₅ 2, 182
 ScN 1, 294, 326
 Sc₂O₃ 1, 361; 2, 21
 Sc₂Si₂O₇ 1, 320
 Sc 1, 357; 2, 222
 SeO₂ 2, 172
 Si 1, 50, 52, 59, 101, 357; 2, 223
 SiC 1, 281, 286, 296, 306; 2, 87, 262, 265
 Si₂N₄ 2, 262
 Si₃N₄ 1, 443; 2, 265, 266
 SiO 1, 36, 457
 SiO₂ 1, 25, 36, 49, 53, 58, 59, 68, 70, 79, 84, 106, 140, 230, 285, 320, 325, 328, 341, 342, 361, 365, 367, 442, 446, 457, 458, 463, 471—473, 475, 481, 482, 505, 512, 519, 521—523, 526, 541; 2, 179, 193—196, 200, 201, 209, 212, 228, 229, 231, 236, 246, 250, 258, 262, 264, 265
 SiP₂O₇ 1, 319
 Sn 1, 357, 385
 SnAs 1, 294
 SnBr₄ 1, 283
 SnO 1, 36, 312, 361
 SnO₂ 1, 312, 341, 361
 SnS 1, 386
 Sr 1, 357
 SrCl₂ 1, 297, 360; 2, 35
 SrCrO₃ 1, 60
 SrF₂ 1, 297, 365
 SrO 1, 262, 294, 327, 347, 361, 365; 2, 200, 262
 SrS 1, 294
 SrSe 1, 294
 SrTe 1, 294
 SrTiO₃ 1, 259—261, 322, 2, 112, 158

 Ta 1, 48, 275
 TaB₂ 1, 47
 TaC 2, 262
 TaN 1, 306; 2, 262
 TaO₂ 1, 312
 Ta₂O₅ 1, 47; 2, 182
 Ta₂S₂C 1, 43
 Te 1, 357, 385; 2, 102
 TeO₂ 2, 179
 ThI₂ 1, 316
 ThO₂ 1, 53, 278, 297, 341, 390; 2, 37, 124
 Ti 1, 48, 275, 425, 429
 TiBr₂ 1, 316
 TiC 1, 294, 326, 328
 TiCl₂ 1, 316
 TiI₂ 1, 316
 TiMgO₄ 1, 384
 TiMg₂O₄ 1, 384
 TiN 1, 294
 TiO 1, 294, 377; 2, 87—89, 143, 144
 TiO₂ 1, 43, 45, 46, 262, 265, 266, 279, 283—285, 312, 325, 328, 341, 361, 413, 444; 2, 89, 90, 225, 228, 229
 TiS₂ 1, 37, 38, 40—42; 2, 41, 42
 Tl 1, 357
 TlBr 1, 311
 TlCl 1, 311, 390
 TlF 1, 311
 TlI 1, 311
 Tl₂O₃ 1, 361
 Tm 2, 143
 TmI₂ 1, 316

 UC 1, 294
 UN 1, 294
 UO₂ 1, 297, 404

- V 1, 425
 VBr₂ 1, 316
 VCl₂ 1, 316
 VI₂ 1, 316
 VO 1, 541; 2, 87, 89, 144
 V₂O₅ 1, 43, 47, 341; 2, 182
- W 1, 275, 425
 W₄Nb₂₆O₇₇ 1, 409
 WO₂ 1, 35, 312
 WO₃ 1, 37, 43, 45—47, 124, 408
 3WO₃·H₂O 1, 46
 WO₂I₂ 1, 35
 WS₂ 1, 47
- XeF 1, 351
 XePtF₆ 1, 351
- Y₃Al₅O₁₂ 2, 177
 YF₃ 1, 441, 451; 2, 173
 Y₃Fe₅O₁₂ 1, 60; 2, 155
 Y₂Si₃O₃N₄ 1, 60
 Y₂O₃ 1, 361; 2, 21, 36, 172
 YSi(Si₂O₃N₄) 2, 266
 YSiO₂N 2, 266
 Y₅(SiO₄)₃N 2, 266
- YVO₄:Eu³⁺ 2, 171, 172
 YbI₂ 1, 316
- Zn 1, 275, 357, 428, 429
 ZnAl₂S₄ 2, 147
 ZnBr₂ 1, 318
 Zn(COO)₂ 1, 27
 ZnCr₂O₄ 1, 28
 ZnF₂ 1, 312
 ZnFe₂O₄ 1, 27; 2, 152, 153
 ZnI₂ 1, 316, 318
 ZnO 1, 37, 276, 279, 280, 296, 306, 361, 519, 541; 2, 87, 123, 228
 ZnS 1, 279, 282, 285, 289, 290, 292, 296, 300, 306, 328, 347, 390, 541; 2, 87, 123, 165, 167, 168, 173
 ZnSe 1, 296, 306; 2, 87
 Zn₂SiO₄ 1, 438, 449, 480; 2, 165, 168, 172, 229
 Zn₂SnO₄ 2, 150
 ZnTe 1, 296, 306; 2, 87
 Zn₂TiO₄ 2, 150
 ZnWO₄ 1, 37
 Zr 1, 48, 275, 425, 429
 ZrC 2, 262
 ZrO₂ 1, 25, 98, 99, 342, 361, 393, 441, 450, 511, 541, 544; 2, 20, 22, 37, 55, 225, 259, 260, 264, 265
 ZrSiO₄ 2, 265

