

**Министерство образования Республики Беларусь**

**Учреждение образования  
«Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»**

**Ю. В. НИКИТЮК, А. В. СЕМЧЕНКО,  
С. А. ХАХОМОВ**

# **ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА**

## **ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

*Рекомендовано учебно-методическим объединением  
высших учебных заведений Республики Беларусь  
по естественнонаучному образованию  
в качестве пособия для студентов высших учебных заведений  
специальностей 1 – 31 04 01 – «Физика» и  
1 – 31 04 03 – «Физическая электроника»*

**Гомель  
УО «ГГУ им. Ф. Скорины»  
2009**

УДК 539.2 (075.8)

ББК 22.37 я73

Н 623

**Рецензенты:**

Митюрин Г. С., доктор физико-математических наук, профессор, проректор по научной работе учреждения образования «Белорусский торгово-экономический университет»;

Шепелевич В. Г., доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела Белорусского государственного университета.

Рекомендовано научно-методическим советом учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

**Никитюк, Ю. В.**

Н 623

Физика твердого тела : лабораторный практикум для студентов вузов высших учебных заведений специальностей «Физика» и «Физическая электроника» / Ю. В. Никитюк, А. В. Семченко, С. А. Хахомов; М-во образования РБ, Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины. – Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2009. – 100 с.

ISBN 978–985–439–4 –

Лабораторный практикум содержит описания 5 лабораторных работ по базовым разделам курса «Физика твердого тела» в соответствии с программой курса общей физики для студентов физических специальностей университетов.

Лабораторный практикум может быть полезен студентам физических и химических специальностей вузов, преподавателям физики.

**УДК 539.2 (075.8)**

**ББК 22.37 я73**

ISBN 978–985–439–4 –

© Никитюк Ю. В., Семченко А. В.,  
Хахомов С. А., 2009

© УО «Гомельский государственный  
университет им. Ф. Скорины», 2009

## Содержание

Предисловие .....	4
Погрешности в лабораторном практикуме по физике твердого тела .....	6
Тема 1 Электронный парамагнитный резонанс в твердых телах ...	22
Тема 2 Исследование топографии поверхности твердых тел методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) .....	37
Тема 3 Измерение теплопроводности твердых тел .....	56
Тема 4 Компьютерное моделирование простых форм кристаллов .....	67
Тема 5 Изучение зависимости микротвердости кристаллов от ориентации .....	85
Литература .....	98

## Предисловие

Это пособие представляет собой переработанное и дополненное издание сборника лабораторных работ по физике твердого тела для студентов физических специальностей университетов:

Семченко А. В., Никитюк Ю. В., Хахомов С. А. Физика твердого тела, Гомельский государственный университет, 2005, 87 с.

В подготовке студентов физических специальностей важное место занимает изучение курса «Физика твердого тела». Лабораторный практикум по физике твердого тела является одним из основных при формировании умений и навыков работы с приборами и оборудованием, овладением методами физических измерений и обработки экспериментальных результатов, что способствует более глубокому усвоению теоретического материала в области физики твердого тела.

Лабораторные работы охватывают основные разделы физики твердого тела в соответствии с программой курса для студентов физических специальностей университетов.

Необходимо отметить, что при подготовке данного пособия к изданию был использован опыт преподавания физики твердого тела не только в Гомельском государственном университете им. Ф. Скорины, но и в других вузах.

При написании практикума авторы исходили из следующих основных задач:

1) в руководствах к лабораторным работам кратко изложить теоретические основы рассматриваемого вопроса, чтобы дать студентам достаточно ясное представление о существе изучаемых явлений, если соответствующий материал пока не изучался в ходе лекций;

2) отобрать лабораторные работы, которые охватывают основные разделы физики твердого тела в соответствии с программой курса для студентов физических специальностей университетов;

3) выбрать лабораторные работы, в которых в наибольшей степени используются приборы и оборудование, имеющиеся в вузах.

Лабораторные работы № 1, 3 уже более пяти лет выполняются в рамках физического практикума по физике твердого тела студентами специальностей «физика», «физическая электроника» и прошли достаточно длительную апробацию. Эти работы вошли в сборник из предыдущего издания практически без изменений, другие работы подверглись существенной переработке и модернизации.

Целью подготовки лабораторного практикума является оказание

помощи студентам в усвоении основных разделов физики твердого тела с учетом не только классических основ курса, но и современных достижений в развитии материально-технического оборудования и программного обеспечения.

С точки зрения авторов данный лабораторный практикум адресуется студентам физических и технических специальностей вузов, преподавателям физики.

# Погрешности в лабораторном практикуме по физике твердого тела

## Понятие об измерении. Виды измерений

Одна из основных задач изучения физики вообще и физики твердого тела в частности состоит в овладении методами экспериментального исследования физических процессов и явлений. Для решения этой задачи в высших учебных заведениях вводится лабораторный практикум, главная цель которого – дать студентам возможность приобрести навыки в проведении эксперимента, обработке результатов и их анализе. Каждый такой эксперимент сопровождается измерениями целого ряда различных величин.

*Измерением* называют процесс получения опытным путем числового соотношения между измеряемой величиной, характеризующей некоторый объект или явление, и некоторым ее значением, принятым за единицу измерения. *Единицей измерения* физической величины называется величина, которой по определению присвоено числовое значение, равное единице. Оценка физической величины в виде некоторого числа принятых для нее единиц измерения называется *значением физической величины*.

По способу определения значения физической величины измерения делятся на *прямые* и *косвенные*.

Под *прямыми измерениями* понимают измерения, при которых значение искомой физической величины находится непосредственно из опыта с помощью специальных технических средств (мер, измерительных приборов, автоматизированных систем и др.), например, измерение длины линейкой, времени – секундомером, силы тока – амперметром.

Как правило, в результате прямого измерения имеет место взаимное влияние измеряемого объекта и средства измерения. При этом важным условием верного результата является требование отсутствия возмущения состояний объекта и средств измерения в процессе измерения. Чтобы такая неизменность объекта была гарантирована в той или иной степени, разрабатывают специальную *методику измерений*, т. е. совокупность приемов использования средств измерения, подготовки объекта к измерениям и условий измерения.

*Косвенные измерения* – это измерения, результат которых получа-

ется на основе прямых измерений ряда величин  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , связанных с искомой величиной  $y$  известной функциональной зависимостью  $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ .

К косвенным измерениям прибегают в случаях, когда прямые измерения невозможны, чрезмерно сложны или не обеспечивают необходимой точности и надежности результата.

Искажения, которые получаются при любом измерении, приводят к *погрешности измерения* – отклонению результата измерения от истинного значения измеряемой величины.

При измерении любой физической величины мы никогда не получаем её истинного значения. Результат измерения даст нам только приближенное значение искомой величины. Абсолютной погрешностью измерения  $\Delta x$  называется отклонение результата измерения  $x$  от истинного значения измеряемой величины  $x_0$ :

$$\Delta x = x - x_0.$$

Чтобы можно было судить, какая из физических величин измеряется более точно, вводится ещё относительная погрешность, которая выражается отношением абсолютной погрешности к истинному значению измеряемой величины, т. е.

$$\varepsilon = \frac{\Delta x}{x_0} 100 \%. \quad (1)$$

## **Основные виды погрешностей измерений и их особенности**

В зависимости от источников погрешностей измерения различают методические погрешности, порождаемые несовершенством методики измерения, и инструментальные, или приборные, погрешности, обусловленные несовершенством технических средств, используемых при измерении. По характеру проявления ошибки делятся на *систематические, случайные, грубые* или *промахи*.

*Систематические ошибки* – это ошибки, величина и знак которых остаются постоянными или закономерно изменяются при повторных измерениях одной и той же величины. Источниками систематических ошибок, как правило, являются упомянутые выше методические и инструментальные погрешности. Примерами методических ошибок,

имеющих систематический характер, могут служить: отклонения объекта, подвергаемого измерению, от принятой идеальной модели; использование упрощающих предположений и приближенных формул при описании физических явлений и расчетах результатов косвенных измерений физических величин. Так, в учебно-исследовательских работах часто пренебрегают силами трения, растяжения и массой нитей, сопротивлением соединительных проводов и контактов при измерениях физических величин с помощью электрических цепей. Примерами инструментальных ошибок систематического характера являются ошибки, обусловленные несовпадением исходного положения указателя с нулевой отметкой шкалы прибора; несоответствием условий эксплуатации прибора нормальным; несоответствием действительного значения меры, с помощью которой выполняются измерения, ее номинальному значению; погрешностями в изготовлении шкал приборов и др.

При выполнении измерений необходимо иметь в виду, что систематические погрешности способны существенно исказить результат измерения и не могут быть уменьшены путем увеличения числа повторных измерений. Уменьшить систематические погрешности можно путем введения поправок к результату измерения. Поправки можно вычислить в том случае, если выявлено существование систематических погрешностей, вскрыты их действительные причины, известны закономерности, определяющие их значение. Поэтому прежде, чем приступать к измерению, необходимо выяснить все возможные источники систематических погрешностей и принять меры к их устранению или определению. Разумеется, практически полностью исключить систематические ошибки невозможно.

*Случайные ошибки* – это ошибки, величина и знак которых изменяются случайно при повторных измерениях одной и той же величины. Факторы, вызывающие появление случайных ошибок, проявляются неодинаково при различных повторных измерениях. В силу случайного характера их проявления оказать на них целенаправленное воздействие невозможно. Однако с помощью теории вероятностей и методов статистики случайные погрешности измерений могут быть количественно определены и охарактеризованы в их совокупности, причем тем надежнее, чем больше число измерений одной и той же величины в серии измерений. Если при повторении измерений получаются одинаковые числовые значения, то это указывает не на отсутствие случайных погрешностей, а на недостаточную точность и чувствительность метода или средства измерений. *Грубые ошибки*



или *промахи* – это погрешности измерения, значительно превышающие по величине ожидаемую при данных условиях погрешность.

