

Стехиометрия и классификация твердых веществ I

1. Стехиометрия и классификация твердых веществ по типу связей, свойствам и области применения.
 2. Соотношения стехиометрических коэффициентов и координационных чисел.
 3. Ряды твердых соединений и способы их синтеза.
 4. Изменение свойств в рядах твердых соединений.
 5. Мерность остова и функциональные группы.
-

Стехиометрия и классификация твердых веществ

Твердые вещества (ТВ) классифицируют по

- химическому составу и строению,
- пространственной структуре,
- свойствам.

Структура и свойства ТВ определяются:

- типом связи (молекулярная, ионная, ковалентная, координационная);
- стехиометрией (валентность или функциональность атомов, молекул или других структурных единиц ТВ и отношения между ними);
- размером структурных единиц;
- наличием преобладающих кристаллографических плоскостей в объеме и на поверхности;
- типом и концентрацией объемных дефектов;
- характером, природой и концентрацией функциональных групп на поверхности

Соотношения стехиометрических коэффициентов и координационных чисел

$A_x B_y$ При условии отсутствия связей А–А и В–В координационные числа (КЧ) атомов А и В в соединениях $A_x B_y$ относятся как $y:x$.

$AB_2 \longrightarrow KЧ_A / KЧ_B = 2:1$ (в SiO_2 – 4:2; в TiO_2 – 6:3; в CaF_2 – 8:4).

Для более сложных соединений $A_x B_y C_z$ среднее $KЧ_K$ катионов

$$KЧ_K = \frac{x(KЧ_A) + y(KЧ_B)}{x + y}; \quad \frac{KЧ_K}{KЧ_a} = \frac{z}{x + y}; \quad x(KЧ_A) + y(KЧ_B) = z(KЧ_C)$$

Шпинель $MgAl_2O_4$

$KЧ_{Mg} = 4$ (тетраэдрическая координация), $KЧ_{Al} = 6$ (октаэдрическая координация); $KЧ_O = (1 \times 4 + 2 \times 6) / 4 = 4$ (тетраэдр).

Перовскит $CaTiO_3$

$KЧ_{Ti} = 6$ (октаэдрическая координация); $KЧ_{Ca} = 12$;

$KЧ_O = (1 \times 12 + 1 \times 6) / 3 = 6$ (октаэдр).

Т.о., К одного из ионов (или атомов) можно определить, если известны К других ионов (атомов). Для этого нужно знать структуру твердых веществ.

Идеальные плотнейшие упаковки атомов возможны только в структурах с ненаправленными, т.е. **ионными** или **металлическими** связями.

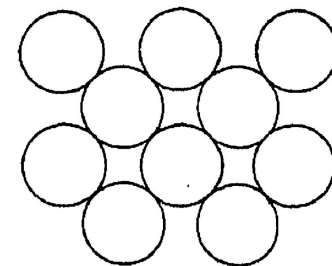
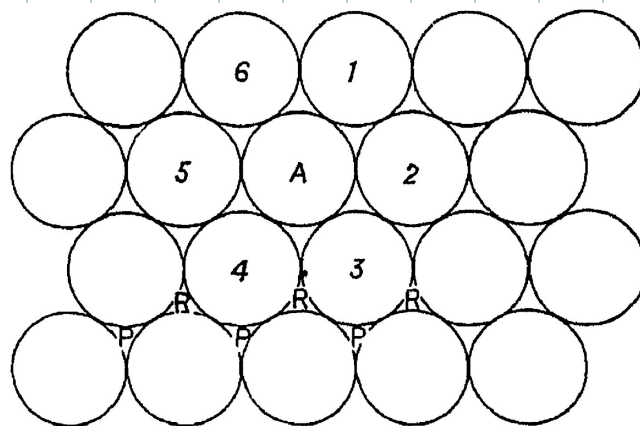
В плотнейших упаковках КЧ зависит от соотношения размеров составляющих ее атомов: один вид атомов слагает упаковку, от размера других атомов зависит, в какую пустоту (тетраэдрическую или октаэдрическую) они могут поместиться.

Размеры пустот зависят от размеров атомов, формирующих плотнейшую упаковку, а оптимальное соотношение радиусов атомов постоянно: для октаэдрической координации – 0,41, для тетраэдрической – 0,22. При увеличении отношения r_k/r_a КЧ растет.

Вообще, возможны структуры с КЧ 3, 4, 6, 8, 12.

Если катион очень мал, то структура неустойчива.

Галит (NaCl) $KЧ_{Na} = 6, KЧ_{Cl} = 6$



КЧ	4	6	8
Оксиды	SiO ₂ , Rb ₂ O, BeO	TiO ₂ , Cs ₂ O, MgO	PbO ₂
Фториды	BeF ₂	MgF ₂	CaF ₂

Для **ковалентных** твердых веществ размеры атомов не столь значимы: КЧ определяется валентностью или функциональностью структурных единиц. КЧ зависит от двух факторов:

- соотношения размеров атомов;
- характера расположения в пространстве валентных орбиталей электронов.

Возможны различные КЧ - 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9.

Ковалентная связь характерна для небольших атомов в высоких степенях окисления: B^{3+} , Si^{4+} , P^{5+} , S^{6+} . Ковалентные соединения – неорганические полимеры, среди которых преобладают гетероцепные.



SrO и BaO – ионные соединения, имеют кубическую структуру $NaCl$, КЧ 6:6.

HgO – ковалентное соединение – полимерная цепь $-O-Hg-O$ (КЧ_{Hg} = 2).

Электронная структура атома Hg – $4f^{14}5d^{10}6s^2$. Связь образуется за счет sp -гибридизации с образованием возбужденного состояния $4f^{14}5d^{10}6s \square 6p \square$.

Обычно для одного элемента соблюдается правило: $r_k < r_{ков} < r_a$.

Некоторые элементы могут выступать в качестве как катионов, так и анионов и образовывать ковалентные связи.

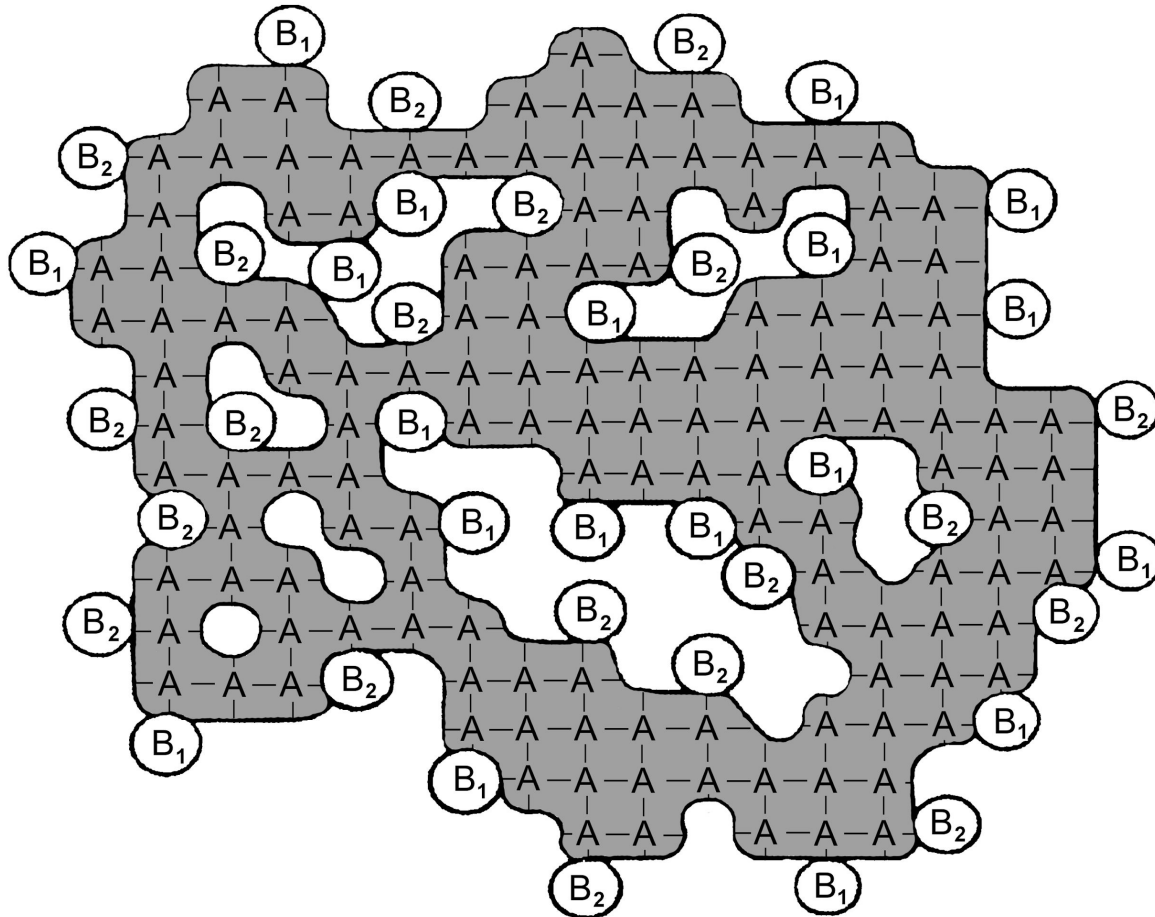
Mg - образует катион или ковалентную связь;

F – анион или ковалентную связь;

I - может быть анионом, катионом или образовывать ковалентные соединения.

Cl_4 – ковалентное. Ионная структура такого типа не могла бы существовать из-за малого радиуса катиона Cl^{4+} (такого катиона не существует).

Стехиометрия ТВ по остовной гипотезе



Любое твердое вещество можно представить общей формулой $[A]_n B$,
где A – остов твердого вещества,
 B – находящиеся на его поверхности функциональные группы,
 n – стехиометрический коэффициент.

$$n_A \sim V, n_B \sim S$$

$$n_A/n_B \sim V/S \sim n$$

где n_A, n_B – мольные количества структурных единиц, образующих остов ТВ и функциональные группы;

$n = n_A/n_B$ – стехиометрический коэффициент.

Обратное отношение представляет собой $S_{уд}$ данного ТВ.

$$S/V = S_{уд} = K/n$$

где K – коэффициент.

$A_n B$ является формулой простейших твердых соединений

$[C]_n H, [C]_n Cl$ – производные углерода, имеющие трехмерный углеродный остов.

$$n_A = \frac{1 - q_B M_B S_{уд}}{M_A}$$

$$\frac{n_A}{n_B} = n = \frac{1 - q_B M_B S_{уд}}{M_A q_B S_{уд}}$$

$$S_{уд} (n M_A + M_B) = \frac{1}{q_B}$$

$$S_{уд} h = \frac{1}{q_B}$$

$$n M_A \gg M_B \rightarrow S_{уд} n = \frac{1}{q_B M_A} = const$$

где q_B – концентрация функциональных групп на поверхности, моль/м²;

M_A, M_B, n_A, n_B – молекулярные массы и мольные количества структурных единиц, образующих остов твердого вещества и функциональные группы;

h – "приведенный" химический состав твердого вещества.

Последнее ур-ние описывает гиперболу, на которой располагаются данные для твердых веществ с переменной удельной поверхностью, но однотипной структурой – **гомологических рядов твердых соединений.**

Кремнезем (SiO_2)

Из данных химического анализа различных видов гидратированных кремнезёмов следует, что стехиометрическая формула для них может быть записана следующим образом: $[\text{SiO}_2]_n\text{HOH}$

ОН – силанольная группа, связанная с одним атомом кремния,

Н - из другой силанольной группы, связанной с другим атомом кремния данного кремнекислородного остова.

$$\text{ОН} = 8,2 \dots 12,8 \text{ мкмоль/м}^2$$

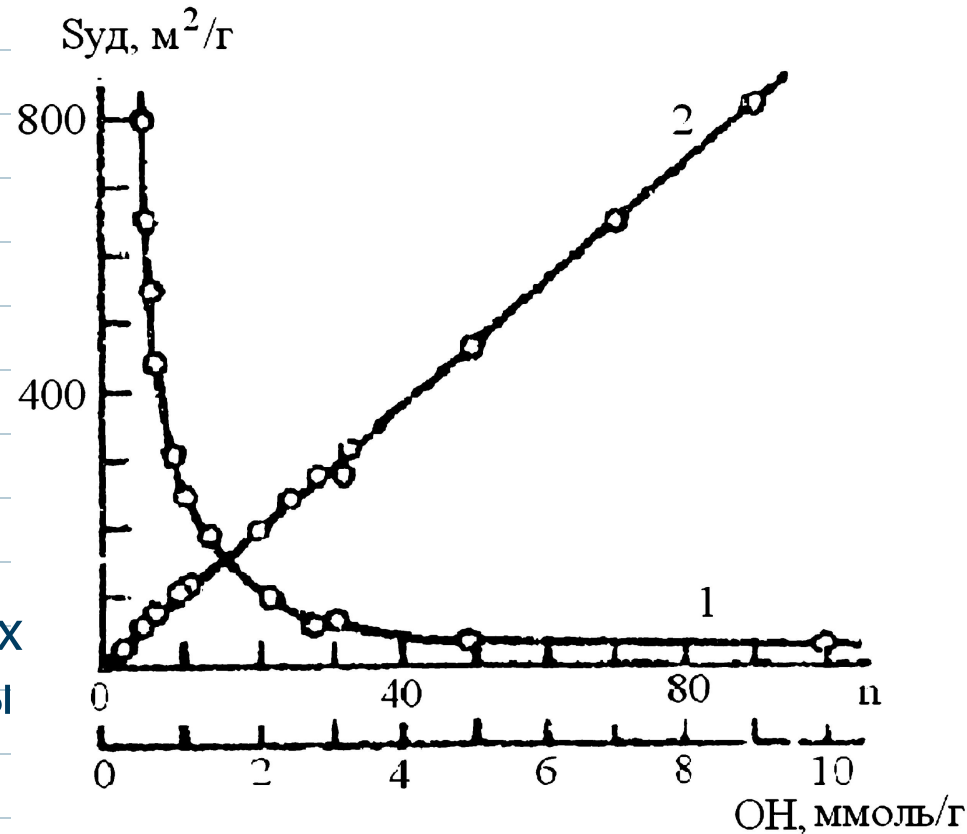
$$\text{Отсюда } q_{\text{ОН}} = 6,1 \pm 0,6 \text{ мкмоль/м}^2$$

Результаты могут быть представлены гиперболой $S - n$ или прямой $S - [\text{ОН}]$

Для гомологического ряда силикагелей

$$S_{\text{уд}} n = (2740 \pm 240) \text{ м}^2/\text{г}$$

Зависимость $S_{\text{уд}}$ ряда поликремневых кислот $[\text{SiO}_2]_{n-1}\text{OSi}(\text{OH})_2$ от величины стехиометрического индекса n (1) и содержания силанольных групп (2)



Технический углерод (переходные формы графитовой модификации)

Получают по различным технологиям:

П – печной (неполное сгорание жидких углеводородов, в основном ароматических, в реакторе),

К или **Д – канальной** или **диффузионной** (диффузионное пламя природного газа),

Т – термической (термическое разложение ацетилена или других углеводородов в электродуговом разряде), плазменной и др.

Каждая технология приводит к различным рядам твердых соединений со сложной надмолекулярной структурой. В основе всех структур лежит конденсированное (ароматическое) ядро – аценовая единица.

Для печного ряда - $S_{уд} n = (26\ 000 \pm 5\ 000) \text{ м}^2/\text{г}$

Для канального $S_{уд} n = (6\ 290 \pm 600) \text{ м}^2/\text{г}$

Высокие значения $S_{уд} n$ определяются тем, что функциональные группы расположены только по краевым атомам аценовых единиц.

При небольших n состав необходимо характеризовать величиной h .

(При термическом окислении технического углерода кислородом получены образцы с $[O] > 8 \text{ ммоль/г}$, т. е. **$n < 10$**).

Вода

Имеет кластерную структуру, т.е. существует равновесие

$$k(H_2O) \Leftrightarrow (H_2O)_k \quad n = \frac{[H_2O]_k}{[OH]} \quad S_{уд} n = \frac{1}{q_{OH} M_{H_2O}} \quad S_{уд} h = \frac{1}{q_{OH}}$$

Любое состояние воды может быть представлено на диаграмме $S_{уд} - n$ или $S_{уд} - h$.

При $q_{OH} = 6; 8; 10; 12$ мкмоль/м² получим

$$S_{уд} n = (9,2; 6,9; 5,5; 4,6) \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Все свойства воды определяются размерами и строением кластеров, т.е. величинами $S_{уд}$ и q_{OH} .

$S_{уд}$ можно заменить на pH.

$$[H^+] = q_{OH} \cdot S K_w.$$

$$\text{При } q_{OH} = 10^{-5} \text{ моль/м}^2$$

$$\text{pH} = 14 - 5 - \lg S_{уд} = 9 - \lg S_{уд}$$

СЭМ водки



Классификация рядов твердых соединений

С.И.Кольцов предложил универсальную схему последовательных функционально-химических превращений на поверхности твердых веществ, используя наглядную геометрическую модель.