- Адмиттанс 2, 46, 49
 Акерманит 2, 266
 Аккумуляторные батареи 1, 42
 Алмаз 1, 59, 60, 504; 2, 60
 Аллико 2, 162
 Альбит 1, 321, 443, 447, 478
 Люмо-иттриевый гранат 2, 177
 Люмоспикаты 1, 198, 373, 442
 Люмоферриты 2, 240
 Аморфные вещества 1, 46, 83
 Анализ качественный 1, 65
 — количественный 1, 66
 — нейтронографический 1, 77
 — рентгенофазовый 1, 64, 65, 66, 112
 — термический 1, 63
 Апатаз 1, 46
 Андрадит 2, 155
 Аномальная дисперсия 1, 180
 Анортит 1, 321, 443, 477, 478
 Анти сегнетоэлектрики 2, 117, 118
 Антистоксовские люминофоры 2, 173
 Антиферромагнетики 1, 78; 2, 128—154
 Антифлюорит 1, 288, 291, 297, 318, 393; 2, 290
 Антрацен 2, 276
 Апатит 1, 107; 2, 266
 Асимметрический синтез 2, 275
 Атомная функция рассеяния (форм-фактор) 1, 196, 198, 203
 Аустенит 1, 486, 542
- Бадделлит 1, 342
 Безызлучательные переходы 2, 170, 171
 Бензидин 2, 278
 Бенитоит 1, 320
 Бентонит 2, 263
- Бетон 1, 58; 2, 234, 236, 241, 248
 — беспористый 2, 251
 Боксит 2, 263, 264
 Борная аномалия 2, 197, 198
 Борокесоловые группы 2, 197
 Бронзы 1, 47, 124, 439, 449
 Брукит 1, 46
 Брусит 1, 263
 Брэгговская дифракция 2, 66, 74
 Брэгговский угол 1, 89, 156, 182—184, 201, 210, 213, 220
- Вакаенси 1, 22, 69; 2, 11, 14
 — анионные 2, 12, 13, 18, 20, 33
 — катионные 1, 388, 402; 2, 7, 9, 11—13, 17, 33, 106
 Валентная зона 1, 101; 2, 61, 65, 71, 75—77, 82—86, 98, 97
 Валентность 1, 326, 329, 385
 Вектор *Бюржера* 1, 418, 424, 430
 Виллемит 1, 438; 2, 172
 Винтовая ось 1, 72, 168, 177, 178, 192, 193, 247, 252, 255, 257—259
 Вихревые токи 2, 137
 Вода 1, 57, 58
 Волластонит 1, 70; 2, 172, 266
 Вольфрам 1, 35, 50, 52
 Вюртцит 1, 59, 296 и сл., 307, 311, 368, 450, 519; 2, 31, 122
 Вюстит 1, 402, 404, 440, 456
- Гексаферрит бария 2, 159, 162, 163
 Геленит 2, 246
 Гели 1, 30, 31, 46, 68
 Гематит 2, 158
 Гиббсит 2, 247
sp-Гибридизация Hg и Pb 1, 327, 385

- Гипс 2, 235
 Гистерезис 1, 139; 2, 136
 Глинозем 1, 115; 2, 158
 β -Глинозем 1, 37, 43, 44, 281; 2, 2, 6, 22 и сл., 37, 38, 40, 41, 50, 52, 159, 265
 Гониметрия 1, 82
 Гранат 2, 155, 157, 162
 Границы зерен 1, 85, 411
 Графит 1, 37—40, 47, 59, 60; 2, 53, 265, 279, 280
 Гроссуляр 1, 386; 2, 158
- Дебай-хюккелевское притяжение 2, 12, 17
 Дефектообразование 1, 22, 396, 400, 406
 Дефекты кристаллической решетки 1, 74, 90, 100, 144
 — линейные 1, 390
 — нестехиометрические 1, 390
 — органических кристаллов 2, 276
 — планарные 1, 391
 — примесные 1, 400
 — протяженные 1, 391
 — стехиометрические 1, 390
 — точечные 1, 181, 390, 401, 405, 413, 451; 2, 6, 19
 — Уодсли 1, 410, 413
 — упаковки 1, 74, 275, 399, 411
 — Френкеля 1, 390, 392—397, 412; 2, 15, 18, 29
 — Шоттки 1, 390—400, 402, 412; 2, 11, 13, 18, 29
 Диаграммы Кол — Кола 2, 108, 110
 — Музера — Пирсона 1, 354, 368
 — состояния 1, 53
 — ТТТ 1, 535
 — фазовые см. Фазовые диаграммы
 Диамагнетизм 1, 110, 382; 2, 128—130, 133
 Диаспор 2, 263
 Диацетилены 2, 274
 Динасовый кирпич 2, 262
 Диопсид 2, 172
 Дислокации 1, 85, 86, 91, 415, 416, 424, 430 и сл.
 — винтовые 1, 22
 Дислокационные трубки 1, 22; 2, 13
 Дисперсоиды 2, 40
 Дихалькогениды переходных металлов 1, 40, 43
 Дифрактометрия 1, 66, 70, 73, 185, 209, 212, 216, 217
 Дифракционная решетка 1, 152—155
- Дифракция 1, 26, 68, 74—76, 90, 148, 154, 155, 177, 182, 184, 187, 201, 220, 449; 2, 68, 71—73, 304
 Дифференциальная термopара 1, 136
 Диффузионный барьер 1, 36
 Диффузия 1, 15—17, 23; 2, 15, 50
 — скорость 1, 19, 22
 Диэдрический угол 2, 257, 258
 Диэлектрики 2, 59, 60, 104—108, 113, 123, 124, 168
 Dolomит 2, 263, 264
 Доменная структура сегнетоэлектриков 1, 91
 — — ферромагнетиков 1, 91; 2, 136
 Доменные стенки 2, 160, 162
 Доменные шлаки 2, 234
 Дополнение Ван-дер-Ваальса 1, 479
- Железо-иттриевый гранат (ИЖГ) 2, 155, 156, 161
 Жидкие электролиты 2, 6, 21, 51
 Жидкость переохлажденная 1, 140, 141
- Закон Брэгга 1, 77, 155, 156, 171, 174, 175, 201; 2, 68—70, 304
 — Вульфа — Брэгга 1, 446
 — Йончера (универсального диэлектрического отклика) 2, 110, 111
 — Кулона 1, 335
 — Кюри 2, 130, 131
 — Кюри — Вейсса 2, 115, 130, 131, 139, 141
 — Мозли 1, 114, 116, 150
 — Розебома 1, 479
 Запрещенная зона 1, 101; 2, 66, 72—77, 81, 86—90, 279
 Зародышеобразование 1, 14, 15, 17, 19, 20, 529 и сл.; 2, 187, 190, 202, 206, 226
 Зеркальная плоскость 2, 270
 Зона проводимости 1, 39, 100; 2, 76, 77, 86
 Зонная структура 2, 168
 — — алмаза 2, 75, 78
 Зонная теория 1, 11, 39; 2, 59, 74, 78, 85, 95, 104
 Зоны Бриллюэна 2, 70—73
 — Гинье — Престона 1, 120
- Изолятор 1, 50; 2, 208
 Ильменит 1, 519; 2, 158, 159
 Импеданс 2, 42, 45, 46, 48, 49
 Инверсионная ось 1, 163, 164, 238

- Инверсия 1, 163, 249
 Индексы *Миллера* 1, 20, 66, 171—173, 175, 179, 188, 191, 199, 202, 223
 Инженерия кристаллов 2, 277
 Иконгруэнтное плавление 1, 485, 494
 Интеркалаты 1, 37; 2, 42
 Интерметаллические соединения 2, 138
 Иттрий-железный гранат (ИЖГ) 2, 155, 156, 161