## Оценка погрешности прямых измерений

При проведении прямого измерения определяют наиболее вероятное значение измеряемой величины, учитывают поправки на систематическую ошибку, вычисляют случайную и приборную погрешность, погрешность округления и полную погрешность измерения.

*Наиболее вероятное значение* измеряемой величины определяется как среднее арифметическое значений, найденных при многократных наблюдениях:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i . \quad (2)$$

Если установлена причина какой-либо систематической ошибки, то ее устраняют путем введения поправки  $\Delta x_{\text{нопр}}$ . В таком случае исправленная величина

$$x_{\text{испр}} = x_{\text{изм}} + \Delta x_{\text{нопр}} . \quad (3)$$

Для надежной оценки случайных погрешностей необходимо провести достаточно большое количество наблюдений  $n$ . Допустим, что получены результаты  $x_1, x_2, \dots, x_n$ .

Разность  $x_i - \langle x \rangle = \Delta x_i$  – называется *случайным отклонением* результата  $i$ -го наблюдения от среднего. Отклонения  $\Delta x_i$  могут быть положительными и отрицательными, большими и малыми. При достаточно большом числе наблюдений  $n$  с вероятностью 68 % отклонение  $\Delta x_i$  лежит в интервале  $[-\sigma; +\sigma]$ , где  $\sigma$  – *стандартное отклонение (дисперсия)*. Для  $[-2\sigma; +2\sigma]$  эта вероятность равна 95 %, а для  $[-3\sigma; +3\sigma]$  – 99,7 %. Для любого значения вероятности  $P$  доверительный интервал  $[-\lambda_P \sigma; +\lambda_P \sigma]$  определяется числовым множителем  $\lambda_P$ , зависящим от  $P$ .

В теории вероятностей показывается, что *стандартное отклонение*  $\sigma$  определяется по отклонениям  $\Delta x_i = x_i - x_0$ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - x_0)^2} . \quad (4)$$

Таким образом, стандартное отклонение  $\sigma$  определяют как ожидаемую ошибку каждого отдельного, единичного наблюдения. Знание величины  $\sigma$  дает возможность оценивать вероятность получения при однократном наблюдении той или иной величины ошибки.

Величина

$$S = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n \Delta x_i^2} \quad (5)$$

называется *средней квадратичной погрешностью* отдельного наблюдения.

Стандартное отклонение  $\sigma \approx S$ , и чем больше число наблюдений  $n$ , тем точнее это приближенное равенство (при  $n \rightarrow \infty$ ,  $\langle x \rangle \rightarrow x_0$ ,  $\sigma = S$ ).

Среднее арифметическое совокупности результатов наблюдений, безусловно, точнее характеризует значение измеряемой величины, чем результат только одного наблюдения, поскольку положительные и отрицательные ошибки частично компенсируются. Поэтому стандартное отклонение среднего результата  $\sigma_n$  меньше  $\sigma$ . Следовательно, средняя квадратичная погрешность окончательного результата опыта может быть представлена в виде

$$S_n = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n \Delta x_i^2}. \quad (6)$$

Тогда полуширина доверительного интервала равна  $\Delta x = \lambda_P S_n$ . Практически нецелесообразно (и невозможно) проводить большое число наблюдений для определения одной величины. В учебных лабораториях, как правило,  $n \sim 10$ . Это приводит к необходимости при заданной надежности расширить интервал  $\Delta x$ , т. е. увеличить множитель  $\lambda_P$ . Причем для различных значений  $n$  это увеличение будет разным. Поэтому множитель  $\lambda_P$  приходится заменить на новый  $t_{n,P}$ , называемый *коэффициентом Стьюдента* (см. таблицу 1). В пределе при  $n \rightarrow \infty$  коэффициент  $t_{n,P} \rightarrow t_\infty$ ,  $P \rightarrow \lambda_P$ .

С учетом коэффициента Стьюдента случайная погрешность результата, определяющая полуширину доверительного интервала около среднего значения измеряемой величины, равна

$$\Delta x_{сл} = t_{n,P} \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n \Delta x_i^2}. \quad (7)$$

Это основная формула для расчета случайных погрешностей прямых измерений.

Таблица 1 – Коэффициенты Стьюдента,  $t_{n,P}$

Число измерений, $n$	Вероятность, $P$							
	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95	0,98	0,99
2	1,00	1,38	2,0	3,1	6,3	12,7	31,8	63,7
3	0,82	1,06	1,3	1,9	2,9	4,3	7,0	9,9
4	0,77	0,98	1,3	1,6	2,4	3,2	4,5	5,8
5	0,74	0,94	1,2	1,5	2,1	2,8	3,7	4,6
6	0,73	0,92	1,2	1,5	2,0	2,6	3,4	4,0
7	0,72	0,90	1,1	1,4	1,9	2,4	3,1	3,7
8	0,71	0,90	1,1	1,4	1,9	2,4	3,0	3,5
9	0,71	0,90	1,1	1,4	1,9	2,3	2,9	3,4
10	0,70	0,88	1,1	1,4	1,8	2,3	2,8	3,3
15	0,69	0,87	1,1	1,3	1,8	2,1	2,6	3,0
20	0,69	0,86	1,1	1,3	1,7	2,1	2,5	2,9
$\infty$	0,67	0,84	1,0	1,3	1,6	2,0	2,3	2,6

Примечание – При  $n \rightarrow \infty$  приведены значения коэффициента  $\lambda_P$ .

## Оценка погрешностей средств измерений

Обычно в лабораторном практикуме используются сравнительно простые средства измерений – меры и измерительные приборы. Примером мер могут служить разновесы, магазины сопротивлений или конденсаторов и др. Измерительные приборы отличаются большим разнообразием и делятся на *аналоговые* и *цифровые*. Если показания приборов являются непрерывной функцией измеряемой величины, то прибор называется *аналоговым*. Приборы с дискретным отсчетом значений измеряемой величины относятся к *цифровым*. Такие прибо-

ры имеют цифровое табло или цифровую шкалу и скачкообразно движущийся указатель.

Условно приборные погрешности средств измерений можно разделить на *основные* и *дополнительные*. *Дополнительные приборные погрешности* вызваны неисправностью прибора (например, согнутая стрелка амперметра) или отклонением от правил и условий его эксплуатации. При точном соблюдении этих правил такие погрешности практически устраняются, а при необходимости их оценку удобно приводить в виде поправок.

*Основные приборные погрешности* обусловлены допусками при изготовлении отдельных частей прибора, неравномерностью нанесения штрихов шкалы, действием сил трения между его узлами и т. п. Эти погрешности обычно не подчиняются закону нормального распределения.

Основные приборные погрешности для всех средств измерений нормируются ГОСТами и гарантируются заводом-изготовителем и службой метрологической проверки. Как правило, они приводятся в технической документации, прилагаемой к средствам измерений (паспорт, техническое описание и т. д.), а также указываются на шкале прибора. В силу этого предварительное знакомство с паспортами средств измерений перед началом лабораторного исследования весьма полезно и необходимо.

Обобщенной характеристикой погрешности ряда измерительных приборов является класс точности.

*Класс точности прибора* – это выраженное в процентах отношение предельной абсолютной погрешности прибора  $\Delta x_{max}$  к максимальному значению измеряемой им величины  $x_{max}$ :

$$k = \frac{\Delta x_{max}}{x_{max}} \cdot 100 \%. \quad (8)$$

Значок « % » на приборах не ставится. Для электроизмерительных приборов возможны классы: 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,5; 4,0. Более грубые приборы класса не имеют.

При оценке абсолютной приборной ошибки внеклассных приборов можно использовать следующие рекомендации:

1) для аналоговых приборов абсолютная погрешность принимается равной половине цены наименьшего деления шкалы;

2) для цифровых приборов  $\Delta x_{np}$  принимается равной цене деления шкалы или единице счета;

3) для приборов, имеющих нониусную шкалу (штангенциркуль, микрометр и др.), за приборную ошибку принимается точность, определяемая нониусом.

По известному классу точности находится предельная абсолютная погрешность прибора

$$\Delta x_{max} = \frac{k}{100\%} x_{max}. \quad (9)$$

Обычно, когда указывается ошибка прибора  $\Delta x_{max}$ , под этой величиной понимают половину интервала, внутри которого может быть заключена измеряемая величина с вероятностью  $P = 0,997$ , при этом условно принимают, что функция ее распределения подчиняется нормальному закону. Тогда  $\Delta x_{max} = 3\sigma$ . В учебных лабораториях ограничиваются значением  $P = 0,95$ , которому соответствует приборная погрешность

$$\Delta x_{np} = \frac{2}{3} \Delta x_{max} = \frac{2}{3} \frac{k}{100\%} x_{max}. \quad (10)$$

Для произвольной надежности  $P$  абсолютная погрешность равна

$$\Delta x_{np} \approx \frac{\lambda_P}{3} \Delta x_{max} = \frac{\lambda_P}{3} \frac{k}{100\%} x_{max}, \quad (11)$$

где коэффициент  $\lambda_P$ , зависящий от доверительной вероятности  $P$ , определяется по приведенной таблице 1.

Когда считываем показания со шкалы приборов, то возникает систематическая ошибка, обусловленная ошибкой прибора и *ошибкой округления*. Мы вынуждены округлять до целого самого мелкого деления шкалы или половины его. В случае округления считаем, что систематическая ошибка имеет равномерное распределение.

Интервал округления  $h$  может быть различным. Если отсчет снимается с точностью до целого деления, то интервал округления равен цене деления шкалы прибора; если отсчет округляется до половины деления, интервал округления равен половине цены деления и т. д.

Максимальная погрешность округления, очевидно, не превышает половины интервала округления, т. е. величины  $h/2$ .

Для доверительной вероятности  $P$  величину

$$\Delta x_{окр} = P \frac{h}{2}$$

принимают за абсолютную погрешность округления при измерении величины  $x$ .

На хороших измерительных приборах цена деления шкалы согласована с классом точности. В этом случае за общую погрешность можно взять ошибку, определенную из класса точности.