Принципы классификации

1. При постоянной удельной поверхности и одинаковой структуре число функциональных групп/активных центров остается постоянным. Это постоянство можно сохранить при проведении реакций замещения функциональных групп В на С, D и т. д.

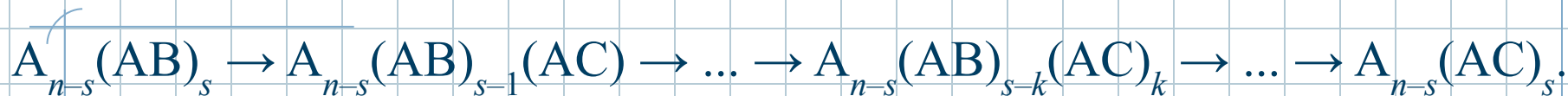


Кол-во атомов каждого типа на данной кристаллографической плоскости монокристалла кремния {100}, {111} и т.д. – постоянно.

При определенных условиях гидроксирования можно достичь постоянного (предельного) содержания гидроксильных групп на единицу поверхности.

Гидроксильные группы можно заменить на хлоридные, титаноксидные, алкоксильные и др. Поскольку такие реакции и ряды в химии высокомолекулярных соединений называют **полимераналогичными**, то для ТВ можно использовать термин **остов-аналогичные** реакции и соединения.

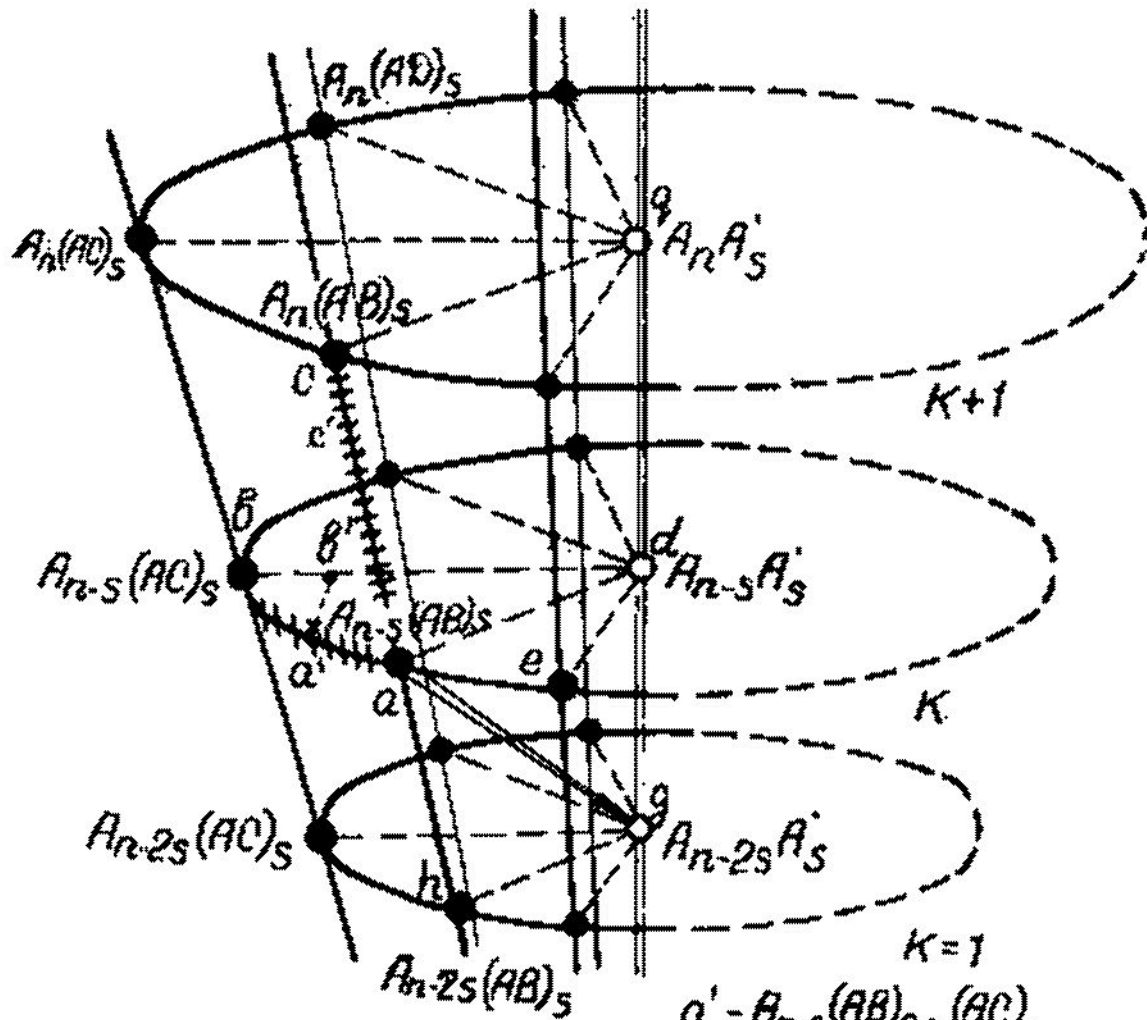
2. При последовательном замещении функциональных групп, если реакция может быть остановлена на различных степенях конверсии, образуются **генетические** ряды твердых соединений:



3. При последовательной диссоциации функциональных групп (например, при термообработке) образуются **изологические** ряды ненасыщенных твердых соединений – макрорадикалов:



Если к этим рядам добавить известные гомологические ряды твердых соединений с переменной молекулярной массой и постоянным содержанием функциональных групп, то все типы твердых соединений, образующихся из одного гомологического ряда макрорадикалов, можно представить в виде геометрической фигуры – конуса. В вершине конуса расположена элементарная структурная единица. Каждому ряду соответствует свой макрорадикал. По радиусам сечений конуса располагаются изологические ряды, по дугам окружностей в сечениях – генетические ряды.



$a' - A_{n-s}(AB)_{s-x}(AC)_x$
 $b' - A_{n-s}(AB)_{s-y}A'_y$
 $c' - A_{n-s}(AB)_{s-z}(AB)_z$

Классификация твердых веществ по атомно-молекулярной структуре

Молекулярные	Атомные	Атомно-молекулярные
Органические соединения Инертные газы при сверхнизких температурах	Ковалентные Ионные Металлические С водородной связью	Сорбционные Контактные (пленки, дэпиты, композиты) Соединения включения

Молекулярные кристаллы

Для гексаметилентетрамина $N_4(CH_2)_6$ КЧ = 14; для мочевины КЧ = 10. Коэффициент упаковки в молекулярных кристаллах – 0,65...0,77. Если форма молекулы не позволяет получить коэффициент упаковки больше 0,6, то при отвердевании образуются не кристаллы, а стекла.

Ширина запрещенной зоны некоторых твердых соединений

$A^I B^{VII}$	$\Delta E, \text{эВ}$	$A^{II} B^{VI}$	$\Delta E, \text{эВ}$	$A^{III} B^V$	$\Delta E, \text{эВ}$	$A^{IV} B^{IV}$	$\Delta E, \text{эВ}$	Элементы	$\Delta E, \text{эВ}$
KF, LiF	11,0	ZnO	3,4	AlP	3,0	α -SiC	3,1	С (алмаз)	6,0
NaCl	8,5	ZnS	3,8	GaP	2,3	β -SiC	2,2	Si	1,1
KI	5,8	ZnSe	2,8	InP	1,3			Ge	0,7
		ZnTe	2,4	InSb	0,2				
		PbTe	0,3						
		HgTe	0,0						

Сорбционные соединения

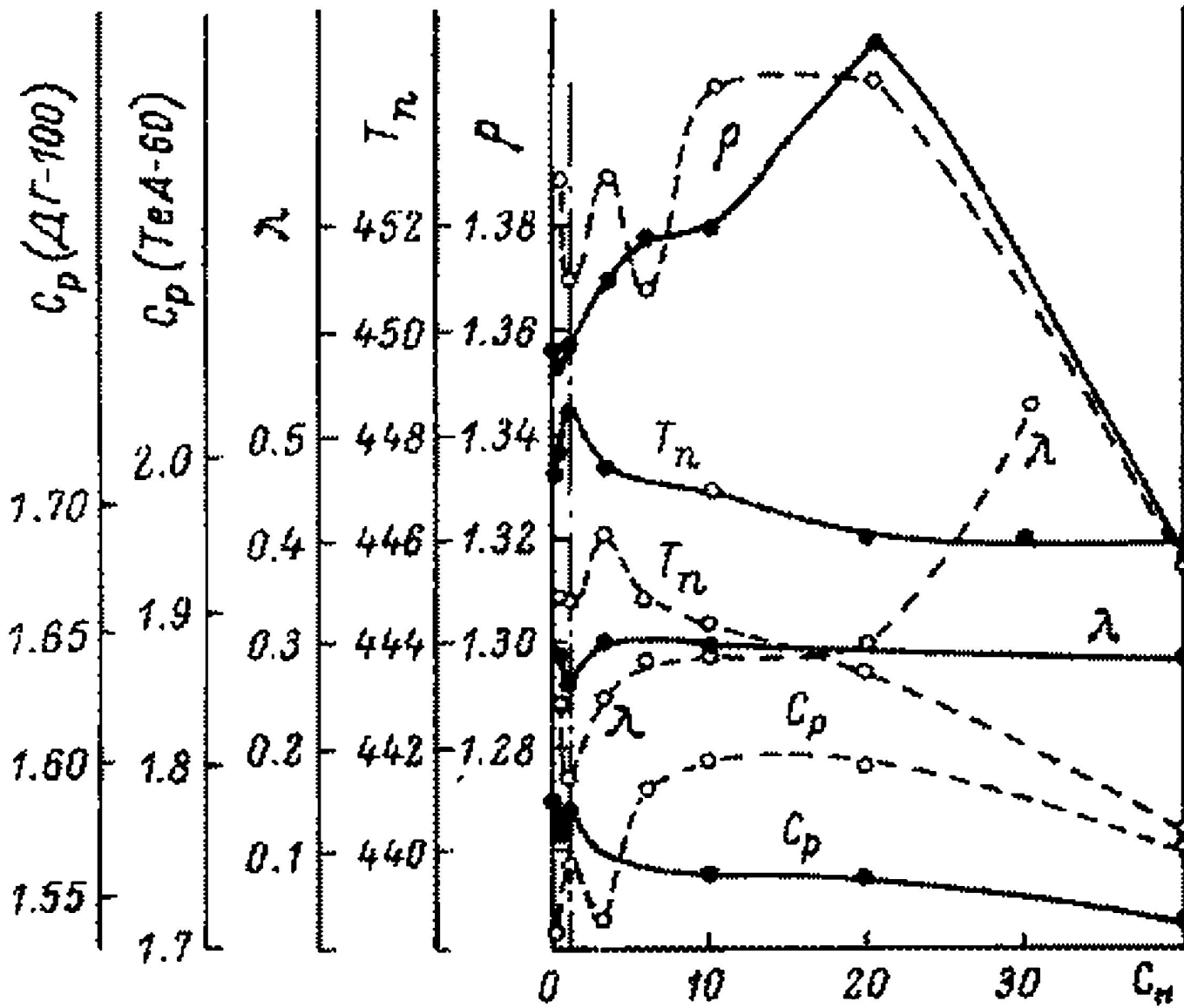
Химическая адсорбция на поверхности твердых тел приводит к образованию функциональных групп, используемых в процессах синтеза на поверхности, в частности при матричном синтезе.

Контактные соединения

- супрамолекулы и супрамолекулярные ассоциаты;
- продукты деструкционно-эпитаксиального превращения оксидов, силикатов, алюмосиликатов в растворах;
- эпитаксиальные пленки (Atomic Layer Epitaxy);
- нанометровые пленки, синтезированные методом МН;
- интегральные микросхемы;
- многослойные пленочные материалы типа оптических функциональных сред (носителей информации)
- композиционные материалы с дисперсными наполнителями.

Соединения включения (клатраты)

- соединения включения за счет водородных связей;
- соединения включения графита (интеркаляты);
- микрокапсулы, синтезированные коллоидно-химическими методами.



На графиках зависимости плотности и свойств наполненных полимеров от содержания наполнителя наблюдаются экстремумы, что указывает на образование твердых химических соединений, в которых дисперсные частицы наполнителя выполняют роль нуль-мерного каркаса (остова). Форма кривой зависит от энергии взаимодействия полимера с наполнителем

Классификация твердых веществ по типу кристаллической структуры

Некоторые характеристики кристаллографических систем

Кристаллографическая система	Параметры элементарной ячейки	Элементы симметрии		Тип решетки
		число поворотных осей	Порядок осей	
Кубическая	$a = b = c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	3	P, F, I
Тетрагональная	$a = b \neq c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	1	4	P, I
Ромбоэдрическая	$a \neq b \neq c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3	2	P, F, I, C
Гексагональная	$a = b \neq c;$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	1	6	P
Тригональная	1) $a = b \neq c;$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	1	3	P
	2) $a = b = c;$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$			R
Моноклинная	$a \neq b \neq c;$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	1	2	P, C
Триклинная	$a \neq b \neq c;$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Нет	Нет	P

P – примитивная, **F** – гранецентрированная, **I** – объемно центрированная, **C** – базоцентрированная, **R** – ромбоэдрическая.

Обозначения элементов симметрии

Тип элемента симметрии	Название элемента симметрии	Обозначение
Закрытые элементы симметрии	Плоскость симметрии	m
	Центр симметрии	T
	Поворотные оси симметрии	$n, 2, 3, 4, 6$
	Инверсионная ось симметрии	$\bar{n} (= \bar{1}, \bar{2} \equiv m, \bar{3} \equiv 3 + \bar{1}, \bar{4}, \bar{6} \equiv 3/m)$
	Оси зеркального отражения	-
Открытые элементы симметрии	Плоскость скользящего отражения	n, d, a, b, c
	Винтовая ось	$2_1, 3_1$ и т. д.

Точечные группы симметрии кристаллов

Кристаллографическая система

Точечные группы

Триклинная	$1, \bar{1}$
Моноклинная	$2, m, 2/m$
Ромбическая	$222, mm2, mmm$
Тетрагональная	$4, \bar{4}, 4/m, 422, 4mm, \bar{4}2m, 4/mmm$
Тригональная	$3, \bar{3}, 32, 3m, \bar{3}m$
Гексагональная	$6, \bar{6}, 6/m, 622, 6mm, \bar{6}m2, 6/mmm$
Кубическая	$23, m3, 432, \bar{4}3m, m3m$

Классификация твердых веществ по мерности остова

Микроструктура – взаимное расположение структурных элементов в поликристаллических, частично-кристаллических и некристаллических материалах.

Субструктура – реальная кристаллическая структура, определяемая наличием дефектов – поверхностных и объемных несовершенств областей когерентного рассеяния.

Вторичная, третичная, цепочечная, трехмерная - структура, определяющая взаимодействие между элементами основной структуры (в дисперсных материалах – число контактов между частицами – координационное число).

В.Б.Алесковский предложил классифицировать типы твердых веществ по мерности остова.

Электронная структура определяется в основном ближним порядком, т. е. не отличается принципиально для кристаллических и аморфных твердых тел одного состава. Это позволяет ввести универсальную классификацию твердых веществ по мерности остова (каркаса)

Структурная классификация твердых веществ

Мерность остова	Тип структуры	Примеры
0	Точечная	Молекулярные кристаллы, композиты
1	Линейная	Линейные гомоцепные полимеры
2 2-2	Слоистая	Атомно-молекулярные соединения: слоистые силикаты и алюмосиликаты; графит и интеркаляты
3	Каркасная	Атомные соединения
3-0	Каркасно-молекулярная	Пористые кристаллы (цеолиты); композиты
3-1	Каркасно-линейная	Канальные соединения включения; композиты с волокнами
3-2	Каркасно-слоевая	Переходные формы углерода графитовой модификации
3-3	Двухкаркасная	Ионные кристаллы (анионная и катионная подрешетки)
3-3n	Поликаркасная	Каркасные изделия с полимерной, металлической и углеродной матрицами

Стехиометрия и классификация твердых веществ II

1. Свойства, определяющие области применения твердых веществ в электронной технике.
 2. Электрические и магнитные свойства.
 3. Эмпирические соотношения для оценки электрофизических свойств кристаллов.
 4. Сверхпроводники, проводники, полупроводники, диэлектрики, магнитные материалы, материалы квантовой электроники.
-

Классификация твердых веществ по электрофизическим свойствам

Электрическая проводимость (σ) в конденсированных средах осуществляется путем миграции **электронов** или **ионов**

$$\sigma = \sum n_i \cdot e_i \cdot \mu_i$$

где n_i - число носителей заряда i -того сорта,
 e_i - величина заряда (e^- и однозарядных ионов $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл),
 μ_i - подвижность носителя заряда.