 Кальсилит 1, 321
 Камера *Гандольфи* 1, 230
 — *Гинье* 1, 184—186, 212, 217, 225, 233
 — *Дебая — Шерера* 1, 230
 — дифракционная 1, 71
 — *Краттки* 1, 69
 — прецессионная 1, 71
 — *Хегга* 1, 216
 Каолин 1, 138, 143; 2, 263, 264
 Картотека порошкограмм 1, 186, 197
 Катализатор *Циглера — Натта* 2, 280
 Католюминесценция 2, 165, 172, 173
 Квадраты повторяемости 1, 158, 159
 Кварц 1, 58, 59, 70, 442, 443, 452, 463, 464, 472, 519; 2, 122, 126, 181
 Кварцит 2, 262
 Керамика 1, 50, 265; 2, 258, 263, 266
 Классификация *Бюргера* 1, 505, 510, 511
 — *Уббелоде* 1, 517, 524,
 Кластер *Коха* 1, 403
 Кластерообразование 1, 120
 Кластеры дефектов 1, 440
 Клинкер 1, 142; 2, 235 и сл.
 Клиноэнстатит 2, 229, 264
 Колебательные моды 1, 95
 Комптоновское рассеяние 1, 196, 226
 Кошнода 1, 476
 Коноскопические наблюдения 1, 82
 Константа *Вейсса* 2, 131
 — *Маделунга* 1, 345, 347
 Конформационные эффекты 2, 270
 Координаты *Аррениуса* 1, 16
 Координационное число 1, 39, 59, 73, 102, 114, 120, 126, 270, 283, 290 и сл., 296, 318, 325—329, 332, 333, 335, 336, 341, 342, 350, 373, 508; 2, 32, 156, 181, 182, 198, 262, 289, 290
 Корднерит 2, 229, 264
 Корунд 1, 59, 455; 2, 263
 Коэрцитивная сила 2, 137, 160, 161
 Коэрцитивное поле 2, 111

 Коззит 1, 463, 519
 Коэффициент термического расширения 1, 132
 Кристалл анизотропный 1, 81, 83
 — затравочный 1, 51—53, 55, 58
 — двусный 1, 81, 84
 — изотропный 1, 81, 83
 — одноосный 1, 81, 83
 Кристаллиты 1, 211; 2, 255
 Кристаллографическая система 1, 159, 168, 187, 194, 237, 241, 243, 244, 246, 247, 254
 — — гексагональная 1, 166, 239
 — — кубическая 1, 239
 — — моноклинная 1, 84, 239
 — — ромбоэдрическая 1, 166, 179, 239, 242
 — — тетрагональная 1, 239
 — — тригональная 1, 165, 166, 239
 — — триклинная 1, 84, 239
 Кристаллографические точечные группы 1, 164, 237, 238, 241, 243, 246
 Кристобалит 1, 142, 230, 442, 443, 463, 464, 472, 505; 2, 181, 192, 194, 229
 Критерий *Сана* 2, 182
 — *Роусона* 2, 182, 183
 — *Шмидта* 2, 273, 277
 Ксонотлит 1, 105
 Купол кристаллизации 1, 489
 — расщепления 1, 472; 2, 199
 Куприт 2, 291

 Лазеры 1, 52, 103; 2, 174
 Латунь 1, 406, 434
 Легирование 2, 162, 171, 174, 219, 279, 282
 Легирующие добавки 2, 8, 21, 25, 27, 28, 34, 36, 39, 78, 81, 82, 85, 125
 Ликвация 1, 477; 2, 199, 200
 Ликвидус 1, 465, 475, 489, 490; 2, 199, 238
 Люминесценция 2, 165, 168
 Люминофоры 2, 166, 167, 169—174, 177

 Магнетит 2, 263
 Магнетит 1, 100; 2, 161
 Магнетон *Бора* 1, 109; 2, 133
 Магнетоплюмбит бария 2, 159, 162
 Магнитная кристаллографическая анизотропия 2, 137, 160
 Магнитно-жесткие материалы 2, 137, 160, 162

- Магнитно-мягкие материалы 2, 137, 160
 Магнитные весы *Гун* 2, 133
 Магнитные материалы 2, 128, 129, 160—162
 Магнитный момент 2, 128, 132, 137, 139, 141, 144, 156, 160
 Магнитные потери на гистерезис 2, 137, 160, 161
 Магнитоотрицательность 2, 138, 160
 Мартенсит 1, 486, 487, 542
 Мартенситные превращения 1, 542, 543, 544; 2, 162
 Массоперенос 1, 23, 31, 32, 34, 37
 Мгновенное схватывание 2, 242
 Межатомные расстояния 1, 269
 Межплоскостные расстояния 1, 64, 65, 156, 171, 174, 175, 178, 179, 185, 189, 192, 202, 205, 210, 215, 218, 222, 223, 227, 231
 Металлообработка 1, 48
 Метастабильное состояние 1, 455, 460, 474, 520, 522, 523; 2, 184, 199, 200
 Метастабильные фазы 1, 138
 Метод атомно-адсорбционный 1, 27
 — *Вайссенберга* 1, 187, 189
 — вращения или качения 1, 187
 — *Гинье* 1, 182
 — годографа 2, 47
 — *Дебая — Шерера* 1, 182, 183, 184, 211
 — дилатометрический 1, 69
 — дифракции 1, 10, 63, 89, 94
 — ДТА 1, 523, 544
 — *Лауэ* 1, 182
 — малоуглового рассеяния 1, 69
 — наименьших квадратов 1, 66
 — прецессионный 1, 187, 189, 191, 192
 — рентгенолюминесцентный 1, 27
 — эмиссионный 1, 112
 Механизм *Вагнера* 1, 16
 Микроликвация 1, 91
 Микроскопы 1, 79, 80, 82, 84, 86, 87, 90, 91
 Минерализатор 1, 58
 Мишень 1, 49
 Модель конфигурационных координат 2, 168
 Модели *Сандерсона* 1, 354—356, 362—367, 386
 Модификатор 2, 195, 200
 Монипил 2, 128
 Монокристалл 1, 17, 18, 26, 31, 34, 51, 58, 70
 Монотектическое равновесие 1, 473
 Мониторинг 2, 263, 278
 Морфология кристаллов 1, 79, 82, 84
 Мост *Уитсона* 2, 42
 Муллит 2, 263
 Мусковит 1, 321
 «Мягкая» химия 1, 45, 444
 Наклей 1, 68, 416
 NASICON 2, 38
 Нейтронограммы 2, 145
 Неупругое рассеяние 1, 78
 Область стеклования 2, 257
 Область расслаивания 2, 213
 Обменное взаимодействие 2, 136
 Обесцвечивание 1, 526
 Огнеупоры 1, 142; 2, 37, 254 и сл.
 Оже-спектроскопия 1, 88
 Окраска неорганических твердых тел 2, 90
 — ароматов 1, 100
 Оливин 1, 273, 443
 Оптическая индикатриса 1, 81; 2, 274
 Оптическая микроскопия 1, 84—86
 Оптические оси 1, 81, 83, 84
 Орбитальный момент 2, 134, 157
 Органические металлы 2, 268, 278
 Органические твердые растворы 2, 275
 Ортоклаз 1, 321
 Остаточная намагниченность 2, 137
 Ось симметрии 1, 72, 83, 153, 165—167, 188
 Отражающее действие примесей 2, 171
 Оценка зонная 1, 52
 — по способу *Ван-Аркеля* 1, 35
 — ультразвуковая 1, 51
 Парамагнетики 1, 110, 331; 2, 128—131, 133, 135, 139, 142—144
 Парафенилендиамин 2, 283
 Параэлектрик 1, 507, 510
 Переохлажденная жидкость 2, 184, 186, 187, 191, 213
 Переохлажденный расплав 2, 207
 Переход парамагнетик — ферромагнетик 1, 85
 — параэлектрик — сегнетоэлектрик 1, 85; 2, 125
 — порядок — беспорядок 1, 276, 510, 545; 2, 139
 Периклаз 2, 264