## Полная погрешность при прямом измерении

В теории вероятностей показывается, что погрешность, обусловленная несколькими независимыми причинами, определяется «квадратичным суммированием». Поскольку в учебных лабораториях, кроме поправок, вводимых в результат сразу, учитываются три погрешности: случайная  $\Delta x_{сл}$ , прибора  $\Delta x_{пр}$  и округления  $\Delta x_{окр}$ , то полная абсолютная погрешность прямого измерения может быть определена следующим образом

$$\Delta x = \sqrt{\Delta x_{сл}^2 + \Delta x_{пр}^2 + \Delta x_{окр}^2} . \quad (12)$$

Относительная погрешность равна

$$\varepsilon = \frac{\Delta x}{\langle x \rangle} 100 \% = \sqrt{\varepsilon_{сл}^2 + \varepsilon_{пр}^2 + \varepsilon_{окр}^2} . \quad (13)$$

При вычислении всех суммируемых погрешностей доверительная вероятность  $P$  выбирается одинаковой (как правило, принимают  $P = 0,95$ ).

## Порядок обработки результатов прямых измерений

Пусть в результате  $n$  измерений некоторой величины  $x$  получили значения  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , отличающиеся друг от друга из-за наличия случайных ошибок. В этом случае обработка результатов измерений проводится по следующей схеме.

1 Результат каждого прямого измерения  $x_i$  записывают в таблицу.

2 По формуле (2) вычисляют среднее арифметическое значение  $\langle x \rangle$  серии из  $n$  измерений.

3 Находят случайные отклонения  $\Delta x_i = x_i - \langle x \rangle$  отдельных измерений. Проверяют равенство нулю алгебраической суммы всех значений  $\Delta x_i$ .

4 Вычисляют квадраты отдельных отклонений  $\Delta x_i^2$  и их сумму

$$\sum_{i=1}^n \Delta x_i^2 .$$

5 Согласно формуле (6), определяют среднеквадратичную ошибку  $S_n$  серии из  $n$  измерений.

6 Задают надежность  $P$  результата измерений. Обычно в работах физпрактикума полагают  $P = 0,95$ .

7 Из таблицы находят коэффициент Стьюдента  $t_{n,P}$  и по формуле (7) вычисляют случайную составляющую  $\Delta x_{сл}$  погрешности измерений.

8 Определяют приборную ошибку  $\Delta x_{пр}$  измерения величины  $x$ . Если известен класс точности прибора, то её вычисляют по формуле (11).

9 Находят погрешность округления  $\Delta x_{окр}$ .

10 По формуле (12) находят полную абсолютную погрешность  $\Delta x$  измерения величины  $x$ .

11 Вычисляют относительную погрешность измерения по формуле (13).

12 Записывают окончательный результат измерений в виде

$$x = \langle x \rangle \pm \Delta x; \varepsilon = \dots; P = \dots .$$

Результаты вычислений по приведенной схеме удобно представить в виде таблицы 2. Смысл значений, заносимых в соответствующие клетки таблицы 2, ясен из приведенных обозначений.

Таблица 2 – Схема записи обработки результатов измерений величины  $x$

№ п/п	$x_i$	$\Delta x_i = x_i - \langle x \rangle$	$\Delta x_i^2$	$S_n$	$\Delta x_{сл}$	$\Delta x_{пр}$	$\Delta x_{окр}$	$\langle x \rangle \pm \Delta x$
1	$x_1$	$\Delta x_1$	$\Delta x_1^2$					
2	$x_2$	$\Delta x_2$	$\Delta x_2^2$					
...	...	...	...					
$i$	$x_i$	$\Delta x_i$	$\Delta x_i^2$	...	...	...	...	...
...	...	...	...					
$n$	$x_n$	$\Delta x_n$	$\Delta x_n^2$					
$n =$	$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$	$\sum_{i=1}^n \Delta x_i = 0$	$\sum_{i=1}^n \Delta x_i^2 =$	$t_{n,P}$	$\Delta x = \sqrt{\Delta x_{сл}^2 + \Delta x_{пр}^2 + \Delta x_{окр}^2}$			$\varepsilon = \frac{\Delta x}{\langle x \rangle} \cdot 100 \%$

# Оценка погрешностей косвенных измерений

## Ошибки косвенных измерений

В работах физического практикума приходится выполнять не только прямые, но и косвенные измерения. При косвенных измерениях интересующая нас физическая величина  $y$  определяется как некоторая функция других величин  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , найденных путем прямых измерений

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (14)$$

Будем считать, что необходимые прямые измерения выполнены с одинаковой надежностью  $P$  и их результаты  $x_1 = \langle x_1 \rangle \pm \Delta x_1$ ,  $x_2 = \langle x_2 \rangle \pm \Delta x_2$ , ...  $x_n = \langle x_n \rangle \pm \Delta x_n$  известны. Обычно предполагается, что все аргументы  $x_1, x_2, \dots, x_n$  являются независимыми и измеряются независимыми способами. Наиболее вероятное значение функции  $y$  при таких измерениях получается при подстановке средних значений аргументов:

$$y_{\text{изм}} = f(\langle x_1 \rangle, \langle x_2 \rangle, \dots, \langle x_n \rangle),$$

где  $\langle x_1 \rangle, \langle x_2 \rangle, \dots, \langle x_n \rangle$  – средние арифметические значения результатов прямых измерений.

Погрешность величины  $y_{\text{изм}}$  определяют по формуле

$$\Delta y_{\text{изм}} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2}, \quad (15)$$

где  $\Delta x_i$  – абсолютные погрешности величин  $x_i$ ,  $\frac{\partial f}{\partial x_i}$  – частные производные функции  $y$  по аргументам  $x_i$ , вычисленные при средних значениях  $\langle x_1 \rangle, \langle x_2 \rangle, \dots, \langle x_n \rangle$ .

Доверительная вероятность  $P$  для всех погрешностей  $\Delta x$  задается одинаковой, обычно равной 0,95. Такой же она будет и для величины  $\Delta y$ .

Относительную погрешность определяют по формуле:

$$\varepsilon_y = \frac{\Delta y}{y} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{y} \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2}.$$



В частном случае, если аргументы  $\Delta x_i$  входят в функцию в виде сомножителей, вычисления проще начинать с определения относительной погрешности  $\varepsilon_y$ . Абсолютную погрешность в таком случае определяют по относительной погрешности:

$$\Delta y = \varepsilon_y y.$$

Погрешность косвенного измерения величины  $y$  зависит от погрешностей всех прямоизмеренных величин, входящих в уравнение связи (14), а также от погрешности вычислений. Общие правила вычисления погрешности могут быть выведены с помощью дифференциального исчисления. Однако полученные при этом соотношения в силу произвольного вида функциональной зависимости (14) являются сравнительно громоздкими и оказываются не всегда удобными при их практическом использовании в учебной лаборатории.

## **Порядок выполнения и обработки результатов косвенных измерений**

При выполнении косвенных измерений и обработке их результатов удобно придерживаться следующей схемы.

1 Выяснить, от каких величин  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , подлежащих прямым измерениям, зависит косвенно измеряемая величина  $y$ .

2 Установить, какие из величин  $x_1, x_2, \dots, x_n$  являются независимыми, а какие – нет.

3 Для каждой серии измеряемых величин, входящих в определение искомой величины, проводится обработка, как описано в п. 5. При этом для всех измеряемых величин задается одно и то же значение доверительной вероятности (0,95).

4 Находится выражение для абсолютной погрешности по формуле (15) в соответствии с конкретным видом функциональной зависимости.

5 Окончательный результат записывается в виде

$$y_{\text{изм}} = f(\langle x_1 \rangle, \langle x_2 \rangle, \dots, \langle x_n \rangle)$$

6 Определяется относительная погрешность

$$\varepsilon_y = \frac{\Delta y}{y} 100 \%. \quad (16)$$

# Графические методы представления результатов измерений

## Требования, предъявляемые к графикам

Представление результатов измерений в виде графиков отличается простотой и наглядностью и позволяет решать разнообразные задачи. Во-первых, графики дают возможность выявить характер функциональной зависимости между величинами и установить эмпирическое соотношение, связывающее их. Во-вторых, графики позволяют более наглядно проводить сравнение экспериментальных данных с теоретической кривой. Построение графиков непосредственно во время работы в лаборатории помогает следить за ходом зависимости и избегать грубых ошибок.

При оформлении графического материала в учебной лаборатории необходимо придерживаться следующих требований:

- графики должны выполняться на миллиметровой бумаге;
- по горизонтальной оси принято откладывать независимую переменную, т. е. величину, значение которой задает сам экспериментатор, а по вертикальной – величину, которую он при этом определяет;
- координатные оси вычерчиваются сплошными линиями. Стрелок на концах координатных осей не ставят;
- по осям координат должны быть указаны условные обозначения и размерности отложенных величин в принятых сокращениях;
- пересечение координатных осей не обязательно должно совпадать с нулевыми значениями  $x$  и  $y$ . При выборе начала координат следует стремиться максимально использовать всю площадь чертежа;
- график должен быть достаточно точным. Наименьшее расстояние, которое можно отсчитать по графику, должно быть не меньше величины абсолютной погрешности выполненных измерений;
- масштаб графика следует выбирать простым. Числовые значения масштаба шкал осей координат пишут за пределами графика (левее оси ординат и ниже оси абсцисс);
- экспериментальные точки на графике следует отмечать хорошо выделяющимися знаками (кружочками, крестиками и т. д.), с помощью которых необходимо провести «наилучшую» плавную кривую, а не ломаную линию (эта кривая должна быть по возможности плавной и проходить таким образом, чтобы примерно одинаковое число точек

находилось бы над кривой и под ней). При проведении кривой выявляется некоторый разброс точек, обусловленный наличием ошибок измерений. Чем меньше ошибки измерений, тем лучше точки ложатся на кривую. При этом отдельные грубые просчеты и явно ошибочные измерения легко обнаружить, так как соответствующие им точки будут расположены далеко от кривой. Примерный вид графиков приведен ниже (см. рисунок 1);

- для раскрытия содержания график сопровождается подписью.