Интервалы изменения электропроводности твердых веществ

Тип проводимости	Твердые вещества (материалы)	σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹
Электронная	Сверхпроводники	∞
	Проводники (металлы)	$10 \dots 10^5$
	Полупроводники	$10^{-5} \dots 10^2$
	Изоляторы (диэлектрики)	10^{-12}
Ионная	Изоляторы (диэлектрики)	$< 10^{-18} \dots 10^{-4}$
	Проводники (твердые электролиты)	$10^{-3} \dots 10$
	Растворы и расплавы электролитов	$10^{-3} \dots 10$

Сверхпроводники

Х. Камерлинг-Оннес в 1911 г. открыл сверхпроводимость Hg при $T_{кр} = 4,15 \text{ K}$
Далее - Sn ($T_{кр} = 3,69 \text{ K}$) и Pb ($T_{кр} = 7,26 \text{ K}$) (Нобелевская премия).

В 1950 г. появилась теория Гинзбурга–Ландау, которая позволила объяснить поведение сверхпроводящих пленок в магнитном поле и оценить эффективный заряд электрона в сверхпроводящих металлах (e^*).

В 1957 г. Бардин, Купер и Шриффер создали теорию сверхпроводимости (Нобелевская премия), в основе которой лежит электрон-фононное взаимодействие, приводящее к образованию куперовских пар, переносящих сверхток. Теория позволила выразить критическую температуру $T_{кр}$ через фононные и электронные характеристики. (максимальная $T_{кр} \approx 50 \text{ K}$)

$$T_{кр} \approx \Theta \exp\left(-\frac{1}{g}\right)$$

где Θ – дебаевская температура,
 g – константа электрон-фононного взаимодействия

В 1970-е гг. обнаружены сверхпроводящие сплавы на основе Nb-Zr, Nb-Ta, Nb-Sn. Для Nb₃Ge $T_{кр} = 24 \text{ K}$ (1973). MgB₂ $T_{кр} = 39 \text{ K}$.

Для гипотетического металлического водорода предсказана $T_{кр} = 200...300 \text{ K}$.

В 1964 г. Литтл, Гинзбург, Киржниц, Гейликман высказали гипотезу об экситонном механизме сверхпроводимости в низкоразмерных системах.

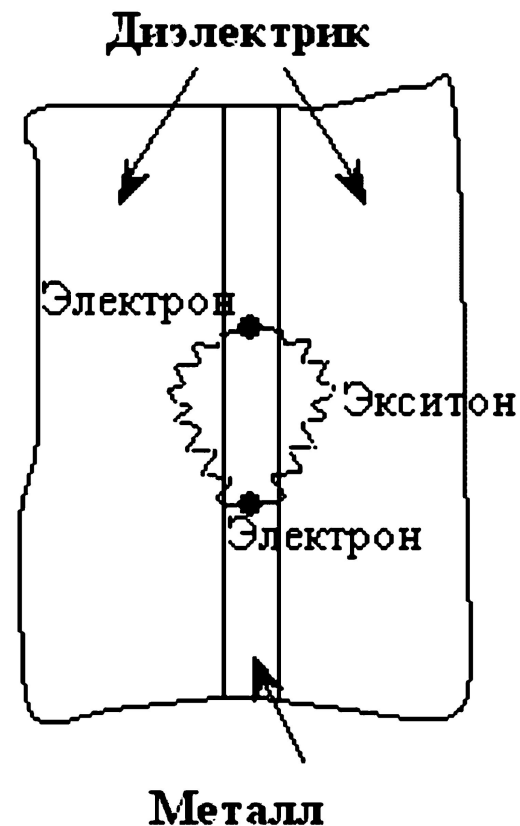
В тонких слоях металла (1–30 нм), окруженных диэлектриком (ДМД-структурах), возможно образование куперовских пар через взаимодействие с экситонами в диэлектрике. Возможно повышение $T_{кр}$ до 500 К.

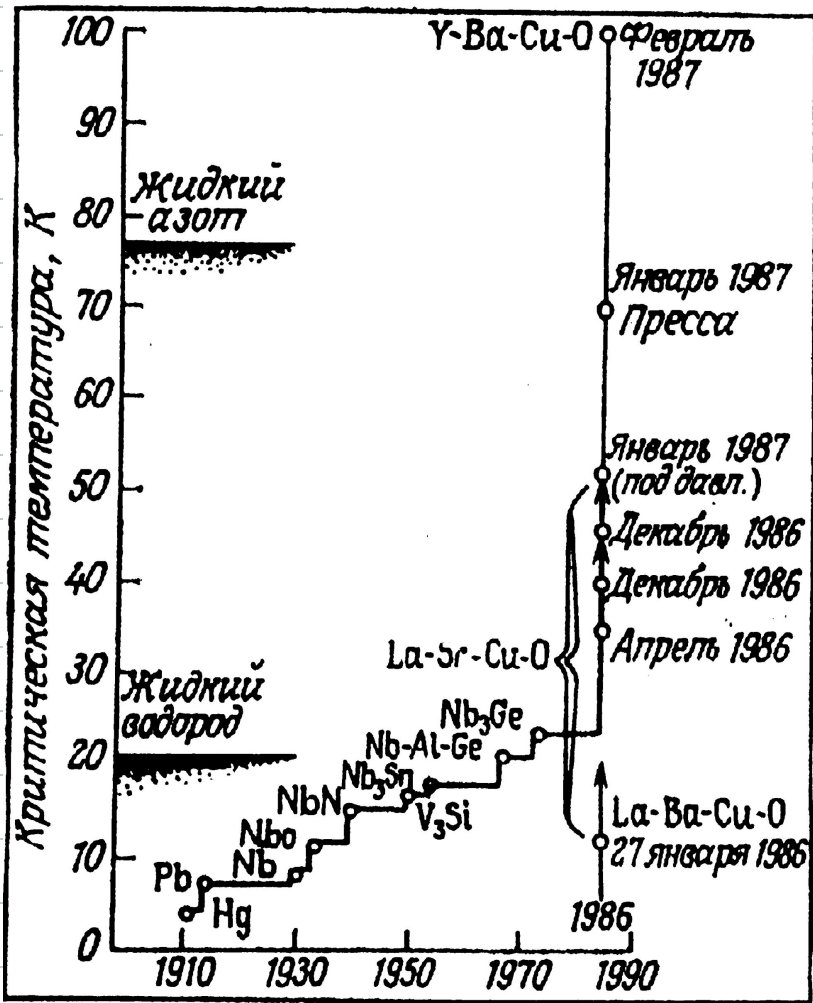
Беднорц и Мюллер (Нобелевская премия 1987) синтезировали высокотемпературный сверхпроводник Ba-Sr-Cu-O.

Был разработан класс высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП).

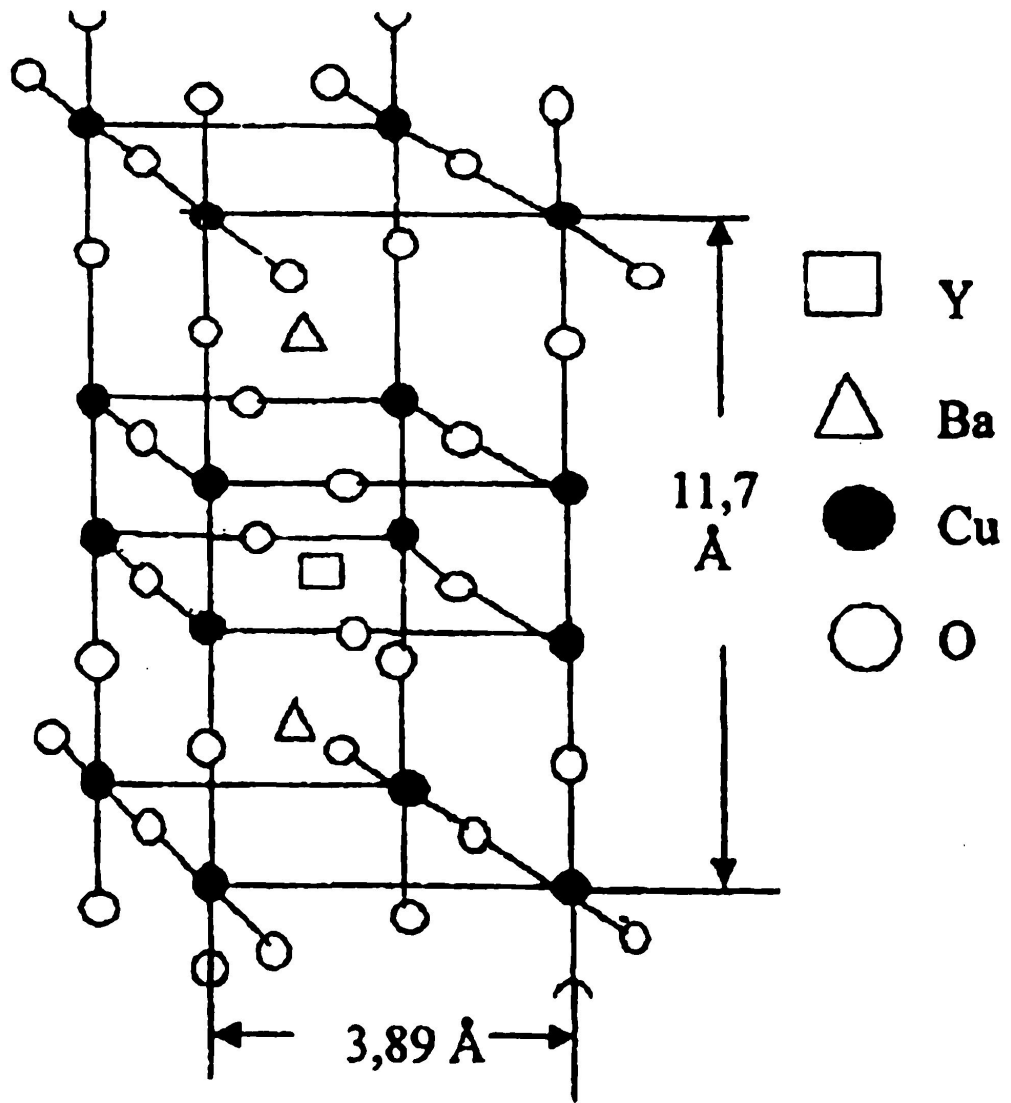
Синтезированы сверхпроводящие материалы на основе кислородных соединений меди (купратов) типа $Cu_3(Ba,Sr)_2Y(La,Tl)O_7$, $T_{кр}$ достигли комнатных температур.

Схема образования куперовских пар
в ДМД-структурах





Прогресс в области
сверхпроводимости
(изменение температуры
перехода материалов в
сверхпроводящее состояние)



Структура ВТСП типа $\text{Cu}_3(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{Y}(\text{La}, \text{Tl})\text{O}_7$

Зависимость электропроводности от температуры

Электронная проводимость

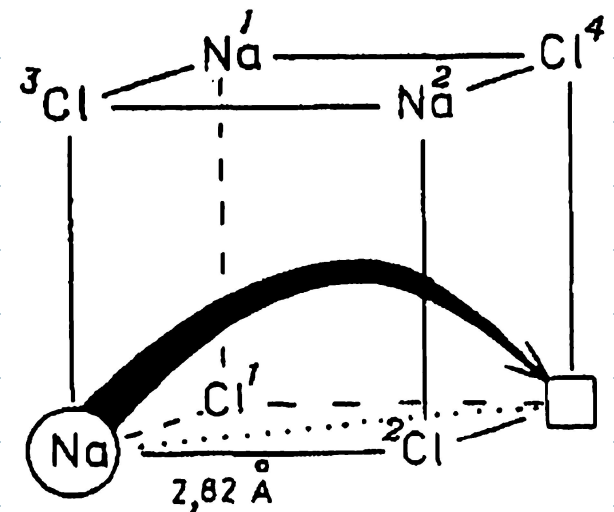
Для металлов температурный коэффициент электропроводности отрицателен, т.е. σ металлов уменьшается при повышении температуры.

Для полупроводников и многих диэлектриков температурный коэффициент собственной электропроводности положителен. Электропроводность растет также при введении дефектов и примесей в собственный полупроводник.

Ионная проводимость

Электропроводность ионных кристаллов обычно растет с повышением температуры и вблизи $T_{пл}$ достигает проводимости жидких электролитов (σ NaCl при 800 °C равна $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), при комнатной температуре химически чистый NaCl – изолятор.

В кристаллах галогенидов щелочных металлов катионы более подвижны, чем анионы, - величина ионной проводимости NaCl зависит от числа имеющих катионных вакансий. Кол-во которых зависит от химической чистоты и термической предыстории кристалла.



Увеличения числа собственных вакансий происходит либо при нагревании кристалла,

$$N_V = N \cdot \text{const} \cdot \exp(-\Delta H/2RT)$$

либо при введении гетеровалентных примесей могут возникать вакансии, компенсирующие избыточный заряд примесных катионов



Температурная зависимость ионной проводимости подчиняется уравнению Аррениуса:

$$\sigma = A \exp(-E_a/RT)$$

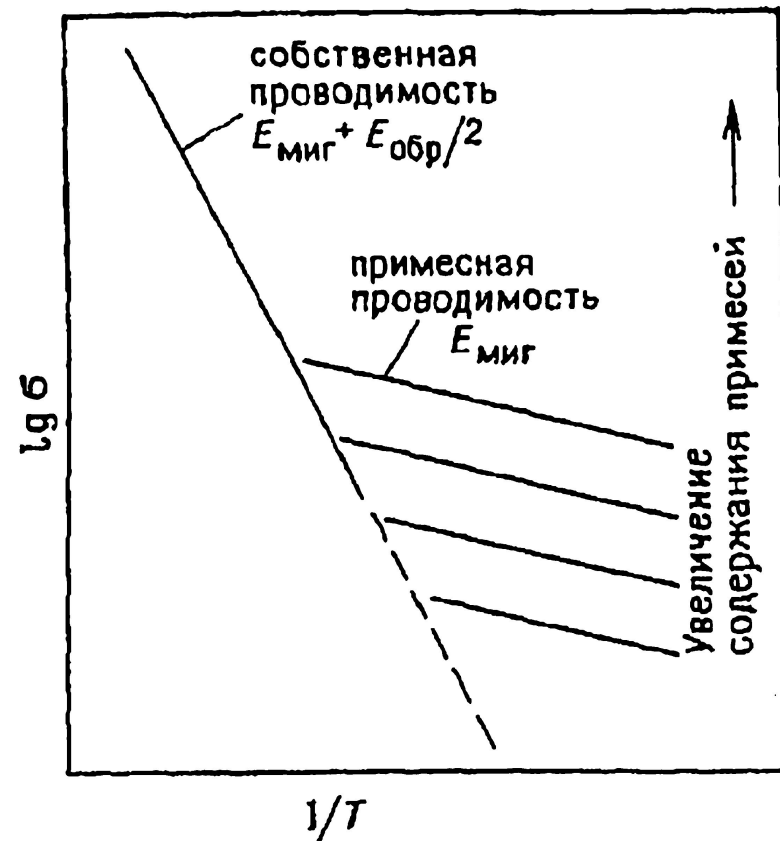
где E_a – энергия активации электропроводности.