- Перитектическая температура 1, 485, 493
Перитектоидная реакция 1, 470, 485; 2, 33
Перитектоидная точка 1, 468, 485
Перлит 1, 486
Перовскит 1, 259, 325, 519; 2, 112, 113, 116, 117, 158, 290
Пеглая гистерезиса 2, 117, 137
Пикнометрия 1, 452
Пирекс 2, 187, 197, 214
Пирон 2, 155
Пироэлектрики 1, 246; 2, 105, 121, 124
Плавление 1, 144
— неконгруэнтное 1, 32, 469, 481
— конгруэнтное 1, 31, 469, 492, 493, 539
Плагиоклазы 1, 412, 443
Пленки 2, 162
— нитридов 1, 48
— оксидные 1, 48
— тонкие кристаллические 1, 47, 49, 50, 76
— эпитаксиальные 1, 49
Плоскости габитуса 1, 542
Плоскость зеркального отражения 1, 162, 238, 241, 242, 244, 247, 253, 255
— решетки 1, 170, 171
— сдвига 2, 85
— симметрии 1, 163, 164, 166, 167
Поворотная ось 1, 161, 164—166, 238, 247, 251, 252, 256
Подложка 1, 19, 48, 49, 53; 2, 162
Полистор 2, 126
Позиции анти-Биверса — Росса 2, 26
— Биверса — Росса 2, 26
— октаэдрические 1, 14
— тетраэдрические 1, 14
— регулярные 1, 69
Показатель преломления 1, 84, 85
Покрyтне никелевое 1, 48
— оксидное 1, 48
Полиацетилен 2, 268, 278—280
Полимеры аморфные 1, 142; 2, 180, 274
— электропроводящие 2, 278—280
Полиморфизм 2, 14, 31, 44, 53, 105, 218, 375, 382
Полиморфные превращения 1, 218, 505, 526, 529, 534, 537
Полипарафенилен 2, 282
Полипиррол 2, 282
Политипия 1, 271, 275, 411
Полищелочной эффект 2, 30, 31, 211
Полищелочные стекла 2, 211
Полоски Бекке 1, 81
Полупроводники 1, 68, 112; 2, 59—61, 95, 96, 101, 104, 125, 126, 168, 281, 282
Поляризация 2, 106, 109, 113—118, 121, 122, 137
Поправочный температурный множитель 1, 68
Пористость 1, 181
Порошковые диаграммы 1, 62, 65—67, 98, 148, 171, 179, 180, 185, 186, 194, 198, 200, 210, 214, 217—219, 222, 225 и сл., 231—233, 445; 2, 144—146, 192
Портландцемент 2, 234 и сл., 241, 248
Портландцементный клинкер 2, 498
Порядок реакции 1, 29
Постоянная Больцмана 1, 545; 2, 133, 306
— Планка 1, 92
— Фарадея 2, 52
Правила Захарясена 2, 180—182
— Полинга 1, 286, 336, 362, 364; 2, 27
Правило Вегарда 1, 67, 446, 447
— моментов 1, 491
— рычага 1, 446, 447, 448, 449, 466, 476, 491
— Хьюда 1, 374
— фаз 1, 454, 455, 484, 487, 496, 497, 524, 525, 540
Принцип Ле Шателье 1, 519, 520, 540
— неопределенности Гейзенберга 1, 219
— ориентационного соответствия 1, 53
Проводимость диэлектриков 2, 143
— дырочная 2, 56, 84, 103, 282
— ионная 1, 108; 2, 5, 6, 7, 19, 21, 31, 34—39, 48, 104, 281, 306
— примесная 2, 11, 16, 78—80
— собственная 2, 11, 16, 79, 82
— электронная 2, 5, 6, 35, 42, 48, 56, 103
Пространственные группы 1, 72, 75, 168, 187, 194, 237, 246—253, 256, 257
Псевдovoлластонит 1, 70
Пьезоэлектрики 1, 246; 2, 105, 122, 124
Равновесие 1, 49
Радиусы атомные 1, 356
— ионные 1, 74, 330, 332, 333, 437
— по Гольдшмидту 1, 330, 332
— — Полингу 1, 330, 332, 437
— термохимические 1, 348
Разупорядочение 1, 74, 144
Распад перитектоидный 1, 471