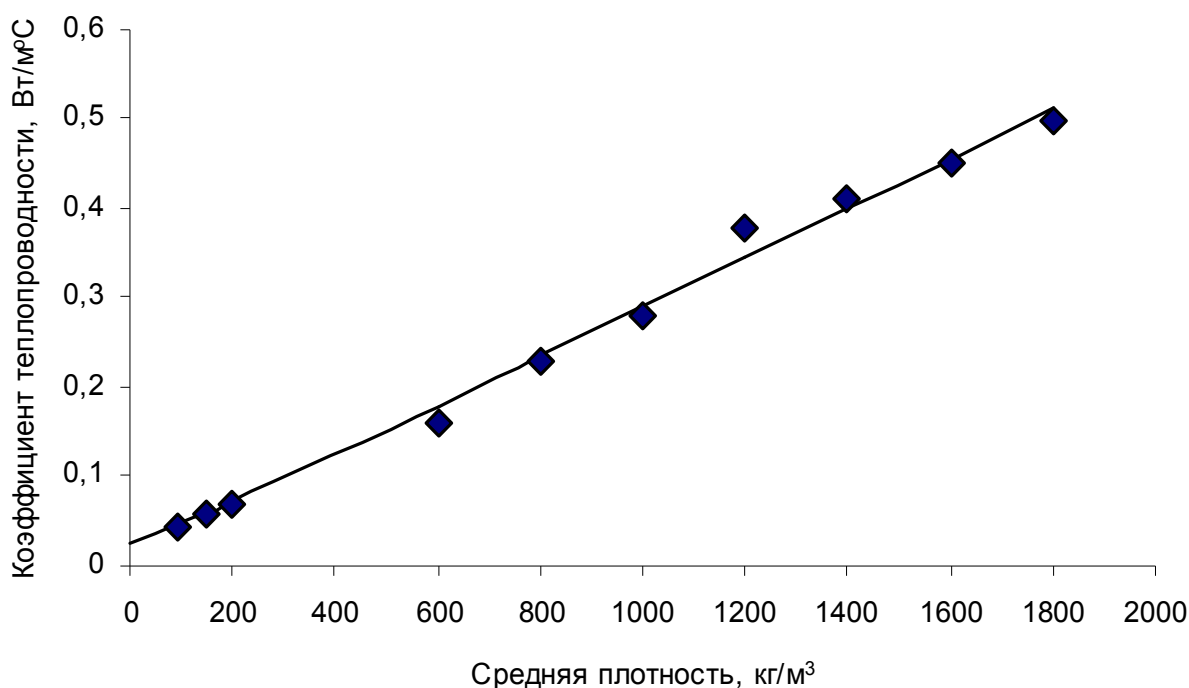


Рисунок 1 – Пример построения графика зависимости коэффициента теплопроводности от средней плотности образцов

## Округление и запись результатов измерений

При выполнении вычислений в лабораторном практикуме абсолютная погрешность округляется до одной значащей цифры; при этом округления производят с избытком. Однако если первой значащей цифрой является единица, то при округлении приводят две значащие цифры.

Например,  $\Delta f = 0,053 \text{ м} \approx 0,06 \text{ м}$ ;  $\Delta \lambda = 12,4 \text{ нм} \approx 13 \text{ нм}$ . Это правило округления распространяется и на относительные погрешности.

При записи результатов измерений необходимо руководствоваться следующими правилами:

1) результат измерения величины необходимо записывать вместе с его погрешностью и доверительной вероятностью.

Например,  $\lambda = (635 \pm 8) \text{ нм}$ ,  $P = 0,95$ ;

2) конечный результат округляется так, чтобы его последняя цифра и значащая цифра абсолютной погрешности принадлежали к одному и тому же разряду;

3) если в ответе имеется множитель  $10^n$ , то показатель степени  $n$  в результате и его абсолютной погрешности должен быть одинаковым. Например,  $h = (2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ мм}$ ;

4) измеряемая величина и абсолютная погрешность выражаются в одних единицах измерений.

## **Выполнение работ практикума и оформление отчетов**

### **Подготовка к работе и ее выполнение**

Самостоятельная работа студентов при подготовке к занятиям лабораторного практикума может быть разделена на три этапа:

- теоретическая подготовка;
- знакомство с конструкцией установки и определение ее погрешности;
- составление плана работы и подготовка таблиц для записи результатов наблюдений.

На первом этапе студенты изучают по рекомендуемой литературе сущность тех явлений, которые будут исследоваться экспериментально, а также теоретические обоснования методов измерений и исследований.

На втором этапе (в лаборатории) изучается конструкция предложенной установки, ее характеристики по прилагаемой технической документации, выявляются факторы, влияющие на точность измерений, приближенно определяется относительная погрешность установки и на этой основе выбирается целесообразная точность измерений отдельных физических величин.

Завершением подготовки (и показателем ее эффективности) является составление плана эксперимента. План представляет собой по существу анализ поставленной экспериментальной задачи, т. е. расчленение ее на ряд отдельных этапов. При составлении плана выясняется, какие величины измеряются прямо и какие – косвенно, вычерчиваются таблицы для записи результатов наблюдений, а также результатов измерений и их погрешностей.

На занятиях весь этот материал предъявляется преподавателю, который путем собеседования выявляет степень подготовленности студента к выполнению работы и решает вопрос о допуске к ней.

Получив допуск, студент проводит эксперимент, выполняет необходимые вычисления, строит графики, анализирует их, делает необходимые выводы и предъявляет результаты преподавателю.

### **Составление отчета**

Отчет о выполнении лабораторной работы физического практикума должен содержать (не относится к компьютерным лабораторным работам):

- 1) название и цель работы;
- 2) перечень приборов и принадлежностей с указанием их технических характеристик;
- 3) необходимые расчетные формулы для искомых величин и погрешностей с пояснением обозначений;
- 4) план эксперимента (предварительную оценку погрешностей измерений);
- 5) ход выполнения работы с расчленением на отдельные упражнения (здесь приводятся таблицы с результатами наблюдений и вычислений, графики, а также необходимые расчеты);
- 6) окончательные результаты измерений и выводы;
- 7) замечания по работе установки и предложения по ее совершенствованию, если они возникли в процессе выполнения работы.

# Тема 1

## Электронный парамагнитный резонанс в твердых телах

### 1.1 Парамагнетизм

### 1.2 Явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)

### 1.3 Спектрометры ЭПР

### 1.4 Основные характеристики спектров ЭПР

Явление электронного парамагнитного резонанса было открыто в 1944 г. Е. К. Завойским, который обнаружил, что парамагнитный образец, помещенный в постоянное магнитное поле, может поглощать энергию подаваемого на него электромагнитного поля. Поглощение электромагнитного излучения парамагнитными образцами имело избирательный (резонансный) характер, поскольку оно наблюдалось лишь при определенном соотношении между напряженностью постоянного магнитного поля и частотой переменного электромагнитного поля. Поэтому открытое явление получило название электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Метод ЭПР нашел широкое применение в физике, химии, биологии и медицине.

## 1.1 Парамагнетизм

Магнитные свойства атомов и молекул определяются магнитными моментами электронов, а также протонов и нейтронов, входящих в состав атомных ядер. Магнитные моменты атомных ядер существенно меньше магнитных моментов электронов, поэтому магнитные свойства вещества определяются, главным образом, магнитными моментами электронов. Магнитные свойства электронов в атомах обусловлены их орбитальным движением вокруг ядра (орбитальный механический момент), а также существованием собственного механического момента электрона, получившего название спина.

В зависимости от электронного строения атомы и молекулы могут различаться своими магнитными характеристиками.

Вещества, молекулы которых обладают отличными от нуля магнитными моментами, называются парамагнетиками. Парамагнетиками являются некоторые газы (молекулярный кислород  $O_2$ , окись

азота NO), щелочные металлы, различные соли редкоземельных элементов и элементов группы железа.

Магнитный момент  $M$  парамагнитного образца складывается из магнитных моментов  $\mu_i$  входящих в него парамагнитных частиц,

$$M = \sum_{i=1}^N \mu_i, \text{ где } N - \text{ число парамагнитных частиц. При отсутствии}$$

внешнего магнитного поля  $H$  хаотическое тепловое движение парамагнитных частиц приводит к усреднению до нуля суммарного магнитного момента ( $M = 0$ ). Если поместить образец в постоянное магнитное поле  $H$ , магнитные моменты парамагнитных частиц ориентируются вдоль направления вектора  $H$ , поэтому возникает отличный от нуля суммарный магнитный момент, то есть образец намагничивается. Чем больше напряженность магнитного поля, тем сильнее намагничивается образец. В сравнительно слабых магнитных полях величина индуцируемого магнитного момента  $M$  пропорциональна напряженности поля:  $M = \chi H$ , где  $\chi$  – магнитная восприимчивость (обычно  $\chi \approx 10^{-3} - 10^{-6}$ ).

Рассмотрим магнитные свойства свободного парамагнитного атома. Согласно законам квантовой механики, орбитальный механический момент электрона

$$p_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar,$$

где  $l$  – орбитальное квантовое число,  $\hbar$  – постоянная Планка.

Орбитальный магнитный момент электрона

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)}\beta,$$

где  $\beta = e\hbar/2mc$  – магнетон Бора. Здесь  $e$  – заряд электрона,  $m$  – масса электрона,  $c$  – скорость света в вакууме. Отношение магнитного момента к механическому моменту электрона, выражаемое обычно в единицах  $e/(2mc)$ , называется магнитомеханическим отношением или *g-фактором*. В случае магнетизма, обусловленного орбитальным движением электрона, величина g-фактора составляет  $g_{orb} = 1$ .

Электрон обладает также собственным механическим моментом (спином) и, соответственно, собственным магнитным моментом. В случае чисто спинового магнетизма механический и магнитный моменты электрона

$$p_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar \text{ и } \mu_{sl} = 2\sqrt{s(s+1)}\beta,$$

где  $s$  – спиновое квантовое число электрона, равное  $s = 1/2$ . В системе единиц  $e/(2mc)$  величина  $g$ -фактора свободного электрона  $g_s = 2$ .