Подвижность катионов μ , также подчиняется уравнению Аррениуса

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

где $E_{\text{миг}}$ – энергия активации миграции носителей

Зависимость ионной проводимости NaCl от температуры. Параллельные линии в примесной области соответствуют различной концентрации легирующих примесей



В примесной области проводимость зависит от концентрации вакансий

$$\sigma = ne\mu_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{миг}}}{RT}\right)$$

При высокой температуре концентрация вакансий термического происхождения определяется как

$$n = N \text{ const} \exp\left(-\frac{E_{\text{обр}}}{2RT}\right)$$

В целом электропроводность в области собственной проводимости подчиняется уравнению

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_{\text{миг}} + E_{\text{обр}} / 2}{RT}\right)$$

Величины энергии активации проводимости кристаллов NaCl

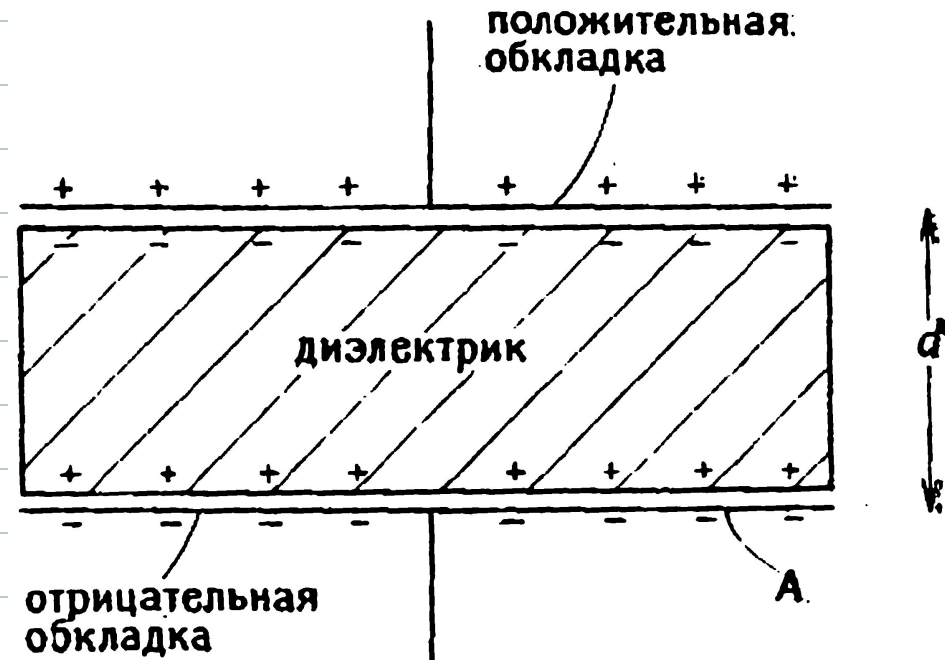
Процесс	Энергия активации, эВ (кДж/моль)
Миграция Na^+ ($E_{\text{миг}}$)	0,65...0,85 (60...80)
Миграция Cl^-	0,9...1,1
Образование дефектов Шоттки	2,18...2,38
Диссоциация пары вакансий	~1,3
Диссоциация пары: катионная вакансия + Mn^{2+}	0,27...0,50

Диэлектрики

Диэлектрические материалы используют в электронике для изготовления пассивных элементов (жестких подложек, емкостей, масок), а также активных элементов (конденсаторов и электрических изоляторов).

Диэлектрики характеризуются

- высокой электрической прочностью, т.е. устойчивостью к деградации при высоких напряженностях электрического поля и переходу в проводящее состояние;
- низкими диэлектрическими потерями ($\text{tg}\delta$), т.е. потерями энергии переменного электрического поля, которые выделяются в виде тепла.



Конденсатор с параллельными обкладками и диэлектриком между ними

Емкость конденсатора в вакууме $C_0 = \varepsilon_0 S/d$

Диэлектрическая проницаемость вакуума в международной системе физических величин (СИ) является размерной величиной

$$\varepsilon_0 = 10^7/4\pi c^2 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м.}$$

При наложении разности потенциала V , конденсатор запасает заряд Q_0 равный

$$Q_0 = C_0 V.$$

При наличии диэлектрика накапливаемый заряд увеличивается до Q_1 , а емкость конденсатора - до C_1 .

Диэлектрическая проницаемость - $\varepsilon' = C_1/C_0$.

Для воздуха $\varepsilon' \approx 1$;

Для большинства ионных соединений $\varepsilon' \sim 5 \div 10$;

Для сегнетоэлектриков (ВТiO_3) $\varepsilon' = 10^3 \div 10^4$.

ε' зависит от степени поляризации или смещения зарядов, происходящих в материале.

Поляризуемость диэлектрика α – коэффициент, связывающий дипольный момент (p) и локальное электрическое поле (E).

$$p = \alpha E,$$

причем $\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d + \alpha_s$

где α_e – смещение электронного облака, α_i – ионов, α_d – диполей, α_s – объемного заряда.

Электронная поляризуемость α_e возникает в результате смещения электронных орбиталей атомов относительно ядер и присуща всем твердым телам. У некоторых твердых веществ, например алмаза, α_e – единственная составляющая поляризуемости;

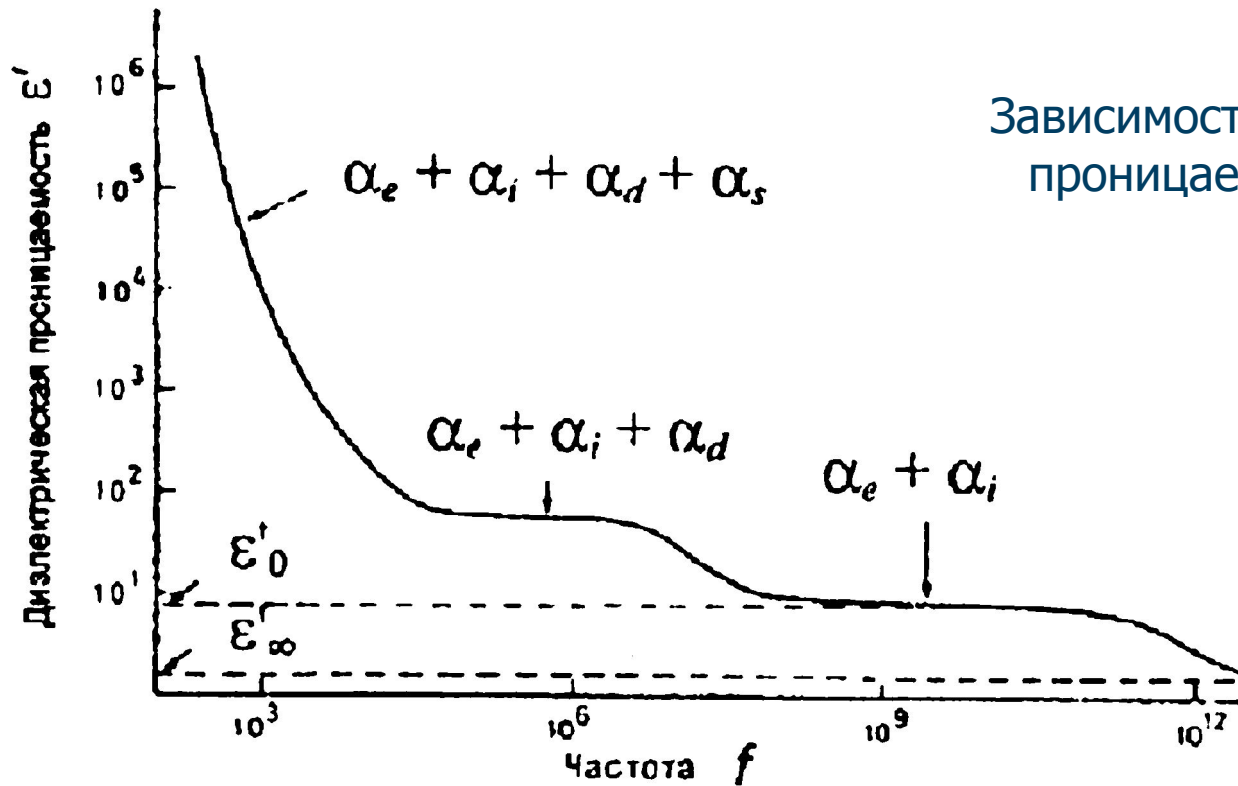
Ионная поляризуемость α_i – связана с относительным смещением или разделением катионов и анионов в твердом теле (определяет поляризацию в ионных кристаллах);

Дипольная поляризуемость α_d – возникает в веществах, имеющих постоянные электрические диполи (H_2O , HCl), которые могут удлиняться или менять ориентацию под действием поля. При низких температурах α_d заморожена.

Объемно-зарядная α_s возникает определяется миграцией носителей на большие расстояния. В $NaCl$ миграция катионов происходит по катионным вакансиям к отрицательному электроду. В результате возникает двойной электрический слой, что приводит к повышению ϵ' (появляется кажущаяся ϵ' порядка $10^6 \dots 10^7$, что соответствует емкости двойного электрического слоя ($18 \dots 36$ мкФ/см²)).

По вкладу в величину поляризации и диэлектрическую проницаемость

$$\alpha_s > \alpha_d > \alpha_i > \alpha_e.$$



Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты

При $f < 10^3$ Гц все α дают вклад в величину ρ .

При $f > 10^6$ у большинства ионных кристаллов объемный заряд не успевает образоваться.

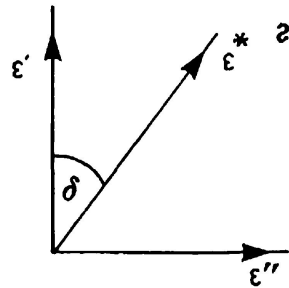
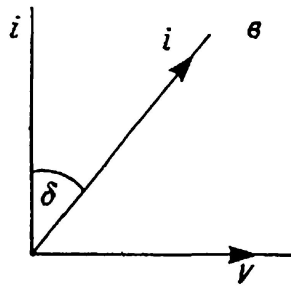
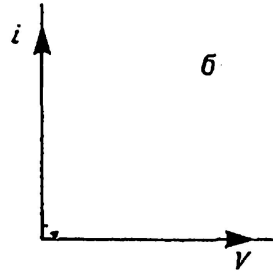
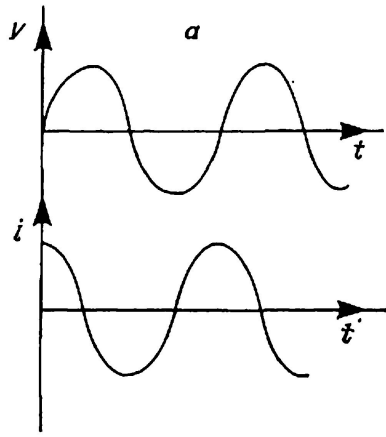
При $f > 10^9$ (микроволновая область) отсутствует поляризация диполей.

В области $f > 10^{12}$, соответствующей колебаниям оптического диапазона, единственной составляющей поляризации остается α_e , которая наблюдается еще в УФ-области, но пропадает при более высоких частотах

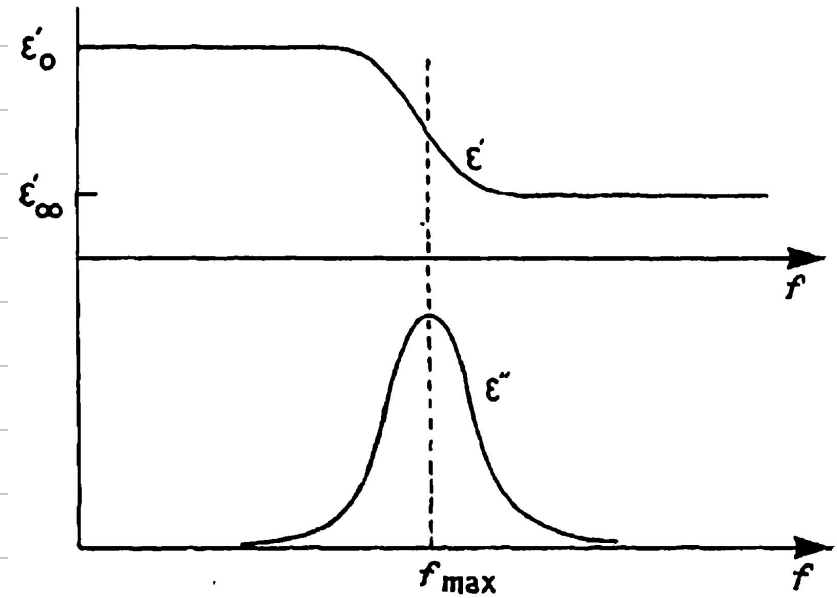
Диэлектрическая проницаемость некоторых оксидов

Оксид	Частота, Гц	T, К	ϵ'
H ₂ O (лед)	10 ⁸	255	3,2
H ₂ O жидкость	10 ⁸	273	88,0
H ₂ O (пар)	10 ⁶	383	1,013
SiO ₂	3·10 ⁷	295	4,3
SiO	>10 ⁸	295	2,6...4,0
Nb ₂ O ₅	~10 ¹²	293	35...50
SnO ₂	~10 ¹²	298	9–24
MnO	4,4·10 ⁸	298	13,8

Оксид	Частота, Гц	T, К	ϵ'
BeO	10 ⁵	293	6,3
Al ₂ O ₃	~10 ⁶	293	10–12
TiO ₂	10 ⁴	298	160
WO ₃	~10 ⁸	298	29
ZnO	10 ⁶	298	18
PbO	4,5·10 ³	298	22
PbO ₂	~10 ⁸	298	26
Tb ₄ O ₇	10 ⁶	293	32



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



Частотная зависимость ϵ' и ϵ''

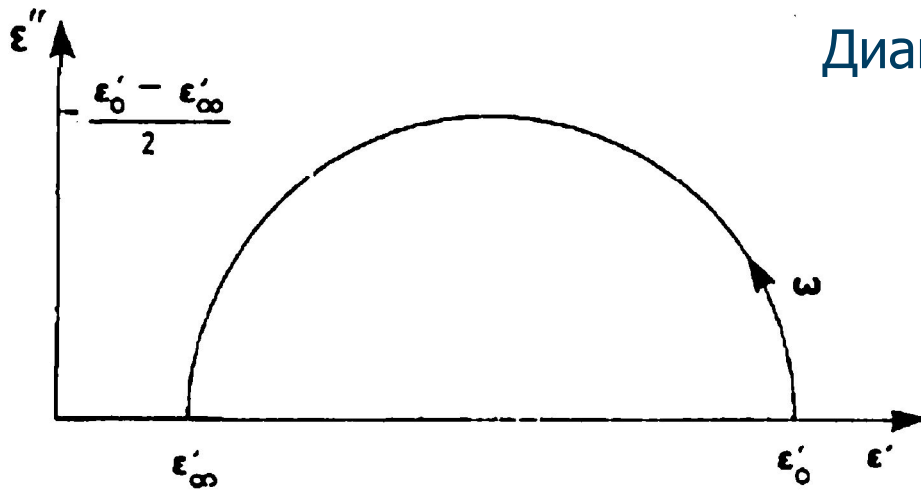
В области между ϵ'_0 и ϵ'_∞ диэлектрическую проницаемость представляют в виде комплексной величины $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ где ϵ'' – вещественная составляющая

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

где $\omega = 2\pi f$ (угловая частота),

τ – время релаксации (для описания сложных процессов поляризации в диэлектриках введен термин **распределение времен релаксации**)

Диаграмма Кол-Кола для диэлектрика



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

Тангенс диэлектрических потерь определяется соотношением

$$\epsilon'' / \epsilon' = \operatorname{tg} \delta$$

Величина $\operatorname{tg} \delta$ для высококачественных диэлектриков составляет $\sim 0,001$. Для конденсаторов номиналом $C > 50$ пФ $\operatorname{tg} \delta$ не превышает $0,0015$, а при емкости порядка $0,01$ мкФ $\operatorname{tg} \delta \sim 0,035$.

Для описания диэлектрических потерь в материалах с высокой электропроводностью, предложено уравнение Йончера

$$\epsilon'' \propto \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \propto \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^{n_1 - 1} + \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^{n_2 - 1}$$

где ω - угловая частота, равная $2\pi f$, ω_p — частота перескока носителей тока, n_1, n_2 — константы.

В основе представление о кооперативном взаимодействии отдельных поляризационных явлений (перескоки ионов в проводниках, переориентация диполей в диэлектриках).