- эвтектоидный 1, 471
- Рассеяние электронов 2, 60
- Расстекловывание 1, 141; 2, 194, 195, 212
- Расщепление *Зеемана* 1, 128
- Реакции внедрения 1, 48
 - гетерогенные 1, 48
 - гидротермальные 1, 31
 - димеризации 2, 271, 275, 277
 - ионного обмена 1, 38, 43, 44
 - полимеризации 2, 273, 274, 280
 - разложения 1, 145
 - сополимеризации 1, 30
 - твердофазные 1, 23, 27, 29
 - топотаксические 1, 19, 20
 - транспортные 1, 33, 36, 49
 - фотоприсоединения 2, 277
 - эвтектические 1, 467, 484, 485
 - эвтектоидные 1, 484, 485
 - эпитаксиальные 1, 19, 20
- Рентгенограмма 1, 62, 64, 447; 2, 70, 145
- Решетка базоцентрированная 1, 169, 170, 176
 - гексагональная 1, 173, 228
 - гранецентрированная кубическая (ГЦК) 1, 78, 169, 176, 199, 202, 204, 257, 328, 411, 425, 486; 2, 77
 - непримитивная 1, 176
 - обратная 1, 71
 - объемноцентрированная кубическая (ОЦК) 1, 169, 170, 176, 194, 259, 328, 401, 425, 439, 496; 2, 32, 77, 138
 - примитивная кубическая 1, 69, 83; 2, 36, 147
 - ромбоэдрическая 1, 176
- Решетки *Бравэ* 1, 168, 170, 237, 246
- Рост зерен 2, 255, 257
- Рост кристаллов, метод *Бриджмена* 1, 52
 - — — *Вернейля* 1, 55
 - — — гидротермальный 1, 55, 56, 57, 58
 - — — *Стокбаргера* 1, 52
 - — — «холодного затвора» 1, 52
 - — — *Чохральского* 1, 51
 - — механизм 1, 85
 - — топотаксический 1, 53
 - — эпитаксиальный 1, 53
- Рубин 1, 55, 59
- Рутил 1, 46, 59, 262, 278, 283, 312, 336, 380, 381, 386, 407, 409, 536
- Санидин 1, 107
- Сапфир 1, 55
- Сверхпроводимость 2, 283
- Сверхструктура 1, 78; 2, 145
- Связь в керамике 2, 266
 - — огнеупорах 2, 262
 - водородная 1, 96
 - длина 1, 73, 114
 - ионная 1, 11, 74, 326—329, 368; 2, 85, 86, 89, 91, 168
 - ковалентная 1, 74, 96, 326—328, 354; 2, 168
 - прочность 1, 10; 2, 200
 - тип 1, 73, 269; 2, 179, 180, 191, 262
 - энергия 1, 10, 11, 362, 365, 366; 2, 182
- Сегнетоэлектрики 1, 91, 97, 142, 343, 504, 507, 510; 2, 105, 111—113, 115, 117, 118, 124, 126, 136, 137
- Сенсибилизаторы 2, 165, 170, 171, 173
- Серпентин 2, 264
- Сиалон 1, 443; 2, 266
- Силлиманит 2, 264
- Символика *Германа* — *Могена* 1, 161
 - *Шенфлиса* 1, 161, 162
- «Синтетические металлы» 2, 280
- Синхротрон 1, 117
- Система As—Te 2, 217
 - B_2O_3 — SiO_2 2, 196
 - CaO — Al_2O_3 2, 183
 - Ge — P — S 2, 217
 - Li_2O — Al_2O_3 — SiO_2 2, 231
 - MgO — Al_2O_3 — SiO_2 2, 229
 - MgO — S_3N_4 2, 258
 - Na_2O — B_2O_3 2, 197
 - Na_2O — B_2O_3 — SiO_2 2, 214
 - P — Se — S 2, 217
 - Si — Al 2, 217
 - Si — As — Te 2, 217
 - Si — Te 2, 217
- Система эквивалентных позиций 1, 239, 240
- Ситаллы 1, 33
- Скорость твердофазной реакции 1, 16, 17, 22
- Смачивание керамики 2, 258
- Соединения внедрения 1, 38, 40
- Солидус 1, 466, 475, 490
- Спекание 2, 256, 262, 264, 266
- Спектр с переносом заряда 1, 100
- Спинодаль 2, 205, 213, 460
- Сплавы 1, 69, 78; 2, 265
- Сподумен 1, 321, 442; 2, 228
- Способ очистки *Ван-Аркеля* 1, 35
- Стали 1, 485, 487, 504, 542; 2, 254
- Стандартные таблицы оптических данных 1, 84
- Стекло 1, 33, 48, 50, 152, 471, 522; 2, 177, 178, 254
 - боратное 2, 179, 197, 208

- боросиликатное 2, 179
- вязкость 2, 180, 189, 195, 197, 198, 206, 207, 212, 215—217
- винокс 2, 199, 214
- ионная проводимость 1, 68; 2, 208, 211 и сл.
- кварцевое 1, 141, 523; 2, 178, 181, 192, 194, 197, 211, 212
- керамика 1, 522; 2, 34, 225
- кристаллизация 2, 183, 187 и сл.
- металлическое 1, 68, 142
- неодимовое 1, 68
- оконное 2, 187, 212
- окраска 1, 102; 2, 200, 212
- оксидное 1, 120; 2, 266
- опалесценция 2, 200, 228
- основность 1, 102
- получение 1, 140
- расслаивание в жидкости 2, 200, 202
- силикатное 1, 84, 85, 120; 2, 179, 191, 195, 197, 200, 208
- структура 1, 102
- фотохромное 2, 231
- халькогенидное 1, 101, 214
- Стеклообразование 1, 140; 2, 179—183, 187, 189, 192, 223
- Стеклообразователи условные 2, 179
- Стеклообразующие оксиды 2, 179, 180, 182, 196
- Степень ионности 1, 327
- Стереографические позиции 1, 239
- Стереорегулярные структуры 2, 274
- Стиншовит 1, 59, 463, 519
- Стокесовский сдвиг 2, 166
- Структура кристаллическая, определение 1, 73, 76
 - магнитная 1, 78
 - сетчатая 2, 181, 194
 - слоистая 1, 108, 328, 411
- Структурная амплитуда 1, 204, 207, 231
- Структурный фактор 1, 204
- Суперионные проводники 2, 6
- Сфалерит 2, 32
- Счетчик Гейгера 1, 185, 210

- Твердые электролиты 1, 43, 2, 6, 19, 21 и сл.
- Твердый раствор 1, 27, 67, 144, 400, 406, 436 и сл., 486, 489, 500, 501, 542; 2, 2, 8, 36, 41, 83, 123, 154, 158, 174, 275
- Текстура 2, 210, 231, 239, 255, 257
 - магнитно-упорядоченная 2, 162
- Температура компенсации магнитных моментов 2, 157
- критическая воды 1, 57
- Кюри 1, 98; 2, 115, 139, 143
- Кюри — Вейсса 2, 215
- Нееля 1, 139, 143, 145
- стеклования 1, 141, 523; 2, 184, 185, 207, 227, 266
- Тенортит 1, 380
- Теория Блоха 2, 66
- Зоммерфельда 2, 64
- кристаллического поля 1, 374, 378
- Теплопроводность 1, 39; 2, 265
- Термисторы 2, 84, 125
- Термический анализ (ДТА) 1, 134
- Термическое тушение люминесценции 2, 169
- Тетраметилортосиликат 2, 178
- Тетраметилпарафенилендиамин 2, 283
- Тетратиофулвален 2, 283
- Тетрацианохинодиметан 2, 283
- Тлеющий разряд 1, 49
- Тоберморит 2, 251
- Тонкие пленки, анализ 1, 80
 - — — получение 1, 47
- Топотактические превращения 1, 538
- Точечная симметрия 1, 164
- Точечные группы 1, 241—247
- Точка Ван Рейна 1, 492
- Травление 1, 51, 85, 86; 2, 255
- Тридимит 1, 442, 443, 452, 463, 464, 472
- Трубки газоразрядные 1, 48