Если свободный атом содержит несколько электронов, то их орбитальные и спиновые моменты складываются. В этом случае магнитные свойства атома будут определяться значениями квантовых чисел  $L$  и  $S$ , которые характеризуют суммарные моменты, обусловленные орбитальным и спиновым движением электронов в атоме, а также полным квантовым числом  $J$ . Для легких атомов  $L = \sum_i l_i$ ,  $S = \sum_i s_i$ , а величина  $J$  может принимать значения  $J = /L+S/$ , ...  $/L-S/$ . В этом случае магнитомеханическое отношение можно вычислить по формуле Ланде:

$$g = 1 + [J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)] / 2J(J + 1).$$

При отсутствии суммарного спинового момента ( $S = 0$ ) получается  $g = 1$ ; при равенстве нулю суммарного орбитального момента ( $L = 0$ ) величина  $g = 2$ ; в других случаях возможны промежуточные значения  $1 < g < 2$ .

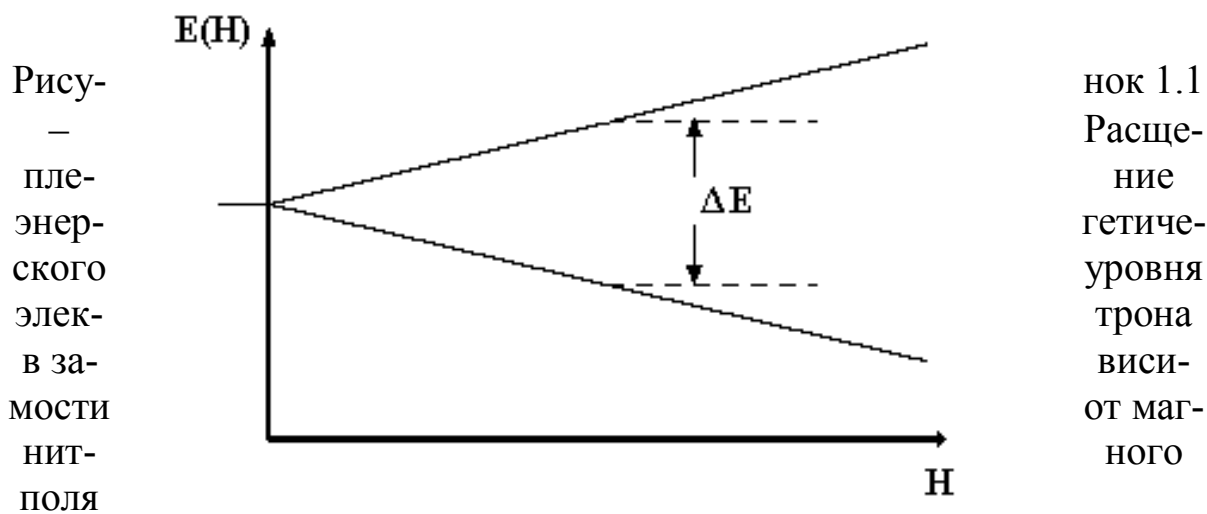
Различным значениям квантовых чисел  $L$ ,  $S$  и  $J$ , как правило, соответствуют разные энергетические уровни атома. Электронные состояния атомов характеризуются также магнитными квантовыми числами  $m_L$ ,  $m_S$  и  $m_J$ , которые определяют проекции орбитального, спинового и суммарного моментов в заданном направлении. Квантовые числа  $m_L$ ,  $m_S$  и  $m_J$  могут принимать следующие наборы значений:

$$\begin{aligned} m_L &= L, L - 1, \dots, -(L - 1), -L, \\ m_S &= S, S - 1, \dots, -(S - 1), -S, \\ m_J &= J, J - 1, \dots, -(J - 1), -J. \end{aligned}$$

В сферически-симметричном атоме отсутствует какое-либо физически выделенное направление осей координат. Поэтому при отсутствии внешнего магнитного поля энергетические уровни атома, характеризуемые разными значениями магнитных квантовых чисел, совпадают. Принято говорить, что такие энергетические уровни вырождены по магнитному квантовому числу. Если атом оказывается во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H}$ , то в направлении вектора  $\mathbf{H}$  можно определить проекции орбитального, спинового и суммарного моментов электронов. В этом случае вырождение по магнитным квантовым числам снимается, то есть разным значениям  $m_l$ ,  $m_s$  и  $m_j$  отвечают



разные уровни энергии. Экспериментально это проявляется в том, что спектральные линии парамагнитных атомов в магнитном поле расщепляются (рисунок 1.1).



Расщепление энергетических уровней в магнитном поле было обнаружено в 1896 году голландским физиком П. Зееманом. Эффект Зеемана лежит в основе явления ЭПР.

## 1.2 Явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)

Первый сигнал ЭПР был получен Е. К. Завойским, который изучал некоторые соли ионов группы железа. Используя разработанный им оригинальный радиотехнический метод регистрации электромагнитного излучения метрового диапазона, Е. К. Завойский обнаружил, что если парамагнитный образец, помещенный в постоянное магнитное поле, поместить дополнительно в слабое переменное электромагнитное поле, то при определенном соотношении между напряженностью  $H$  постоянного магнитного поля и частотой  $\nu$  переменного поля наблюдается поглощение энергии электромагнитного поля. Условием наблюдения этого эффекта является перпендикулярная ориентация магнитного вектора переменного поля по отношению к направлению статического поля.

Для выяснения физической картины явления ЭПР рассмотрим, каким образом постоянное магнитное поле и переменное магнитное

поле влияют на энергетические уровни изолированного парамагнитного атома (или иона). Как было отмечено ранее, магнитные свойства атома характеризуются значением квантового числа  $J$  – результирующего магнитного момента. В большинстве химических и биологических систем, исследуемых методом ЭПР, орбитальные магнитные моменты парамагнитных центров, как правило, либо равны нулю, либо практически не дают вклада в регистрируемые сигналы ЭПР. Поэтому ради простоты будем считать, что парамагнитные свойства образца определяются суммарным спином атома  $S$ .

При отсутствии внешнего магнитного поля энергия свободного атома не зависит от ориентации спина. При включении внешнего магнитного поля  $H$  происходит расщепление уровня энергии на  $(2S + 1)$  подуровней, соответствующих различным проекциям суммарного спина в направлении вектора  $H$ :

$$E(m_s) = m_s g\beta H,$$

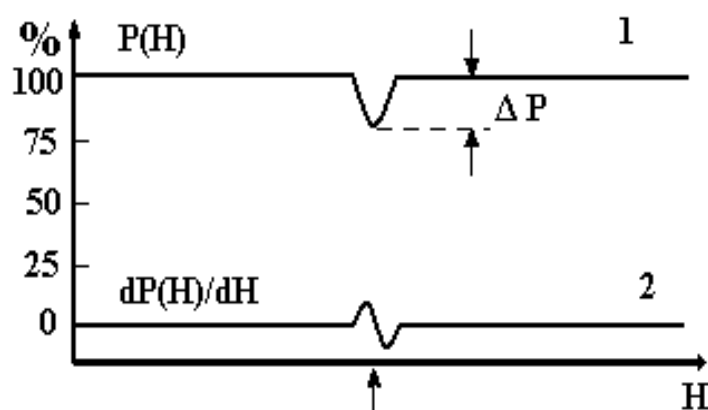
где  $m_s$  – магнитное спиновое квантовое число, которое может принимать значения  $m_s = S, S - 1, \dots, -(S - 1), -S$ . В простейшем случае парамагнитного центра с одним неспаренным электроном спин  $S = 1/2$ . Этому значению спина соответствуют два зеемановских уровня энергии с  $m_s = +1/2$  и  $-1/2$ , разделенные интервалом  $\Delta E = g\beta H$ . Если энергия квантов электромагнитного излучения с частотой  $\nu$ , действующего на систему спинов во внешнем магнитном поле, равна разности энергий между соседними уровнями, то есть  $h\nu = g\beta H$ , то такое излучение будет вызывать переходы между энергетическими уровнями. В этом случае переменное электромагнитное поле, имеющее магнитную компоненту, перпендикулярную к статическому полю, с одинаковой вероятностью может индуцировать переходы как снизу вверх, так и сверху вниз. Такие индуцированные переходы сопровождаются изменением ориентации спинов. Согласно квантово-механическим правилам отбора, возможны лишь такие переходы, при которых значение магнитного квантового числа изменяется на величину  $\Delta m_s = \pm 1$ . Такие переходы называются разрешенными.

Переход с нижнего уровня на верхний сопровождается поглощением кванта электромагнитного излучения. Переход с верхнего уровня на нижний приводит к излучению кванта с энергией  $\Delta E = g\beta H$ .

В состоянии термодинамического равновесия населенности нижнего ( $N_1$ ) и верхнего ( $N_2$ ) уровней различаются. Распределение Больцмана имеет вид:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right),$$

где  $N_1$  и  $N_2$  – количество спинов, имеющих значения магнитного квантового числа  $m_s = -1/2$  и  $+1/2$ ,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура. Поскольку нижние энергетические уровни населены больше верхних уровней ( $N_2/N_1 < 1$ ), электромагнитное излучение будет чаще индуцировать переходы снизу вверх (поглощение энергии), чем переходы сверху вниз (излучение энергии). Поэтому в целом будет наблюдаться поглощение энергии электромагнитного поля парамагнитным образцом (рисунок 1.2).



- 1 – резонансное поглощение микроволнового излучения (сигнал ЭПР);  
2 – первая производная сигнала ЭПР

Рисунок 1.2 – Зависимость мощности микроволнового излучения, прошедшего через парамагнитный образец, от напряженности внешнего магнитного поля

До сих пор мы рассматривали идеализированный случай – систему изолированных парамагнитных атомов, которые не взаимодействуют друг с другом и с окружающей их средой. Такая идеализация является чрезвычайно сильным упрощением, в рамках которого нельзя полностью объяснить наблюдаемое на опыте резонансное поглощение электромагнитного излучения. Действительно, по мере поглощения энергии электромагнитного поля образцом различие в заселенности энергетических уровней будет исчезать. Это означает, что число индуцированных переходов снизу вверх (поглощение энергии) станет уменьшаться, а число переходов сверху вниз (излучение) – возрастать. После того как населенности верхнего и нижнего уровней

сравниваются ( $N_2 = N_1$ ), число поглощаемых квантов станет равным числу испускаемых квантов. Поэтому в целом поглощение энергии электромагнитного излучения не должно наблюдаться. В действительности, однако, дело обстоит иначе.