Соотношение между ионной и электронной поляризацией является мерой упорядоченности электронов относительно ионов кристаллической решетки

$$\eta = \frac{p_e}{p_i} = \frac{(n^2 - 1)(\varepsilon' + 2)}{(n^2 + 2)(\varepsilon' - 1)}$$

Свойства диэлектриков, применяемых в микроэлектронике

Диэлектрик	C, мкФ/см	ε'	tg δ	U _{пр} , В	η	- ΔG_0 , кДж/моль
		при 10 ³ Гц				
Ta ₂ O ₅	0,15	25	1,5	25	0,48	435
Al ₂ O ₃	0,085	10	1,0	15	0,49	362
Al ₂ (SiO ₃) ₃	0,01	6,5	0,3	150	0,50	580
SiO	0,014	6	0,1	50	0,52	320
SiO ₂	0,0046	4	0,1	50	0,55	218
AlN	0,045	7,2	0,01	—	0,75	65
Si ₃ N ₄	0,04	6,5	0,001	—	0,94	56
La ₂ O ₃	0,05...1,0	20	0,02	—	0,60	409
NaTaO ₃	0,6	1000	0,01	—	0,50	520

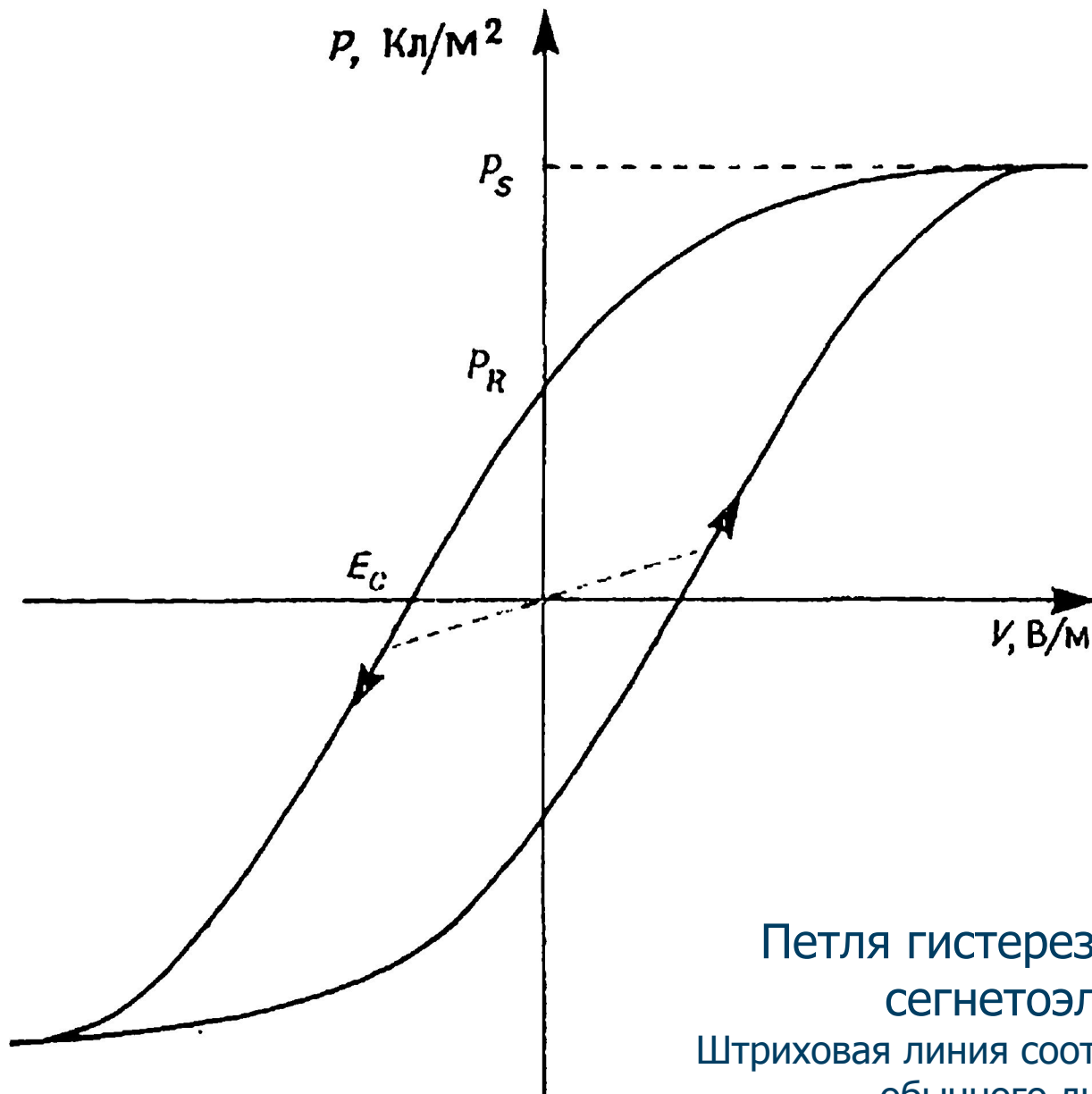
Сегнето-, пьезо- и пьезоэлектрики

Поляризация кристаллов, относящихся к центросимметричным точечным группам, снимается после удаления поля. Однако из 32 точечных групп 21 не содержит центра симметрии. В таких структурах возникают явления остаточной поляризации в электрических, механических и тепловых полях.

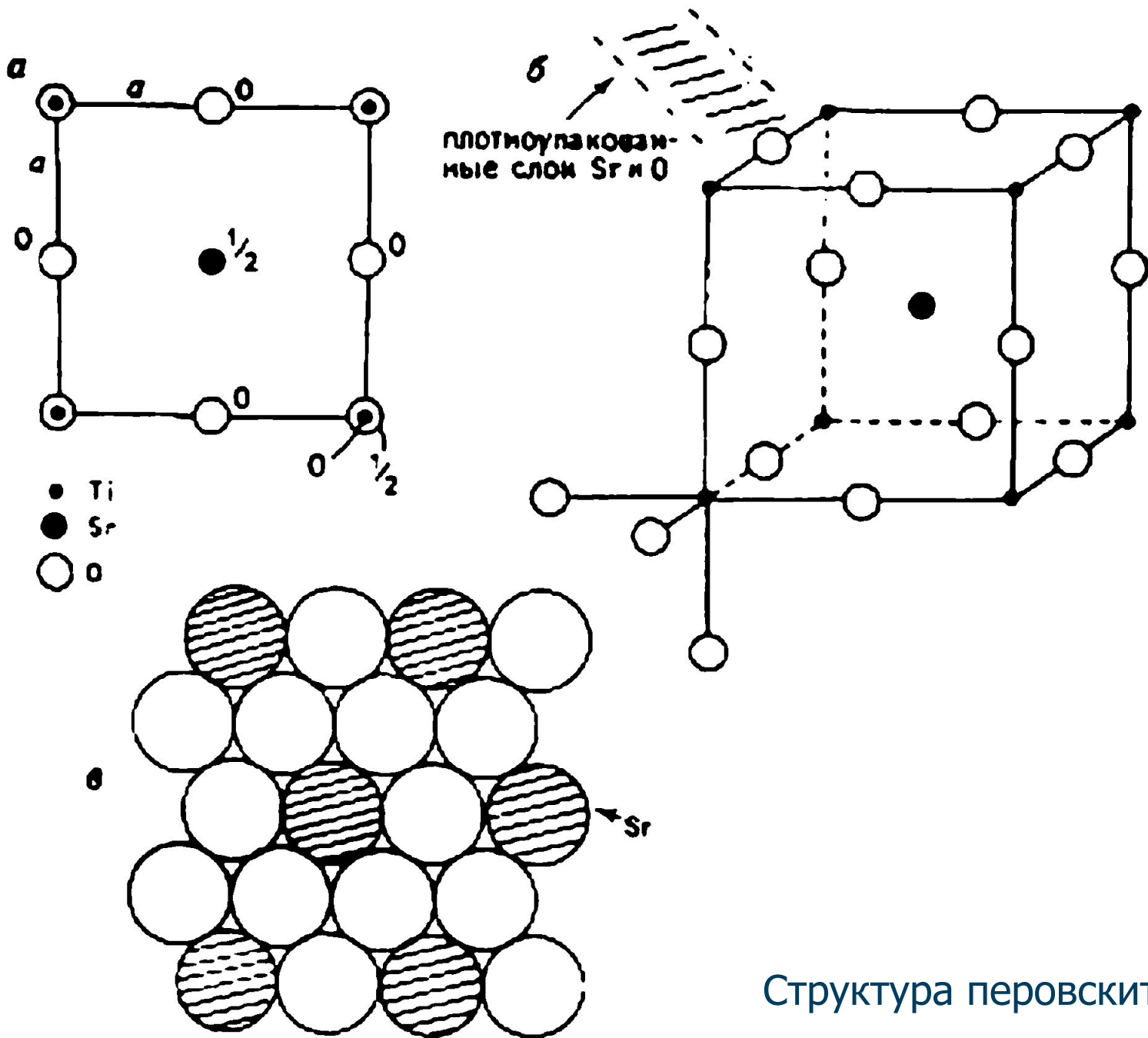
В соответствии с этими явлениями выделяют классы **сегнето-, пьезо- и пьезоэлектриков**.

Сегнетоэлектрики:

- отличаются от диэлектриков высокой ϵ' и остаточной поляризацией;
- зависимость между величиной поляризации и напряженностью электрического поля характеризуется гистерезисом;
- характеризуются наличием поляризации насыщения P_S при высоких электрических напряжениях и остаточной поляризацией P_R ;
- для снятия остаточной поляризации необходимо приложить электрическое поле E_e обратного знака (коэрцитивное поле).



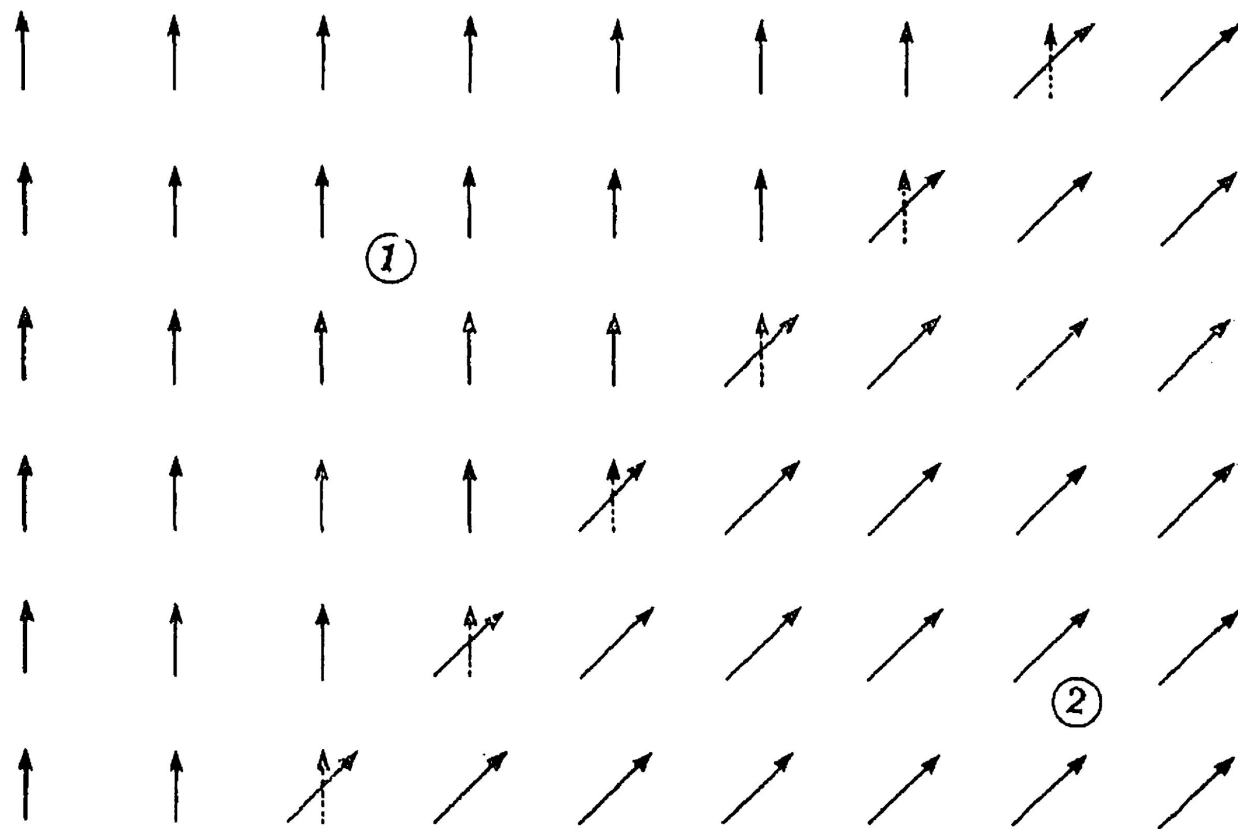
Петля гистерезиса типичного сегнетоэлектрика.
Штриховая линия соответствует поведению обычного диэлектрика.



Структура перовскита SrTiO_3

Температура Кюри некоторых сегнетоэлектриков

Сегнетоэлектрик	T_C , °C
Титанат бария $BaTiO_3$	120
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	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 $Bi_4Ti_3O_{12}$	675
Молибдат гадолиния $Gd_2(MoO_4)_3$	159
Цирконат-титанат свинца (ЦТС) $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$	Зависит от x

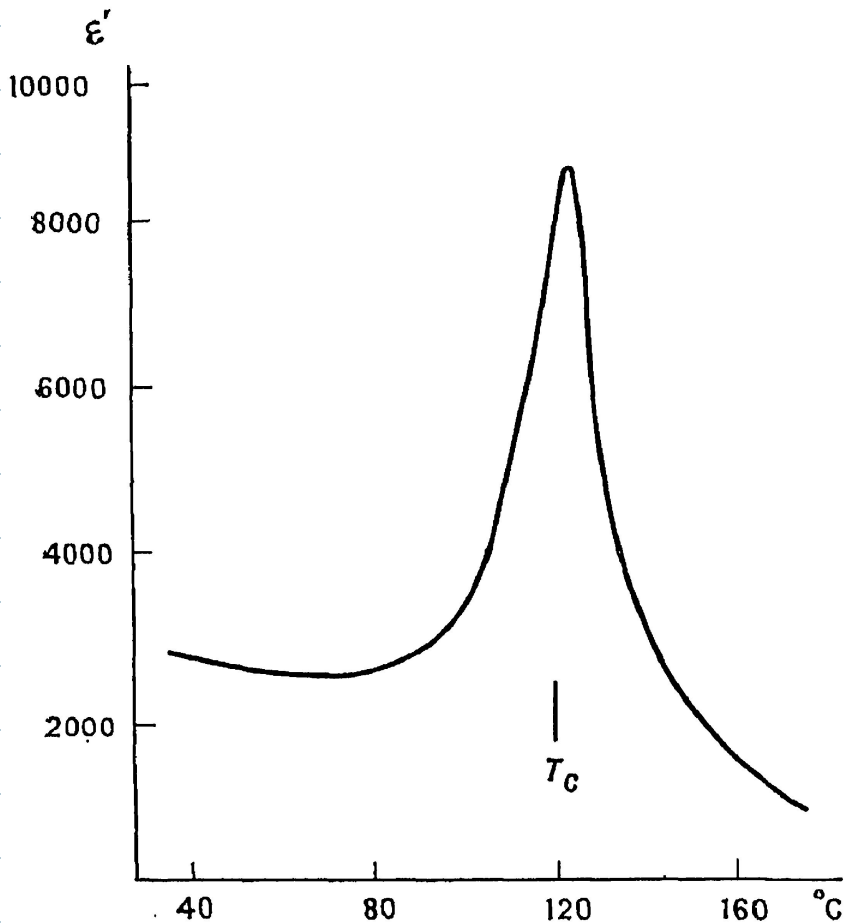


Сегнетоэлектрические домены, разделенные доменной стенкой (границей)

Причина появления собственной поляризации сегнетоэлектрика:

- изменение направления поляризации доменов;
- возрастание поляризации в пределах каждого домена (если до наложения поля имелась некоторая неупорядоченность в ориентации диполей);
- движение доменных стенок, в результате которого размеры доменов, ориентированных вдоль поля, увеличиваются за счет уменьшения доменов с неблагоприятной ориентацией.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамического BaTiO_3



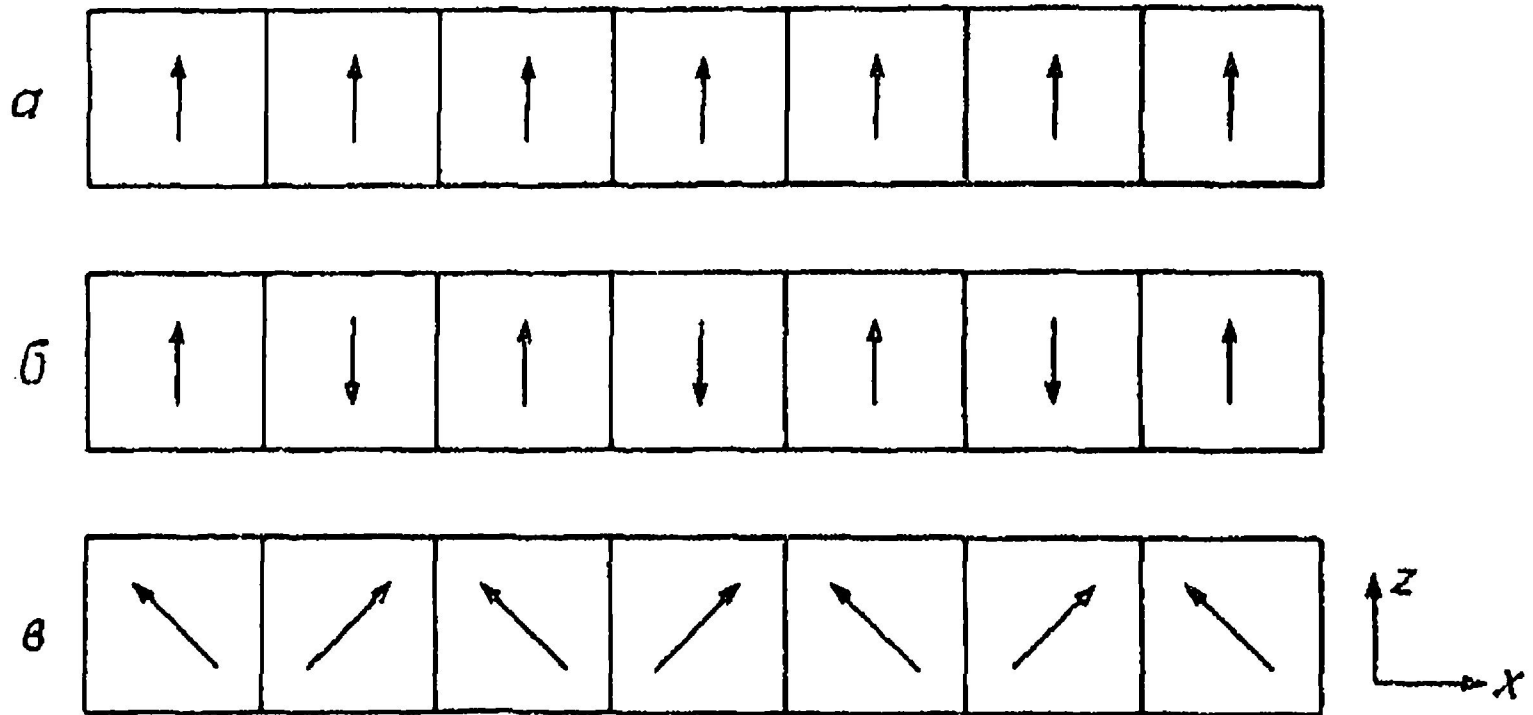
Температура, при которой происходит нарушение согласованного измерения поляризации называется **сегнетоэлектрической точкой Кюри** T_c . Сегнетоэлектрик переходит в **параэлектрик**, сохраняя высокую ϵ' .