- Уваровит 2, 155
- Угловой множитель 1, 206, 207
- Упаковка гексагональная плотнейшая (ГПУ) 1, 269 и сл., 279, 282, 288, 300, 315, 336, 425; 2, 31, 138
 - кубическая плотнейшая (КПУ) 1, 14, 269, 271 и сл., 396, 403, 406, 411
 - объемноцентрированная (ОЦУ) 1, 283
 - примитивная тетрагональная 1, 266, 283, 336
- Уравнение Авраами 1, 533
 - Аррениуса 1, 527; 2, 8, 9, 11, 85, 207, 306
 - Борна — Майера 1, 346, 363, 378
 - Де Бройля 2, 69
 - Капустинского 1, 347, 348, 386
 - Клаузиуса — Клапейрона 1, 520
 - Лауэ 1, 155
 - Нернста — Эйнштейна 2, 15, 50
 - скорости реакции 1, 29
 - Томсона 1, 195
 - Фулчера 2, 207
 - Шрёдингера 2, 66

- Уровень Ферми 2, 65, 74, 83, 84, 96, 102, 104
- Фаза, определение 1, 455
- Фазовая диаграмма 1, 32
- — анортит — альбит (плагноклаза) 1, 477
- — воды 1, 462
- — однокомпонентной системы 1, 461
- — углерода 1, 60
- — AgI—RbI 2, 33
- — Al_2O_3 —CaO 2, 249
- — Al_2O_3 — Cr_2O_3 1, 438, 447, 448, 457, 458, 481; 2, 174
- — Al_2O_3 — SiO_2 2, 258, 260
- — CaO— Al_2O_3 — Fe_2O_3 2, 247
- — CaO— Al_2O_3 — SiO_2 2, 237, 238
- — CaO— SiO_2 1, 472, 473, 482, 199; 2, 258
- — Fe—C 1, 485
- — Fe— SiO_2 2, 260
- — Fe_3O_4 — SiO_2 2, 258, 260
- — K_2O — SiO_2 2, 258, 260
- — Li_2O — Nb_2O_5 1, 99
- — Li_2O — SiO_2 2, 199, 229
- — MgO— Al_2O_3 1, 441, 445, 446
- — MgO— SiO_2 2, 258, 260
- — MgAl_2O_4 — Al_2O_3 1, 438, 480
- — Mg_2SiO_4 — Zn_2SiO_4 1, 438, 480
- — Na—S 2, 54
- — $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ — SiO_2 2, 213
- — Na_2O — SiO_2 2, 199, 258, 260
- — PbCrO_3 — PbTiO_3 (ЦТС) 2, 123
- — SiO_2 1, 463
- — SiO_2 — LiAlO_2 1, 442
- — SiO_2 — LiAlSiO_4 1, 481
- Фазовые переходы порядок — беспорядок 1, 218, 230, 405, 413
- Фазовый переход I рода 1, 149, 219
- — II рода 1, 149
- — классификация Эренфеста 1, 511
- Фазовый сдвиг 1, 199, 200, 201, 202
- Фазы Магнели 1, 407
- Судзуки 1, 413
- Фактор повторяемости 1, 178, 179
- расходимости 1, 207
- спектроскопического расщепления 1, 109
- Хейвена 2, 15, 16, 30, 50
- Фенацит 1, 59
- Ферромагнетики 1, 78, 91; 2, 128, 151, 160
- Ферриты 1, 27; 2, 129, 135, 151, 152, 162, 240
- Ферромагнетики 1, 504; 2, 128, 130, 131, 135—144, 158, 160, 162
- Флогопит 1, 321
- Флуоресценция 2, 165
- Флюорит 1, 393, 404, 441; 2, 35, 36
- Флюс 1, 53
- Флюсующая активность шлака 2, 258
- Фононы 1, 78
- Формула Больцмана 1, 389
- Уоррена 1, 221
- Шерера 1, 221
- Формульные единицы 1, 180, 181
- Форстерит 1, 438, 455; 2, 228, 264
- Фосфоресценция 2, 165
- Фотолюминесценция 2, 165
- Фотопроводимость 1, 101; 2, 85
- Фракционная кристаллизация 1, 476
- Функция радиального распределения (ФРР) 1, 68; 2, 192
- Футеровка доменных печей 2, 263, 264
- Халькогениды 1, 142, 294, 296, 332; 2, 35, 91, 278
- Химические сдвиги, эффект Мёссбауэра 1, 126, 127
- — ЯМР 1, 105, 107, 109, 123
- Хлоранн 2, 283
- Хрусталь 2, 187
- Шкала Полинга 1, 437
- Шлаки 2, 258, 265
- Шлакокерамика 2, 231
- Шлакопортландцемент 2, 245
- Шпинель 1, 16, 19, 23, 27, 43, 47, 59, 229, 278, 285, 325, 384, 385, 406, 440, 445, 446, 519; 2, 24, 25, 85, 89, 147—149, 153
- Цемент 1, 58, 522; 2, 234, 254
- высокоглиноземистый 2, 446
- глиноземистый 2, 245
- пуццолановый 2, 234, 249, 250
- Цементит 1, 91, 485
- Цементный клинкер 1, 142; 2, 235 и сл.
- Центр симметрии 1, 180, 206, 243, 246 и сл.; 2, 116, 121, 271
- Центры окраски 1, 100, 112, 397, 398, 399
- Цеолиты 1, 30, 37; 38, 2, 38
- Цикл Борна — Габера 1, 348—351, 378
- Цинковая обманка 2, 61