Для того чтобы понять, почему в условиях резонанса парамагнитная система поглощает энергию электромагнитного поля, необходимо учесть явление магнитной релаксации. Суть этого явления заключается в том, что парамагнитные частицы могут обмениваться энергией друг с другом и взаимодействовать с окружающими их атомами и молекулами. Так, например, в кристаллах спины могут передавать свою энергию кристаллической решетке, в жидкостях – молекулам растворителя. Во всех случаях независимо от агрегатного состояния вещества по аналогии с кристаллами принято говорить, что спины взаимодействуют с решеткой. В широком смысле термин «решетка» относится ко всем тепловым степеням свободы системы, которым спины могут быстро отдавать поглощаемую ими энергию. Благодаря быстрой безызлучательной релаксации спинов в системе успевает восстанавливаться практически равновесное отношение заселенностей зеемановских подуровней, при котором заселенность нижнего уровня выше заселенности

верхнего уровня,  $\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) < 1$ . Поэтому число индуцированных

переходов снизу вверх, отвечающих поглощению энергии, будет всегда превышать число индуцированных переходов сверху вниз, то есть резонансное поглощение энергии электромагнитного излучения будет превалировать над излучением.

Открытие ЭПР предшествовали несколько работ выдающихся физиков. Еще в 1922 году А. Эйнштейн и П. Эренфест упомянули о возможности переходов между магнитными энергетическими подуровнями атомов под действием излучения. Исходя из этого, Я. Г. Дорфман в 1923 году предсказал резонансное поглощение электромагнитного излучения парамагнетиками. Голландский физик К. И. Горттер пытался непосредственно зарегистрировать резонансное поглощение энергии парамагнетиками калориметрическим методом, основанным на измерении теплового эффекта. Однако этот метод оказался недостаточно чувствительным. Впервые зарегистрировать сигналы ЭПР удалось Е. К. Завойскому, который воспользовался для этого радиотехническим методом и разработал соответствующую высокочувствительную аппаратуру. Первую теоретическую интерпретацию явления ЭПР как индуцированного резонансного перехода между соседними зеемановскими уровнями дал Я. И. Френкель.

### 1.3 Спектрометры ЭПР

Е. К. Завойский проводил свои первые измерения в радиочастотном диапазоне электромагнитного излучения ( $\lambda \sim 25$  м). Затем он использовал микроволновое излучение. В дальнейшем диапазон излучений, используемых для регистрации ЭПР, существенно расширился. В настоящее время в спектрометрах ЭПР чаще всего используют источники электромагнитного излучения в интервале длин волн  $\lambda = 2$  мм – 10 см, соответствующего диапазону сверхвысоких частот (СВЧ).

Экспериментально подобрать условия парамагнитного резонанса можно двумя способами. Поместив образец в постоянное магнитное поле можно затем постепенно изменять частоту электромагнитного излучения. По достижении резонансной частоты образец начнет поглощать энергию. Именно так были устроены самые первые спектрометры ЭПР. Однако изменять частоту микроволнового излучения в широком диапазоне весьма непросто. Поэтому в дальнейшем стали использовать другой, технически гораздо более простой и удобный способ, когда при постоянном значении частоты  $\nu$  переменного поля медленно изменяют магнитное поле, добиваясь тем самым выполнения условия резонанса  $h\nu = g\beta H_{рез}$ .

Схема простейшей установки для регистрации ЭПР представлена на рисунке 1.3. Спектрометры ЭПР включают в себя в качестве обязательных элементов следующие устройства:

1) генератор электромагнитного излучения (обычно для этой цели используют устройства, называемые клистронами). В современных спектрометрах ЭПР чаще всего используется излучение трехсантиметрового диапазона СВЧ ( $\lambda = 3$  см), которое соответствует частоте  $\nu = 10^{10}$  Гц;

2) волноводы – полые металлические трубы, имеющие в сечении прямоугольную форму. Волноводы предназначены для передачи электромагнитного СВЧ-излучения от генератора к образцу и от образца к детектору мощности СВЧ;

3) объемные резонаторы, внутри которых концентрируется энергия электромагнитного излучения. В центральной части резонатора, где имеется пучность переменного магнитного поля, помещается исследуемый образец;

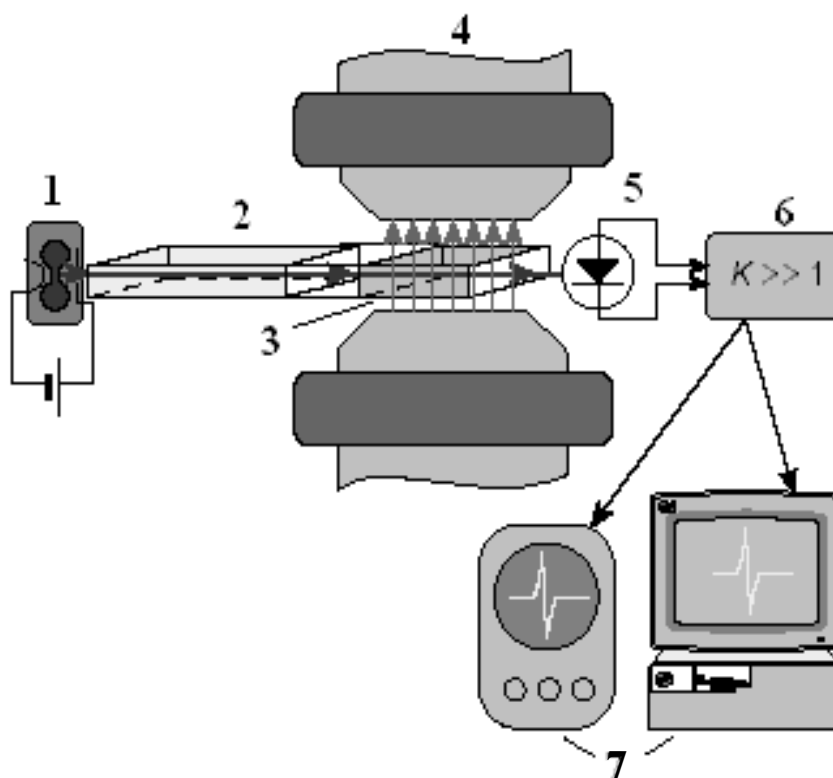
4) электромагнит, в зазоре которого находится резонатор. Меняя ток, протекающий через обмотку электромагнита, можно регулировать напряженность магнитного поля в зазоре электромагнита. Для генерирования сильных магнитных полей, которые необходимы для

создания условий резонанса при использовании коротковолнового излучения СВЧ ( $\lambda = 2$  мм), в настоящее время используют магниты со сверхпроводящим соленоидом;

5) детектор электромагнитного излучения;

6) электронный усилитель сигнала, выдаваемого детектором;

7) регистрирующее устройство (осциллограф, самописец или ЭВМ), на которое подается сигнал ЭПР.



1 – генератор микроволнового излучения; 2 – волновод; 3 – резонатор;  
4 – магнит; 5 – детектор микроволнового излучения; 6 – усилитель сигнала ЭПР;  
7 – регистрирующие устройства (ЭВМ или осциллограф)

Рисунок 1.3 – Схема спектрометра ЭПР

В спектрометрах проходного типа (рисунок 1.3), которые конструктивно наиболее просты, непосредственно регистрируют мощность  $P$  излучения СВЧ, попадающего на детектор после прохождения излучения через резонатор с образцом. При этом измеряют зависимость мощности прошедшего излучения от напряженности поля. Если диапазон изменений магнитного поля включает в себя резонансное значение, то при достижении величины поля  $H = H_{рез}$  мощность излучения, попадающего на детектор, будет уменьшаться (рисунок 1.2). Уменьшение тока детектора, называемое сигналом ЭПР, является свидетельст-

вом того, что исследуемая система содержит парамагнитные частицы.

Для повышения чувствительности спектрометров применяют более сложные схемы регистрации сигналов ЭПР. В частности, во всех современных спектрометрах ЭПР используется принцип высокочастотной модуляции поля  $H$ , когда на линейно меняющееся поле  $H$  накладывается слабое модулирующее поле  $H_m$ , изменяющееся по синусоидальному закону. В результате на выходе спектрометра появляется сигнал ЭПР, представляющий собой первую производную поглощения СВЧ от поля  $H$ , то есть  $\partial P/\partial H$  (рисунок 1.2). Использование этого и других конструктивных приемов позволяет существенно повысить чувствительность и разрешающую способность спектрометров ЭПР.

## 1.4 Основные характеристики спектров ЭПР

Рассмотрим кратко некоторые характеристики сигналов ЭПР, которые могут давать важную информацию о природе и электронной структуре парамагнитных частиц. Положение линии в спектре ЭПР характеризуется величиной  $g$ -фактора. Резонансное значение магнитного поля обратно пропорционально  $g$ -фактору,  $H_{рез} = h\nu/g\beta$ . Измерение величины  $g$ -фактора дает важную информацию об источнике сигнала ЭПР. Как было сказано выше, для свободного электрона  $g = 2$ . С учетом поправки, обусловленной влиянием флуктуации электрон-позитронного вакуума, эта величина составляет  $g = 2,0023$ . Во многих важных случаях (органические свободные радикалы, парамагнитные дефекты кристаллических решеток и др.) величины  $g$ -факторов отличаются от чисто спинового значения не более чем во втором знаке после запятой. Однако это не всегда так. Парамагнитные частицы, исследуемые методом ЭПР, как правило, не являются свободными атомами. Воздействие анизотропных электрических полей, окружающих атомов, расщепление зеемановских уровней в нулевом внешнем магнитном поле и другие эффекты часто приводят к существенным отклонениям  $g$ -фактора от чисто спинового значения и к его анизотропии (зависимости  $g$ -фактора от ориентации образца во внешнем магнитном поле). Значительные отклонения  $g$ -факторов от чисто спинового значения  $g = 2,0023$  наблюдаются при наличии достаточно сильного спин-орбитального взаимодействия.