Выше T_c величина ϵ' обычно описывается законом Кюри-Вейсса

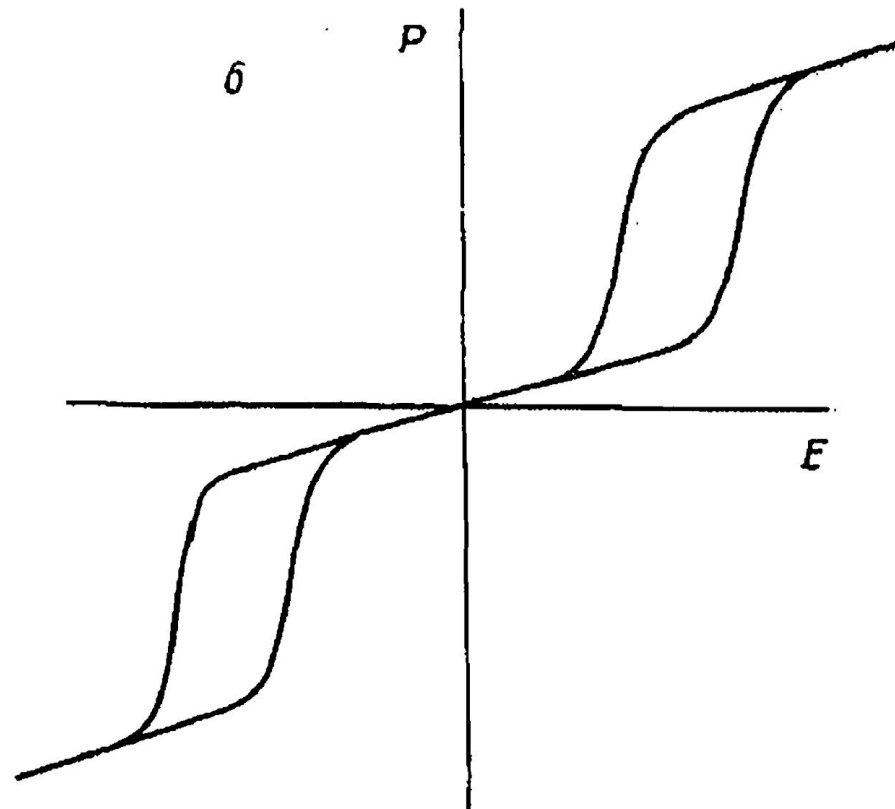
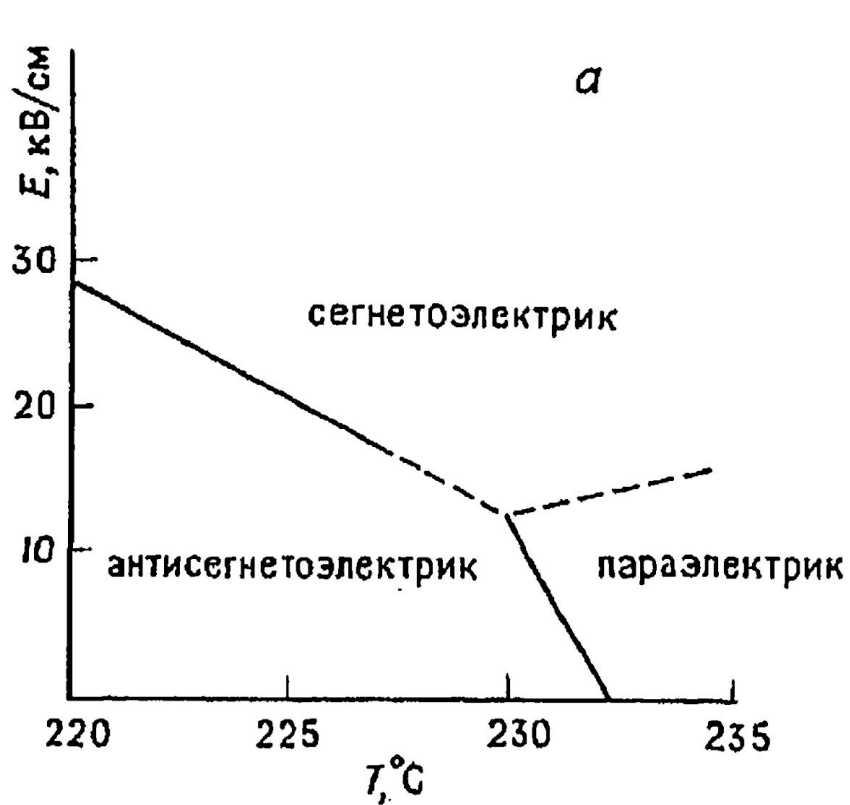
$$\epsilon' = C/(T - \theta)$$

где C – постоянная Кюри,

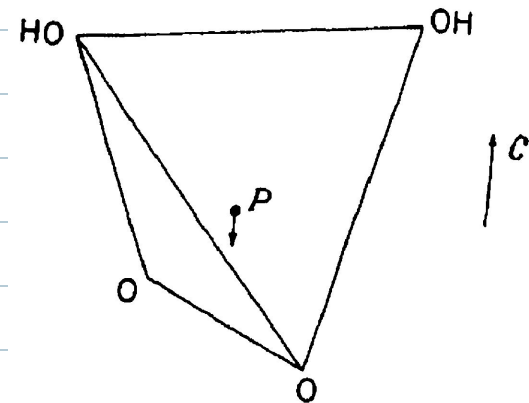
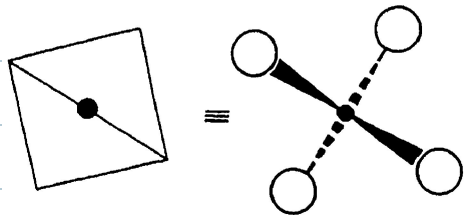
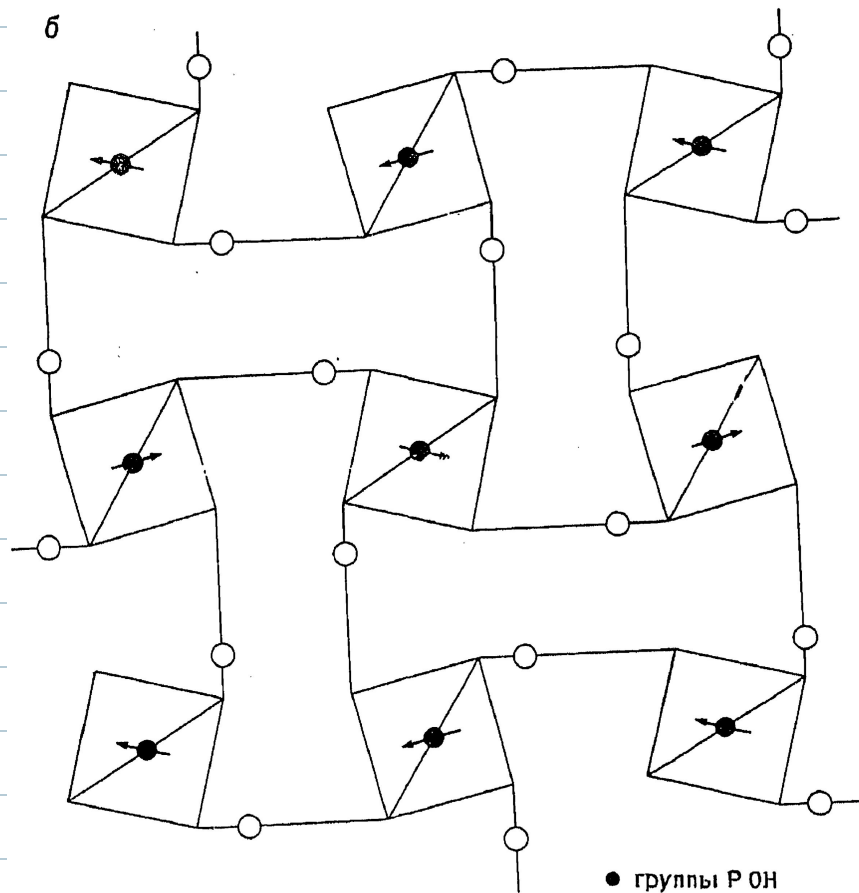
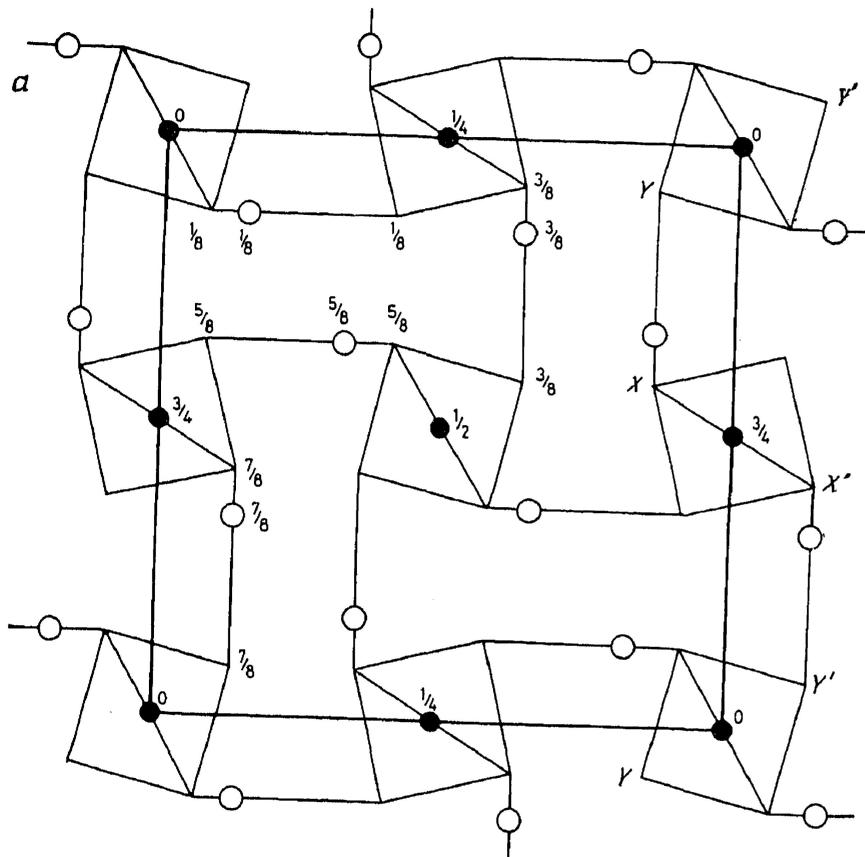
θ – температура Кюри-Вейсса



Ориентация вектора поляризации структурных единиц
в сегнетоэлектриках (а), антисегнетоэлектрике (б)
и сегнетиэлектрике (в)



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



Структуры сегнетоэлектрика KN_2PO_4 (а)
и антисегнетоэлектрика $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (б)
(проекция на плоскость)

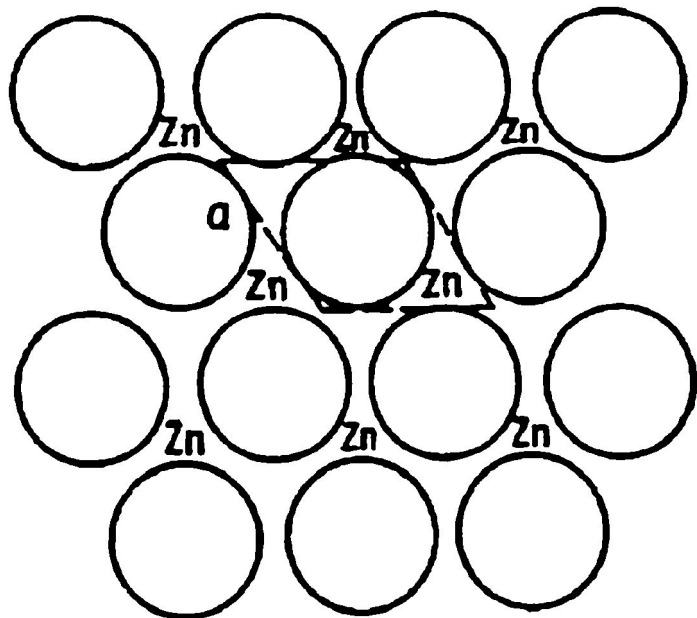
Пироэлектрики

У пироэлектриков:

- отсутствует центр симметрии кристаллических ячеек;
- возникает спонтанная поляризация P_s ;
- направление вектора поляризации не изменяется внешним электрическим полем, зависит от изменения температуры:

$$\Delta P_s = \pi \Delta T$$

где π – пироэлектрический коэффициент.



ZnO, P6₃mc

Упорядоченные тетраэдрические
структуры вюрцита
Показаны один слой ионов кислорода
и размещение катионов Zn^{2+}
по междоузлиям.

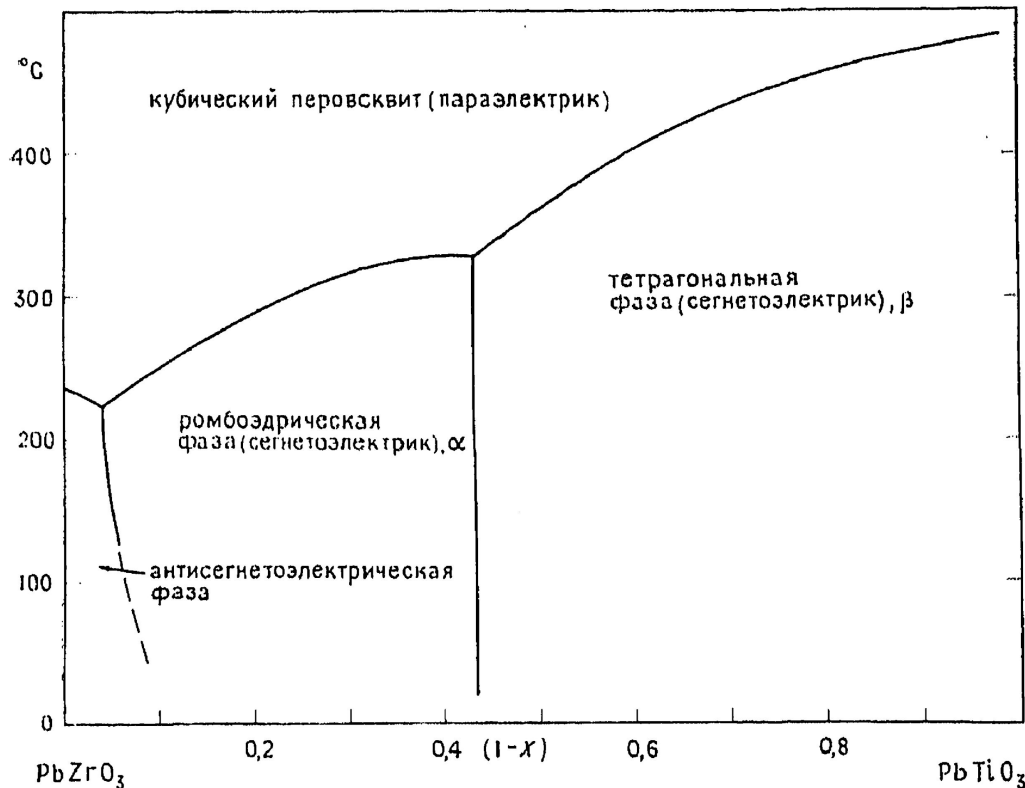
Пьезоэлектрики

У пьезоэлектриков поляризация и электрический заряд на противоположных гранях кристалла возникают под действием механических полей и зависят от направления действия поля.

Пьезоэлектриками являются многие кристаллы с тетраэдрической структурой, искажение которой приводит к поляризации (кварц, ZnS, ZnO).

Пьезоэлектрический эффект (ПЭЭ) наблюдается у La_2S_3 , PbTiO_3 и PbZrO_3 .