- Цирконат-титанат свинца (ЦТС) 2, 123, 126
Циркония диоксид 2, 36, 37, 57
- Эвкрипит 1, 321, 442, 481
Эвтектика 1, 143, 466, 484, 490, 491, 493, 542; 2, 183, 257
Эвтектоидный распад 1, 484; 2, 33
Экситонный переход 2, 91
Экситонная полоса 1, 100
Электродвижущая сила ячейки 1, 42
Электролюминесценция 2, 165
Электронные переходы I типа 1, 102
Электропроводность 1, 39; 2, 5 и сл., 50, 59, 65, 82, 102, 265
Элементарная ячейка 1, 164 и сл.
Элементы симметрии 1, 159, 161, 163, 164, 166—168, 177, 253, 257, 259
- Энантиомеры 2, 275
Энергия активации 1, 16
— Гиббса 1, 511, 520
— Ферми 2, 64
Энстатит 1, 443
Эпитаксиальный рост 1, 49; 2, 162, 226
Эффект Доплера 1, 126
— Зеебека 2, 97, 101
— Киркендалля 1, 17
— Пельтье 2, 96, 101
— Томсона 2, 94—96
— Холла 2, 102
- Ячейки электрохимические 1, 41

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 13. Ионная проводимость и твердые электролиты	5
13.1. Типичные ионные кристаллы	7
13.1.1. Галогениды щелочных металлов	7
13.1.2. Хлорид серебра	15
13.1.3. Фториды щелочноземельных металлов	18
13.1.4. Простые стехиометрические оксиды	18
13.2. Твердые электролиты (ионные проводники, суперионные проводники)	19
13.2.1. β -Глинозем	22
13.2.1.1. Структура	22
13.2.1.2. Проводимость и механизм проводимости	27
13.2.2. Иодид серебра и другие Ag^+ -проводящие твердые электролиты	31
13.2.2.1. Иодид серебра AgI	31
13.2.2.2. RbAg_4I_5	33
13.2.2.3. Другие твердые электролиты — производные AgI	34
13.2.2.4. Фазы на основе халькогенидов серебра	35
13.2.3. Галогенид-ионные проводники	35
13.2.4. Кислород-ионные проводники	36
13.2.5. Поиски новых твердых электролитов	37
13.3. Методы измерения проводимости	40
13.3.1. Измерения на постоянном токе	40
13.3.2. Измерения на переменном токе	42
13.4. Другие экспериментальные методы	49
13.5. Применение твердых электролитов	51
13.5.1. Принципы действия электрохимических ячеек	51
13.5.2. Источники тока	52
13.5.3. Кислородные концентрационные ячейки и датчики	55
13.5.4. Топливные элементы	57
Упражнения	57
Литература	58
Глава 14. Электронные свойства и зонная теория: металлы, полупроводники, твердые неорганические соединения, их цветность	59
14.1. Введение — металлы, диэлектрики, полупроводники	59
14.2. Электронная структура твердых тел. Зонная теория	61
14.3. Усовершенствование простой зонной теории. k -Пространство и зоны Бриллюэна	68
14.4. Зонная структура металлов	74

14.5. Зонная структура диэлектриков	75
14.6. Зонная структура полупроводников: кремний	76
14.7. Полупроводники с контролируемой валентностью	81
14.8. Применение полупроводников	83
14.9. Зонная структура неорганических твердых тел	85
14.10. Цветность неорганических твердых тел	90
14.11. Энергетические зоны или химическая связь. Заключительные замечания	91
Упражнения	92
Литература	93
Глава 15. Другие электрические свойства	94
15.1. Термоэлектрические явления	94
15.1.1. Эффект Томсона	94
15.1.2. Эффект Пельтье	96
15.1.3. Эффект Зеебека	97
15.1.4. Термопары	98
15.2. Эффект Холла	102
15.3. Диэлектрики	104
15.4. Сегнетоэлектрики	111
15.5. Пироэлектрики	121
15.6. Пьезоэлектрики	122
15.7. Взаимосвязь между сегнето-, пьезо- и пироэлектрическими свойствами	123
15.8. Применение сегнето-, пьезо- и пироэлектриков	124
Упражнения	126
Литература	127
Глава 16. Магнитные свойства	128
16.1. Введение	128
16.2. Теория магнетизма	129
16.2.1. Поведение веществ в магнитном поле	129
16.2.2. Влияние температуры. Законы Кюри и Кюри — Вейсса	130
16.2.3. Расчет величины магнитного момента	133
16.2.4. Механизм ферро- и антиферромагнитного упорядочения, обменное взаимодействие	135
16.2.5. Некоторые другие понятия	136
16.3. Примеры магнитных материалов, их структуры и свойства	138
16.3.1. Металлы и сплавы	138
16.3.2. Оксиды переходных металлов	143
16.3.3. Шпинели	147
16.3.4. Гранаты	155
16.3.5. Ильмениты и перовскиты	158
16.3.6. Магнетоплюмбиты	159
16.4. Применение. Взаимосвязь структуры и свойств	160
16.4.1. Сердечники трансформаторов	160
16.4.2. Запоминающие устройства	161
16.4.3. Элементы памяти на цилиндрических магнитных доменах	162
16.4.4. Постоянные магниты	162
Упражнения	163
Литература	163
Глава 17. Оптические свойства. Люминесценция и лазеры	165
17.1. Люминесценция и люминофоры	165

17.1.1. Определения и вводные замечания	165
17.1.2. Модель конфигурационных координат	168
17.1.3. Некоторые фосфоресцирующие материалы	171
17.1.4. Антистоксовские люминофоры	173
17.2. Лазеры	174
17.2.1. Рубиновый лазер	174
17.2.2. Неодимовые лазеры	177
Упражнения	177
Литература	177
Глава 18. Стекло	178
18.1. Факторы, влияющие на стеклообразование	179
18.1.1. Оксидные стекла. Электроотрицательность и тип химической связи	179
18.1.2. Вязкость	180
18.1.3. Влияние структуры. Правила Захариасена	180
18.1.4. Критерии Сапа и Роусона	182
18.2. Термодинамика процесса стеклования. Поведение жидкостей при охлаждении	183
18.3. Кинетика кристаллизации и стеклования	187
18.4. Структура стекол	191
18.4.1. Кварцевое стекло	192
18.4.2. Силикатные стекла	195
18.4.3. Стеклообразный B_2O_3 и боратные стекла	197
18.5. Несмешиваемость жидкостей и ликвидация в стеклах	198
18.5.1. Структурные теории расслаивания жидкостей	200
18.5.2. Термодинамика расслаивания в жидкой фазе	201
18.5.3. Механизм расслаивания	202
18.6. Вязкость	206
18.7. Электрическая (ионная) проводимость стекол и полнцелочной эффект	208
18.8. Промышленные силикатные и боратные стекла	211
18.9. Халькогенидные и другие полупроводниковые стекла	214
18.9.1. Халькогенидные стекла	215
18.9.1.1. Сера	215
18.9.1.2. Селен	216
18.9.1.3. Теллур	217
18.9.1.4. Стекла более сложного состава	217
18.9.2. Электрические свойства	217
18.9.3. Фотокопировальный процесс	220
18.10. Металлические стекла	222
18.11. Стеклокерамика	225
18.11.1. Наиболее распространенные стеклокерамические системы	228
18.11.2. Свойства стеклокерамических материалов	229
18.11.3. Применение стеклокерамики	231
Упражнения	232
Литература	232
Глава 19. Цемент и бетон	234
19.1. Портландцемент	235
19.1.1. Производство	235
19.1.2. Особенности диаграммы состояния	236
19.1.3. Полиморфизм силикатов кальция	240
19.1.4. Гидратация портландцемента	241
19.1.5. Разновидности портландцемента	244