Если спиновой и орбитальный моменты в атоме отличны от нуля, то за счет взаимодействия спинового и орбитального моментов (спин-орбитальное взаимодействие) энергетические уровни могут дополнительно расщепиться. В результате этого вид спектра ЭПР

усложнится, и вместо одной спектральной линии в спектре ЭПР появятся несколько линий. В этом случае говорят о том, что спектр ЭПР имеет тонкую структуру. При наличии сильного спин-орбитального взаимодействия расщепление зеемановских уровней может наблюдаться даже при отсутствии внешнего магнитного поля.

Если кроме неспаренных электронов исследуемый парамагнитный образец содержит атомные ядра, обладающие собственными магнитными моментами, то за счет взаимодействия электронных и ядерных магнитных моментов возникает сверхтонкая структура спектра.

Сигналы ЭПР характеризуются определенной шириной спектральной линии. Связано это с тем, что зеемановские уровни энергии, между которыми происходят резонансные переходы, не являются бесконечно узкими линиями. Если вследствие взаимодействия неспаренных электронов с другими парамагнитными частицами и решеткой эти уровни оказываются размытыми, то условия резонанса могут реализоваться не при одном значении поля, а в некотором интервале полей. Чем сильнее спин-спиновое и спин-решеточное взаимодействия, тем шире спектральная линия. Исследование формы спектра ЭПР в зависимости от различных физико-химических факторов является важным источником информации о природе и свойствах парамагнитных центров.

Перечисленные выше характеристики спектров ЭПР –  $g$ -фактор, тонкая и сверхтонкая структура спектра ЭПР, ширина отдельных компонент спектра – являются своего рода «паспортом» парамагнитного образца, по которому можно идентифицировать источник сигнала ЭПР и определить его физико-химические свойства.

### **Вопросы для самоконтроля**

- 1 Каковы возможности ЭПР?
- 2 Как определяется  $g$ -фактор?
- 3 Перечислите основные характеристики спектров ЭПР.

### **Лабораторная работа**

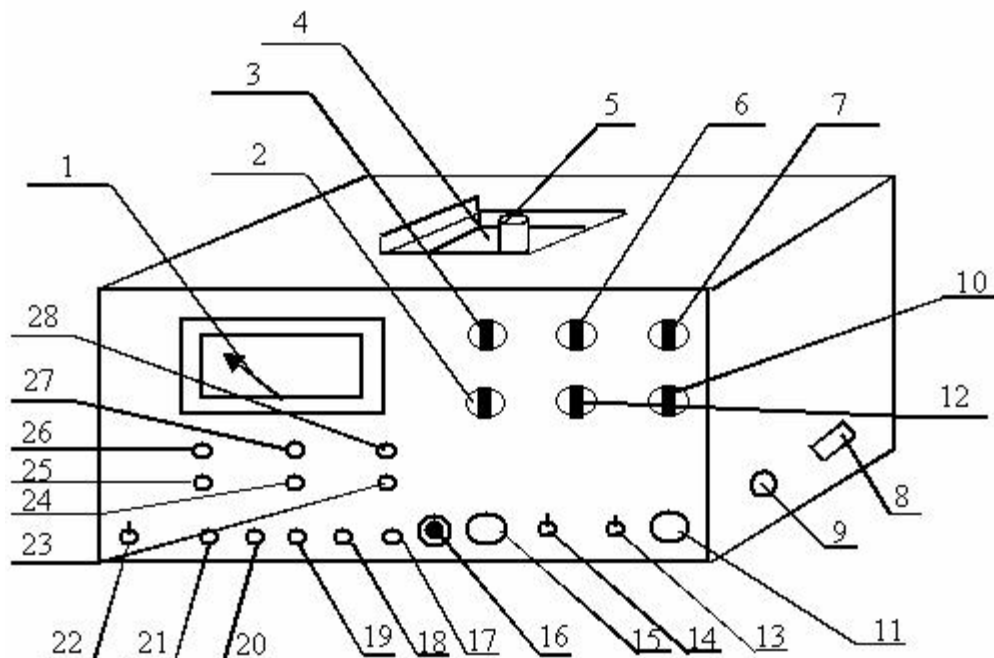
**Цель работы:** ознакомление с сутью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), с возможностями метода ЭПР для исследования свойств различных физических объектов, основами техники ЭПР, получение практических навыков в использовании метода ЭПР.

**Материалы и оборудование:** спектрометр электронного парамагнитного резонанса СЭПР-2.



## Описание установки

На рисунке 1.4 изображен внешний вид спектрометра СЭПР-2. Спектрометр подключается к однофазной сети переменного тока (220 В, 60 Гц).



- 1 – микроамперметр узла контроля;
- 2 – грубая регулировка индукции магнитного поля;
- 3 – регулировка уровня высокочастотной модуляции;
- 4 – шахта с держателем ампулы;
- 5 – цанга для ампулы с образцом;
- 6 – переключатель постоянных времени;
- 7 – регулировка усиления усилителя сигнала;
- 8 – ручка подстройки частоты генератора СВЧ;
- 9 – отверстие винта регулировки связи;
- 10 – установка скорости развёртки магнитного поля;
- 11 – совмещение прямой и обратной развёрток;
- 12 – установка диапазона развёртки магнитного поля;
- 13 – переключатель диапазонов скоростей развёртки;
- 14 – выключатель развёртки магнитного поля;
- 15 – точная установка индукции магнитного поля;
- 16 – кнопка ускорения хода развёртки;
- 17 – контроль тока детектора;
- 18 – контроль выхода;
- 19 – кнопка запуска генератора СВЧ;
- 20 – контроль треугольного напряжения развёртки;
- 21 – контроль тока магнита;
- 22 – выключатель сети;
- 23 – индикатор перегрузки усилителя сигнала;
- 24 – индикатор превышения тока;
- 25 – индикатор превышения тока магнита;
- 26 – индикатор включения быстрой развёртки;
- 27 – индикатор выключения развёртки;
- 28 – индикатор включения медленной развёртки

Рисунок 1.4 – Внешний вид СЭПР-2

Перед включением спектрометра в сеть необходимо:

- проверить наличие предохранителя;
- установить переключатель прибора в положение « $X$ »;
- переключатель « $t$ » установить в положение «1000»;
- тумблер «пуск – стоп» установить в положение «стоп»;
- тумблер «рег. – инд.» установить в положение «инд.»;

Подключите вилку шнура питания в розетку сети и тумблером «сеть» включите спектрометр. При этом должны загореться светодиоды «стоп» и «инд.», стрелка измерительного прибора должна отклоняться на половину шкалы. Если хотя бы один из признаков включения отсутствует, спектрометр необходимо сразу выключить для выяснения неисправности.

Проверка работоспособности производится следующим образом:

Установите тумблер «пуск – стоп» в положение «пуск». При этом стрелка измерительного прибора должна плавно отклоняться в обе стороны от средней шкалы по краям с периодом 2 с.

Установите переключатель измерительного прибора в положение « $Y$ ». Стрелка прибора должна находиться в среднем положении.

Далее установите переключатель измерительного прибора в положение « $H$ ». Переключатель « $\Delta H$ » перевести в крайнее правое положение. Стрелка прибора должна плавно отклоняться в обе стороны от средней шкалы к краям с периодом 2 с.

Установите переключатель измерительного прибора в положение «1». Отклонение стрелки прибора должно быть в пределах 15–65 мкА. Если оно больше указанного, установить переключатель « $t$ » в положение «30», тумблер «рег. – инд.» – в положение «инд.» и нажатием кнопки запуска « $P$ » (можно несколько раз) получить указанное положение стрелки. Можно для этой цели воспользоваться и ручкой подстройки частоты генератора СВЧ на правой панели.

## Ход работы

Соединить кабелями входы горизонтальной и вертикальной развѳрток  $X$  и  $Y$  осциллографа (самописца) с выходами спектрометра  $X_u$  и  $Y_u$  ( $X_p$  и  $Y_p$ ) соответственно. Подготовить к работе осциллограф (самописец) согласно руководству по эксплуатации осциллографа (самописца). В качестве ампулы для образца может быть использована жесткая трубка из полиэтилена, фторопласта-4 и др. наружным диаметром не более 6 мм, чисто вымытая спиртом. При использовании ампулы трубки, открытой с обоих торцов, следует для гермети-

зации одного торца применять парафин.

Конструкция и материалы ампулы должны обеспечивать надёжную фиксацию образца и материала герметизации с целью предотвращения выпадения частиц образца или материала герметизации в измерительном резонаторе, так как очистка измерительного резонатора от попавших посторонних веществ требует разборки блока магнита и резонатора работником высокой квалификации и достаточно трудоёмка.

Закрепить с помощью цангового зажима в шахте верхней крышки ампулу с образцом так, чтобы образец был расположен в центре измерительного резонатора. Длина погруженной части ампулы от цангового зажима до центра должна быть равна 95–96 мм.

Погружение ампулы с образцом в измерительный резонатор сопровождается изменением тока детектора, которое зависит от конкретного образца и свидетельствует о нормальной работе тракта СВЧ. Не извлекая ампулу с образцом, осторожным вращением ручки подстройки частоты генератора СВЧ, расположенной на правой боковой панели, необходимо добиться минимального тока детектора. Для образцов с большими диалектическими потерями настройка генератора СВЧ по минимуму тока детектора может сопровождаться срывом колебаний СВЧ, который обнаруживается по скачкообразному возрастанию тока детектора и пропаданию сигнала ЭПР. В этом случае надо извлечь ампулу, уменьшить количество вещества, повторно запустить генератор СВЧ в соответствии и вновь погрузить ампулу в резонатор. Если указанная мера невозможна или окажется безрезультатной, следует увеличить связь измерительного резонатора с генератором СВЧ осторожным вращением винта связи против часовой стрелки через отверстие в правой боковой панели до возрастания тока детектора в 1,2 ... 1,8 раза при запущенном генераторе СВЧ и вынужтой ампуле с образцом.