Все сегнетоэлектрики являются пиро- и пьезоэлектриками, но не наоборот



$$P = d\sigma$$

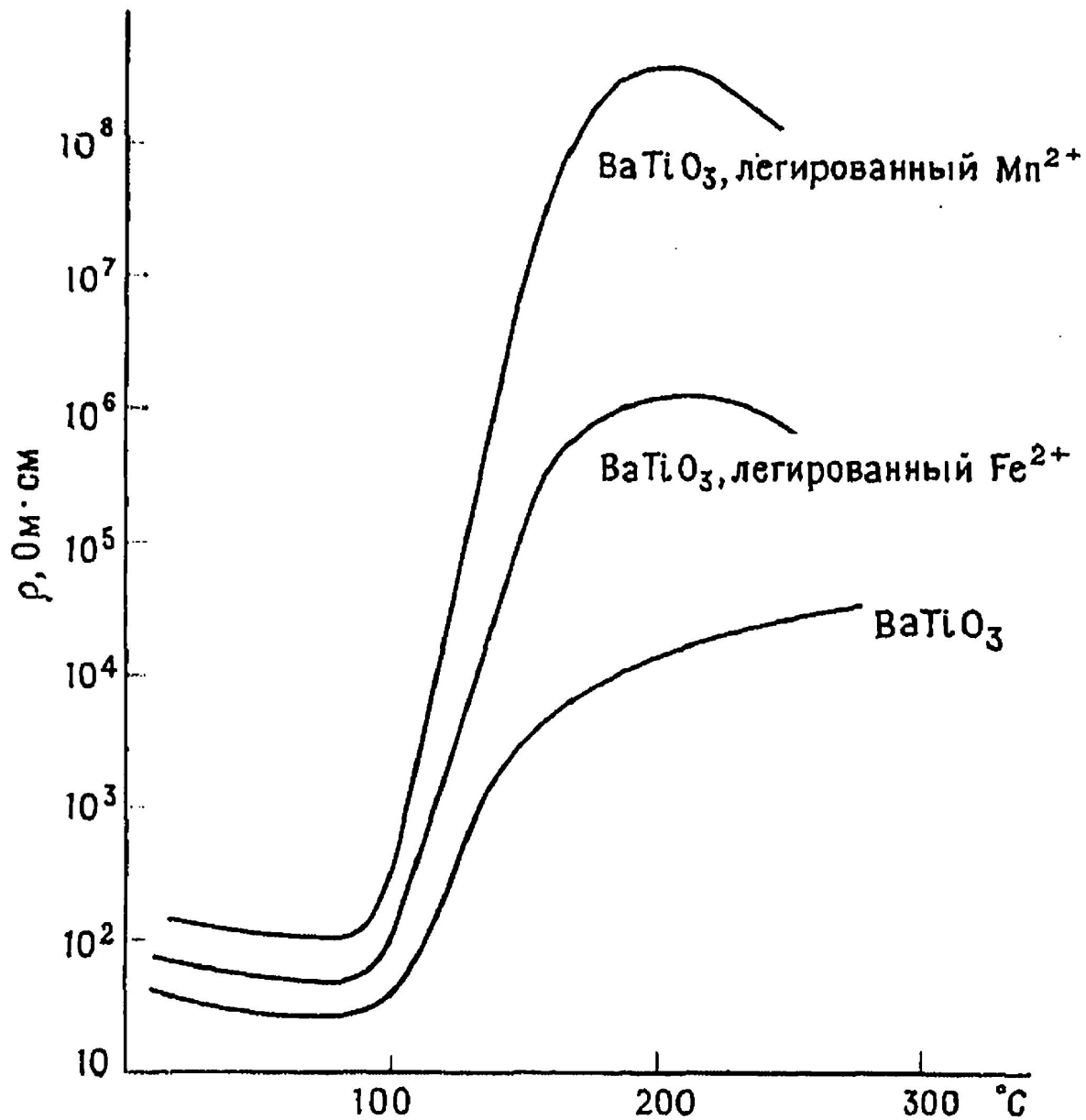
где d – пьезоэлектрический коэффициент,

σ – приложенное напряжение сдвига

Фазовая диаграмма
системы ЦТС

Применение диэлектриков, способные к поляризации, в электронной технике

- конденсаторы большой емкости с $\epsilon' = 10^2 \dots 10^4$,
- цирконаты и титанаты бария и свинца – в качестве керамических диэлектриков.
- разрабатываются объемные структуры на основе цеолитов или опалов,
- позисторы – термочувствительные резисторы с положительным температурным коэффициентом электропроводности ($d\sigma/dT > 0$), у которых вблизи T_C σ максимальна.
- пироэлектрики используются в качестве детекторов ИК-излучения (в приборах ночного видения). Наилучшим материалом для ИК-детекторов является триглицилсульфат.
- пьезоэлектрики применяются в конструкциях микрофонов, звуковых и ультразвуковых генераторов, систем зажигания двигателей.



Температурная зависимость удельного сопротивления керамических полупроводников BaTiO₃, легированного различными добавками

Магнитные свойства

По реакции на приложенное магнитное поле и температурной зависимости этой реакции вещества разделяются на магнитонеупорядоченные вещества (**диамагнетики, парамагнетики**) и магнитоупорядоченные вещества (**ферро-, ферри- и антиферромагнетики**).

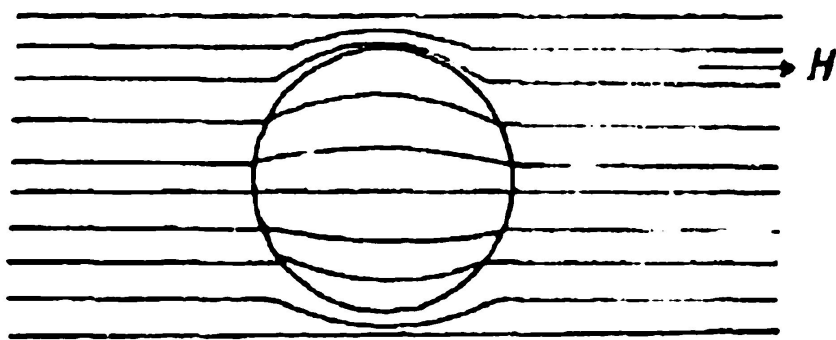
Магнитная восприимчивость магнетиков различных типов

Вещество	χ_d	$d\chi_d /dT^*$	$d\chi_d /dH^*$
Диамагнетики	$-1 \dots -1 \times 10^{-6}$	0	Не зависит
Парамагнетики	$0 \dots 10^{-2}$	< 0	Не зависит
Ферромагнетики	$10^{-2} \dots 10^6$	< 0	Зависит
Антиферромагнетики	$0 \dots 10^{-2}$	> 0	Зависит

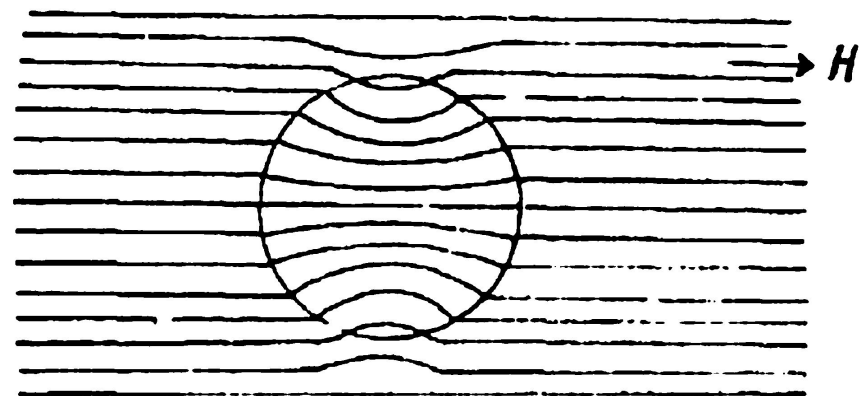
$d\chi_d /dT^*$ - изменение с ростом температуры;

$d\chi_d /dH^*$ -зависимость от напряженности поля.

а



б



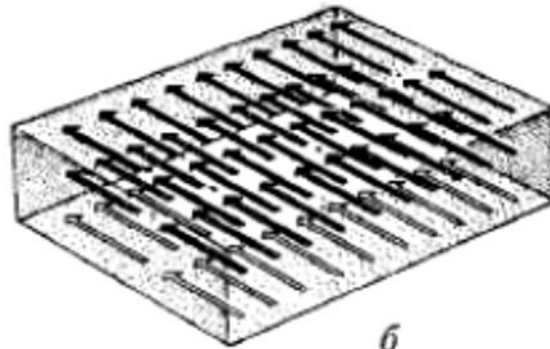
Поведение диамагнитных (а) и парамагнитных (б) веществ в магнитном поле

Вклады катионов и анионов в молярную диамагнитную восприимчивость (константы Паскаля в единицах $\chi_d \cdot 4\pi \cdot 10^6 \text{ моль}^{-1}$)

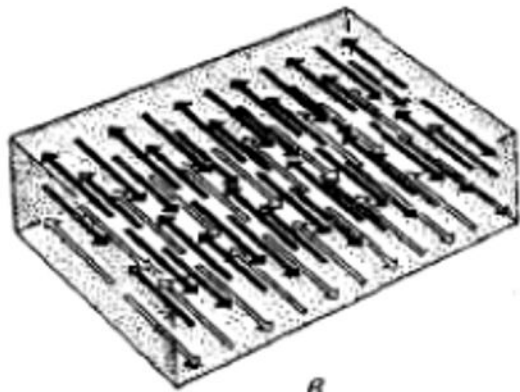
Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Ca^{2+}
1	-6,8	-15	-23	-35	-13	-5	-15	-32	-10
F^-	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	CN^-	NCS^-	OH^-	SO_4^-	O^{2-}
-9	-23	-35	-51	-19	-13	-31	-12	-40	-12



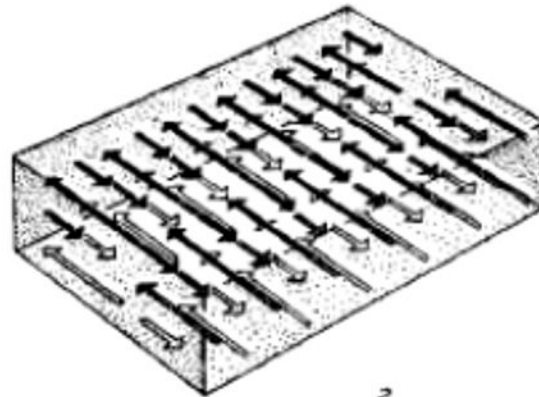
a



b



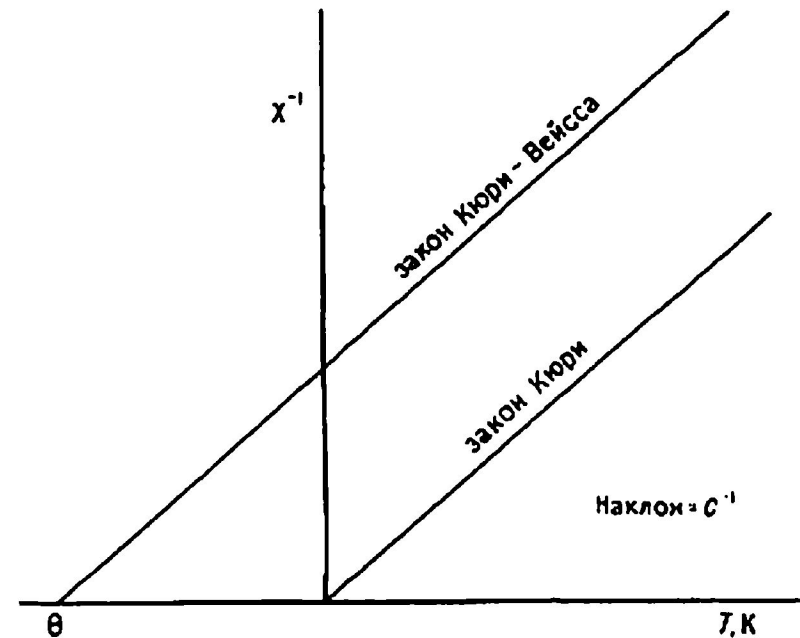
v

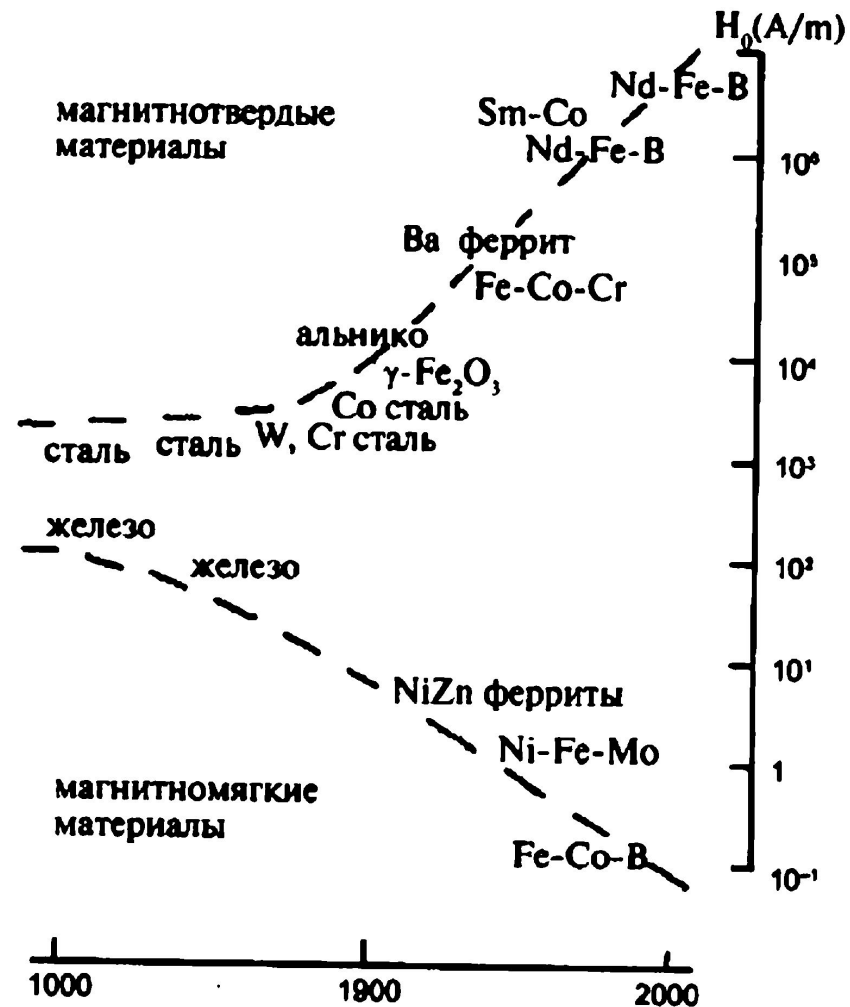
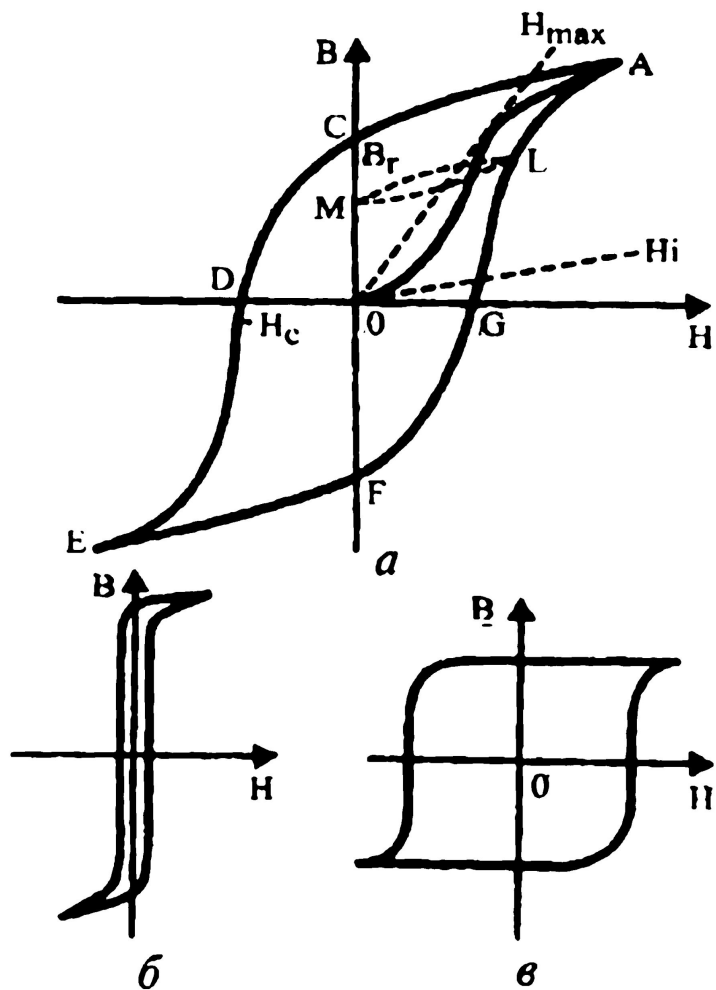


z

Типы магнитных материалов
а - парамагнитные;
б - ферромагнитные;
в – антиферромагнитные;
г – ферримагнитные.