19.2. Глиноземистые и высокоглиноземистые цементы	245
19.3. Пуццоланы и пуццолановые цементы	249
19.4. Продукты автоклавного синтеза	250
19.5. Магнезиальный цемент	251
19.6. Последние достижения — беспористый бетон (MDF)	251
Упражнения	253
Литература	253
Глава 20. Огнеупорные материалы	254
20.1. Микроструктура или текстура	254
20.2. Размеры зерен и их рост	255
20.3. Спекание	256
20.4. Поверхностные явления	257
20.5. Воздействие шлаков на огнеупоры	258
20.6. Прочность	258
20.7. Виды огнеупорных материалов	259
20.8. Последние достижения. Спалоны — нитридные огнеупорные материалы	265
Упражнения	266
Литература	267
Глава 21. Органическая химия твердого тела	268
21.1. Топохимический контроль органических реакций в твердом состоянии	268
21.1.1. Внутримолекулярные реакции. Конформационные эффекты	270
21.1.2. Межмолекулярные реакции. Эффекты молекулярной упаковки	271
21.1.3. Фотодимеризация <i>o</i> -этоксн-транс-коричной кислоты	271
21.1.3.1. α -Форма	271
21.1.3.2. β -Форма	271
21.1.3.3. γ -Форма	272
21.1.4. Фотополимеризация 2,5-дистирилпиразина	273
21.1.5. Фотополимеризация диацетиленов	274
21.1.6. Асимметрический синтез	274
21.1.7. Димеризация антрацена. Роль дефектов кристаллической решетки	275
21.1.8. Регулирование способа упаковки молекул в кристаллах	276
21.1.9. Органические реакции в неорганических матрицах	278
21.2. Электропроводящие органические твердые тела. Органические металлы	278
21.2.1. Сопряженные системы	278
21.2.1.1. Легированный полиацетилен	278
21.2.1.2. Полипарафенилен	282
21.2.1.3. Полипиррол	282
21.2.2. Органические комплексы с переносом заряда. Новые сверхпроводники	282
Литература	284
Приложение	285
A1. Геометрические подходы в кристаллохимии	285
A1.1. Замечания по геометрии тетраэдров и октаэдров	285
A1.1.1. Тетраэдр и куб	285
A1.1.2. Расстояния $M-X$ и $X-X$ в тетраэдре	285
A1.1.3. Угол MXH тетраэдра	285
A1.1.4. Симметрия тетраэдра	285

A1.1.5. Центр масс тетраэдра	285
A1.1.6. Октаэдр и куб	286
A1.2. Гексагональная элементарная ячейка. Доказательство того, что $c/a=1,633$	287
A2. Построение моделей	287
A2.1. Характер упаковки шаров	288
A2.1.1. Демонстрация связи между КПУ-структурой и элементарной ГЦК-ячейкой	288
A2.1.2. Демонстрация четырех ориентаций плотноупакованных слоев в элементарной ГЦК-ячейке	288
A2.2. Полиэдрические структуры	289
A3. Как узнать плотноупакованные (эвтактические) структуры?	289
A4. Положительные и отрицательные координаты атомов	291
A5. Кристаллографические точечные группы	292
A6. Межплоскостные расстояния и объемы элементарных ячеек	293
A7. Обратная решетка	294
A7.1. Изображение кристаллической решетки в реальном и обратном пространствах	295
A7.1.1. Доказательство того, что обратная решетка является трехмерной совокупностью узлов	297
A7.1.2. Соотношение между параметрами кристаллической решетки и параметрами обратной решетки	298
A7.2. Систематическое погасание рефлексов и обратная решетка	299
A7.3. Дифракция и обратная решетка. Сфера отражения Эвальда	304
A8. Уравнение Аррениуса для ионной проводимости	306
A9. Некоторые свойства элементов	308
Формульный указатель	314
Предметный указатель	321

СОДЕРЖАНИЕ 1-Й ЧАСТИ

Предисловие редактора перевода

Предисловие

Глава 1. Что такое химия твердого тела?

Глава 2. Препаративные методы

Глава 3. Применение физических методов для исследования твердых неорганических веществ

Глава 4. Термический анализ

Глава 5. Дифракция рентгеновских лучей

Глава 6. Точечные группы, пространственные группы, кристаллическая структура

Глава 7. Описательная кристаллохимия

Глава 8. Некоторые факторы, влияющие на структуру кристаллов

Глава 9. Дефекты в кристаллах и нестехиометрия

Глава 10. Твердые растворы

Глава 11. Интерпретация фазовых диаграмм.

Глава 12. Фазовые переходы

Учебное издание

Антони Р. Вест

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА
ТЕОРИЯ И ПРИЛОЖЕНИЯ

В 2-х частях

Часть 2

Заведующий редакцией академик О. А. Реутов
Зам. зав. редакцией З. Ф. Ходецкая
Научный редактор Т. И. Почкаева
Мл. редактор Н. П. Власова
Художник А. Д. Смеляков
Художественный редактор М. Н. Кузьмина
Технический редактор Т. А. Максимова
Корректор Н. А. Гиря

ИБ № 6769

Сдано в набор 23.11.87. Подписано к печати 26.02.88. Формат 60×90¹/₁₆.
Бумага кн. журн. Печать высокая. Гарнитура латинская. Объем 10,5 бум. л.
Усл. печ. л. 21. Усл. кр.-отт. 21. Уч.-изд. л. 21,39. Изд. № 3/5789.
Тираж 4000 экз. Зак. 1426. Цена 4 руб.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР», 129820, ГСП, Москва, И-110, 1-й Рижский
пер., 2.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном
комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.