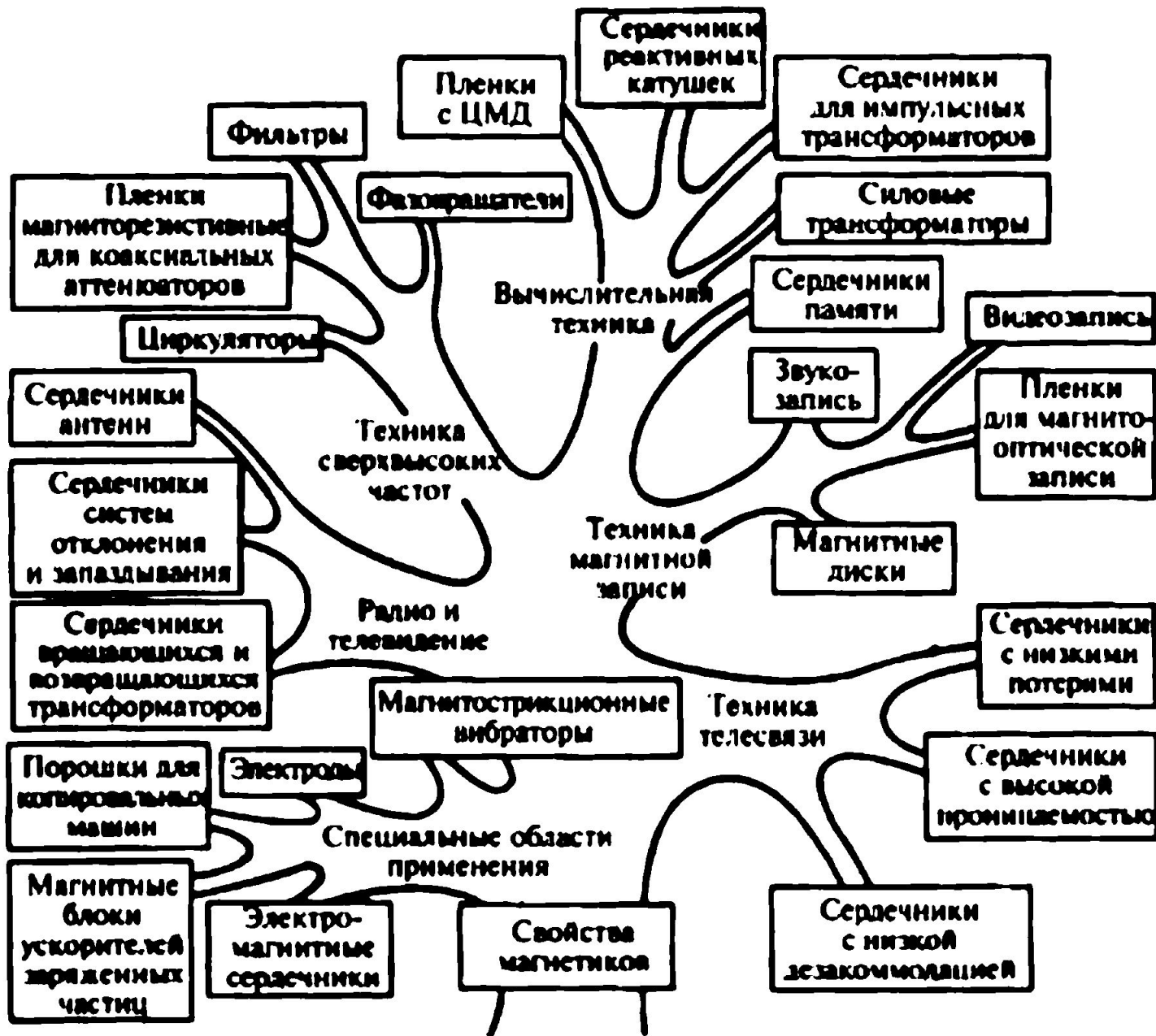
Зависимость $\chi^{-1} = f(T)$, отвечающая
законам Кюри и Кюри-Вейсса



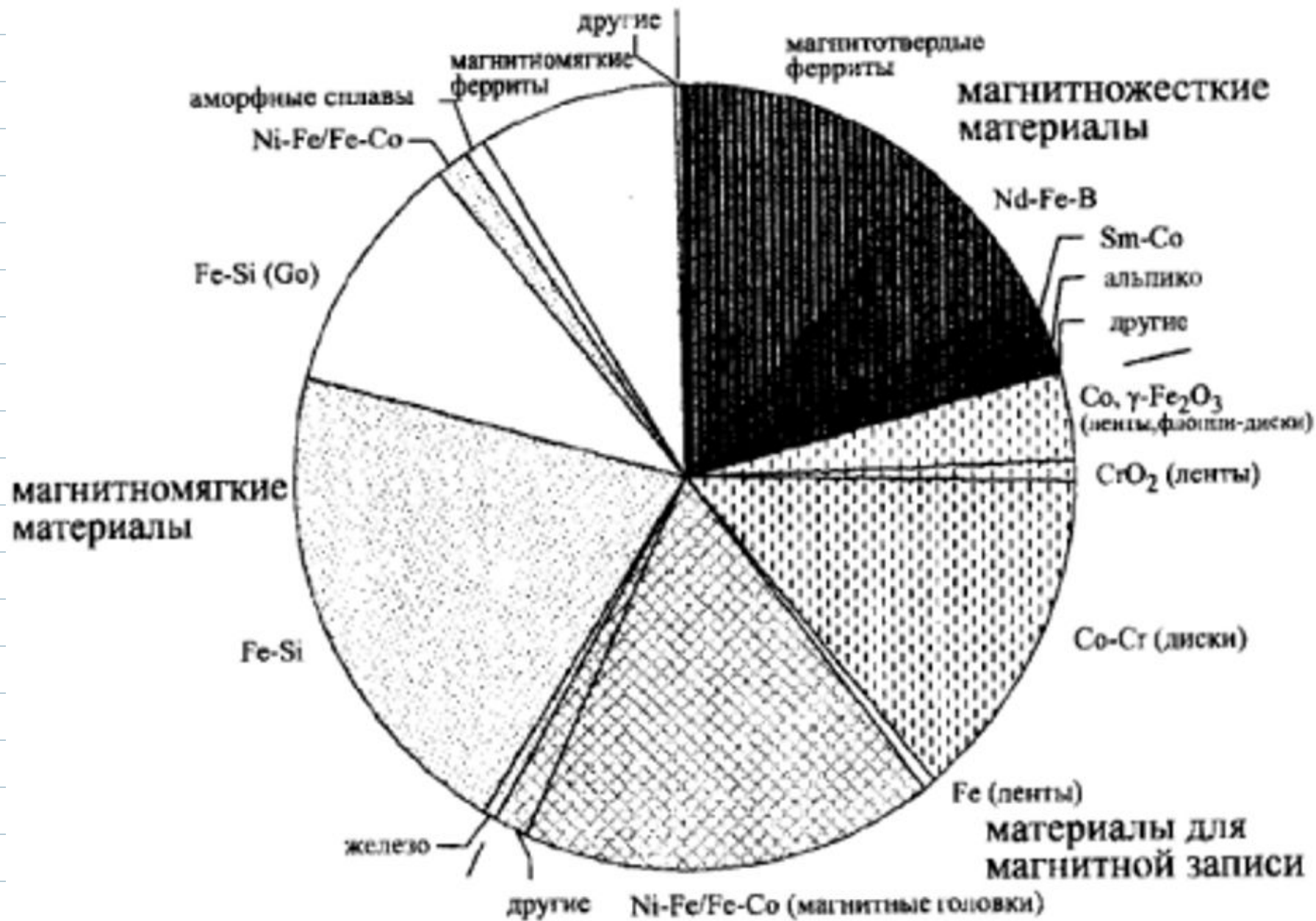


Петли гистерезиса ферромагнитных материалов:
 а) зависимость индукции (В) от напряженности поля (Н);
 б) мягкий ферромагнетик с узкой петлей;
 в) жесткий ферромагнетик с квадратной петлей

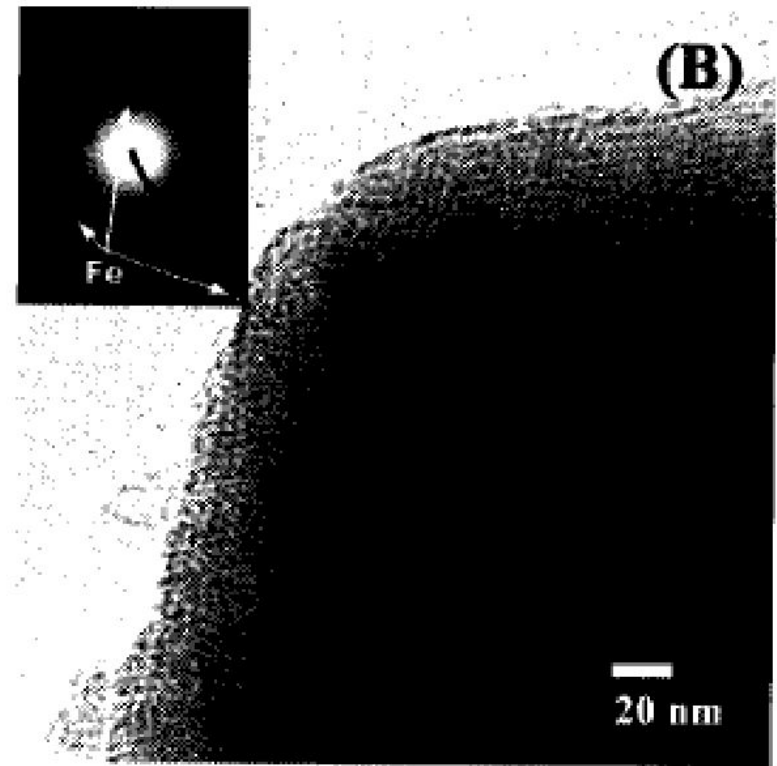
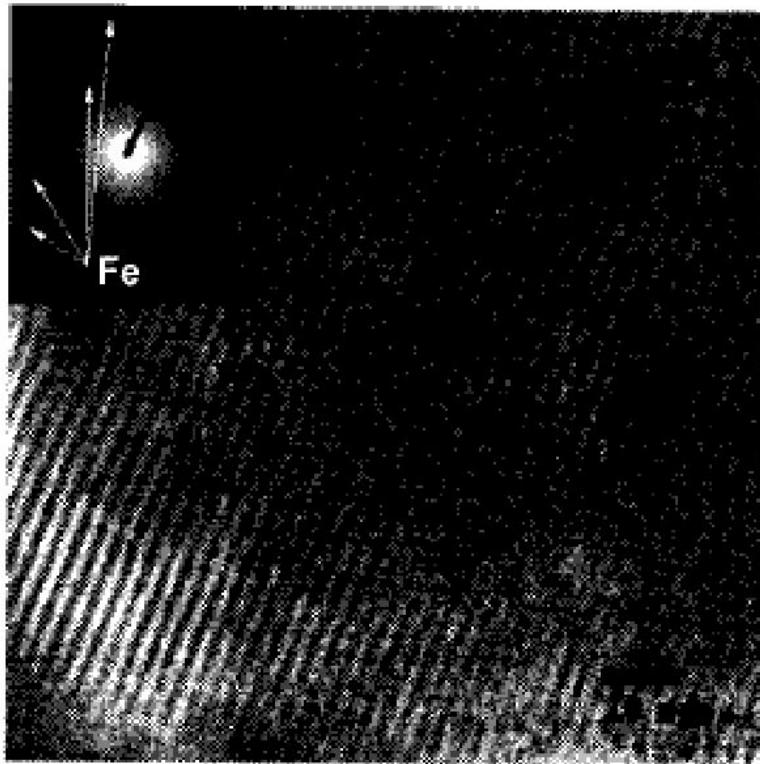
Эволюция магнитных материалов с предельно высокой и предельно низкой коэрцитивной силой



Области применения магнитных материалов



Мировой рынок магнитных материалов



продольное сечение

поперечное сечение

Диаметр частиц 1—2 нм; длина более 100 нм

Образец магнитного нанокompозита, созданного на основе мезопористого кремнезема

Оптически активные материалы

Оптически активные материалы:

- активные среды лазеров (монокристаллический оксид алюминия, лейкосапфир, рубин),
- алюмоиттриевый гранат, неодимовые стекла, пористые стекла с красителями,
- люминофоры (в зависимости от источника возбуждения подразделяются на фото-, термо-, электро- и радиолюминофоры)

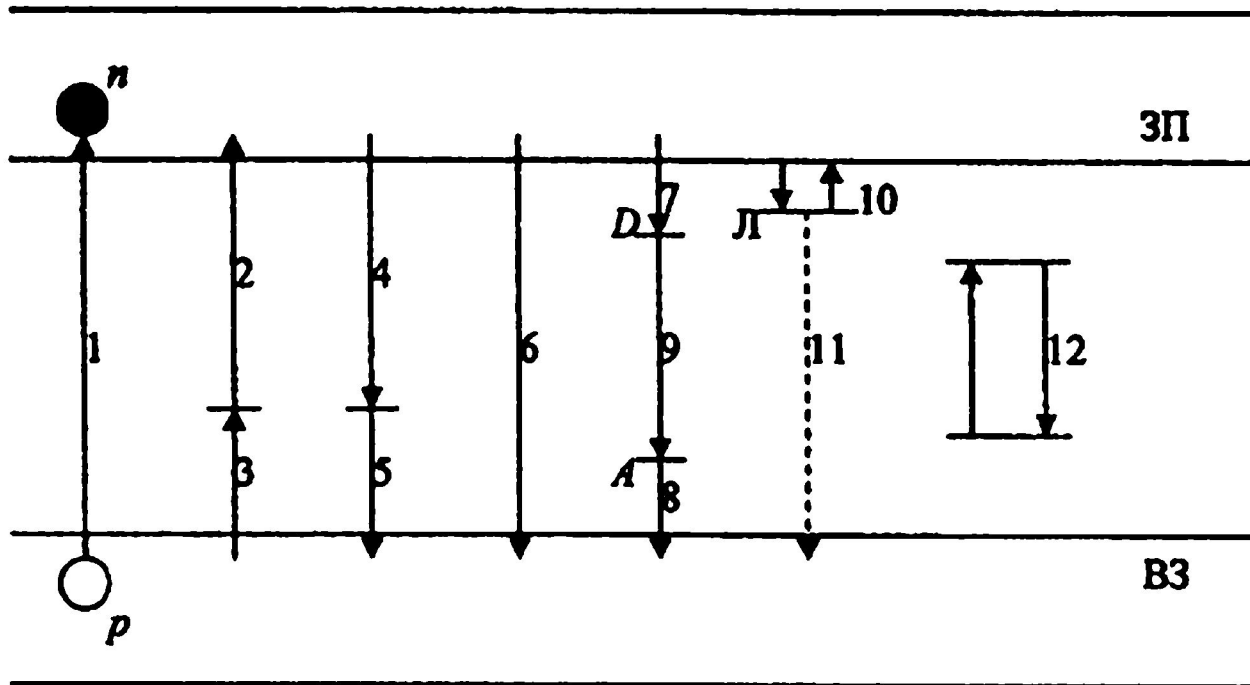


Схема основных электронных переходов в полупроводнике

В настоящее время разрабатываются материалы для использования новых и комбинированных электрофизических эффектов.

Эффект Фарадея - изменение показателя преломления вещества внешним электрическим полем, что приводит к вращению плоскости поляризации света, проходящего через вещество в продольном магнитном поле.

Эффект Керра - изменением коэффициента отражения вещества внешним электрическим полем.

Электрооптический эффект (ЭОЭ), впервые обнаруженный на кристаллах сульфида диспрозия (Dy_2S_3), связан с изменением показателя преломления вещества под действием электрического поля.

Пьезооптический эффект (ПОЭ) – зависимость показателя преломления от приложенного механического напряжения – обнаружена в Dy_2S_3 , $Bi_{12}GeO_{20}$ и GaP.

Фотохромный эффект (ФХЭ) проявляется в изменении оптического пропускания при освещении кристалла.

Магнитоэлектрические композиционные материалы (ферритные пьезоэлектрические системы на основе ЦТС и ферритов никеля и иттрия) способны взаимно преобразовывать электрическую и магнитную энергию. Используются в качестве датчиков постоянных и переменных магнитных полей, удвоителей частоты, приборов для бесконтактного измерения силы тока в кабелях и СВЧ-устройств.