Регулировка связи считается законченной, если подстройка генератора СВЧ по минимуму тока при погруженном образце не вызывает срыва колебаний СВЧ, а ток детектора после повторной подстройки частоты генератора СВЧ на минимум показаний прибора составляет 10–30 % шкалы. После этого запуск генератора СВЧ при погружении одного и того же образца или включении сети при погруженном образце происходит самостоятельно либо при нажатии кнопки запуска «Р». При смене образца и (или) материала ампулы рекомендуется проверить необходимость подстройки генератора СВЧ; в некоторых случаях бывает необходимой дополнительная регулировка связи.

Далее необходимо осуществить поиск сигнала ЭПР. Для этого ус-

тановить регулятор величины развертки поля « $\Delta H$ » в среднее положение. Ручки « $H_m$ » и « $xU$ » установить в крайние правые положения, переключатель « $t$ » – в положение «0,03», тумблеры режима – в положение «инд.» и «пуск», переключатель « $t$ » – в положение «100». Убедиться в наличии на экране осциллографа горизонтальной развёртки и шумового сигнала. Ручками грубой и точной установки индукции магнитного поля « $H_0$ » и « $H_x \times 0,01$ » произвести поиск сигнала ЭПР. Вывести сигнал на середину экрана осциллографа. При загорании светодиода « $U$ » необходимо уменьшить усиление ручкой « $xU$ » до его погасания.

Затем следует оптимизировать сигнал ЭПР на экране по минимальным искажениям выбором скорости развёртки (ручка « $t$ »), выбором уровня модуляции (ручка « $H_m$ »). Уточнить горизонтальный и вертикальный масштабы сигнала ЭПР ручками « $\Delta H$ » и « $xU$ ». Осуществить совмещение сигналов прямой и обратной развёрток регулятором совмещения. В случае недостаточной амплитуды сигнала ЭПР следует подобрать положение ампулы с образцом по высоте и ориентацию её относительно оси цангового зажима. Для снижения шумов следует подобрать положение переключателя « $t$ ».

После поиска и оптимизации сигнала ЭПР можно произвести его запись на самописец (регистрацию). Для этого тумблеры режима нужно перевести в положение «рег.», «стоп». Органами управления самописца и при необходимости вращением оси подстроечного резистора «-0-», расположенного на задней панели, вывести перо самописца на середины X- и Y-осей. Затем, выключив тумблер режима в положении «пуск», произвести запись сигнала с началом прямого и обратного хода развёртки; холостой пробег пера можно ускорять нажатием кнопки «Уск.». При необходимости оптимизацию регистрируемого сигнала произвести выбором скорости развёртки (ручка « $t$ »), постоянной времени (переключатель « $t$ »).

При работе спектрометра на предельной чувствительности поиск и наблюдение сигнала ЭПР на экране осциллографа становится невозможным, и эти операции необходимо выполнять только на самописце. После окончания работы необходимо удалить из спектрометра ампулу с образцом, закрыть шахту и выключить спектрометр.

## **Задания**

- 1 Изучить описание спектрометра и порядок работы с ним.
- 2 Снять спектр ЭПР образца вещества, выданного преподавателем, и определить g-фактор.

## **Тема 2**

# **Исследование топографии поверхности твердых тел методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ)**

2.1 История создания СЗМ

2.2 Сканирующий туннельный микроскоп

2.3 Атомно-силовой микроскоп

2.4 Латеральный режим работы атомно-силового микроскопа

### **2.1 История создания СЗМ**

В 1981 году Герхард Бинниг и Хайнрих Рёерер из лаборатории IBM в Цюрихе представили миру сканирующий туннельный микроскоп (СТМ). С его помощью были получены поразившие всех изображения поверхности кремния в реальном масштабе.

Развивая идеи, заложенные в СТМ, в 1986 г. Г. Бинниг, К. Куэйт и К. Гербер создают атомно-силовой микроскоп (АСМ), благодаря которому были преодолены присущие СТМ ограничения. В свою очередь АСМ стал родоначальником широкого семейства сканирующих зондовых устройств и использующих их технологий. В том же 1986 г. Г. Бинниг и Х. Рёерер были удостоены Нобелевской премии в области физики за открытие принципа туннельной, атомно-силовой и световой сканирующей микроскопии. Сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ) – таково общее название такого типа устройств – сегодня широко используются в различных отраслях науки и техники, начиная с фундаментальной науки о поверхности и заканчивая традиционным анализом шероховатости поверхности. Не менее эффективно применение СЗМ-технологий для построения трехмерных изображений – от атомов до микронных образований на поверхности биологических объектов. Сканирующий зондовый микроскоп – это инструмент с множеством возможностей. С его помощью можно строить реальные трехмерные изображения с широким динамическим диапазоном, охватывающим традиционные «сферы деятельности» оптических и электронных микроскопов. Он также может использоваться в качестве профилометра с высоким разрешением. Сканирующий зондовый микроскоп может измерять такие физические свойства веществ, как, например, проводи-

мость поверхности, распределение статических зарядов, магнитных полей и модуля упругости, свойства смазочных пленок и др.

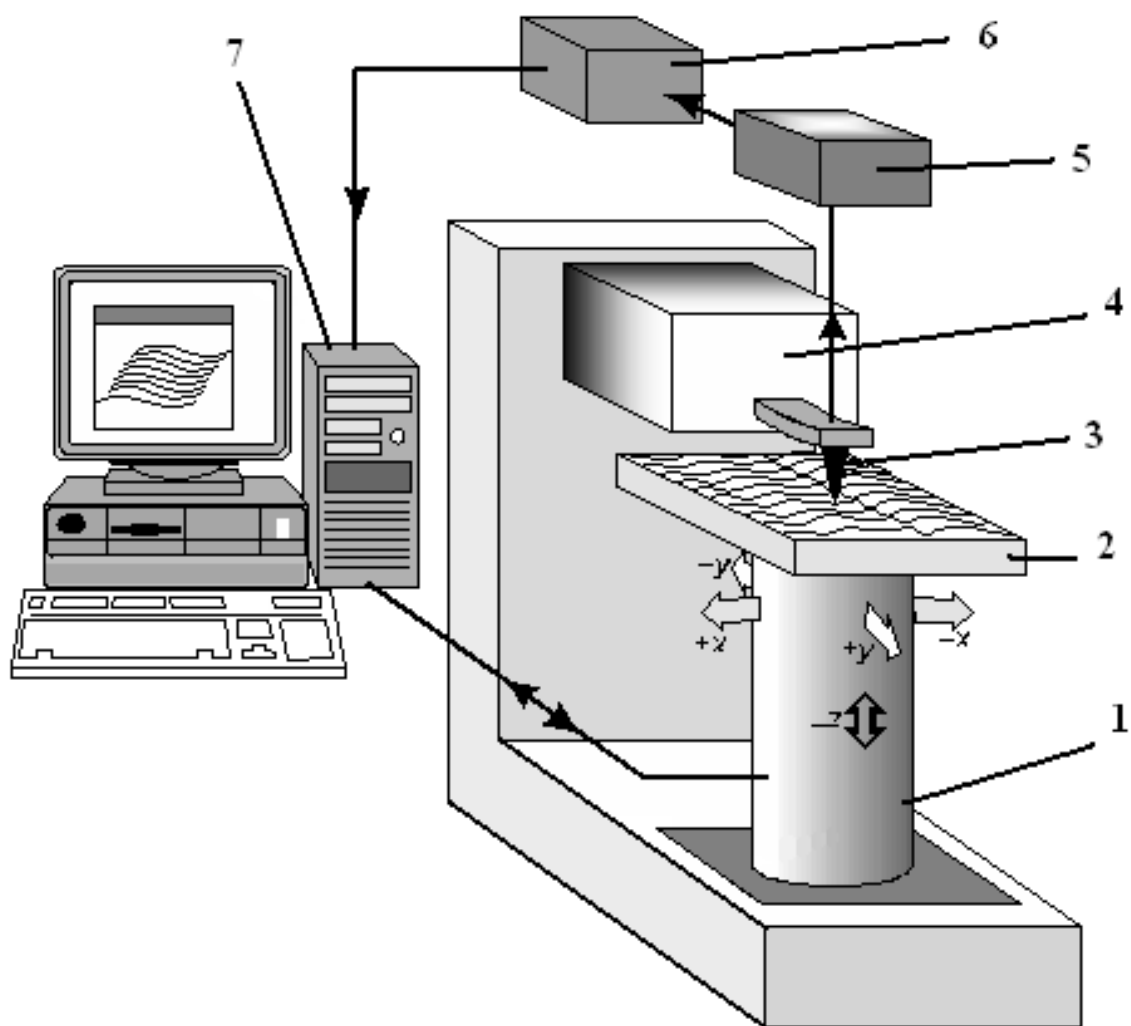
Изображения, получаемые с помощью СЗМ, относятся к разряду создаваемых микроскопическими методами образов, которые достаточно легко интерпретировать. В случае электронного или оптического микроскопа принцип получения изображения базируется на сложных электромагнитных дифракционных эффектах. Поэтому иногда могут возникнуть затруднения при определении, является ли некоторый элемент микрорельефа поверхности выступом или впадиной. Напротив, СЗМ регистрирует истинно трехмерные параметры. На СЗМ-изображении выступ однозначно предстает выступом, а впадина ясно видна как впадина. На получаемых при помощи оптических или электронных микроскопов изображениях, например, плоского образца, состоящего из чередующихся отражающих и поглощающих участков, могут возникать искусственные изменения контрастности. Атомно-силовой микроскоп, в свою очередь, практически не реагирует на изменения оптических или электронных свойств и дает информацию об истинной топографии поверхности.

Все СЗМ содержат компоненты, схематично представленные на рисунке 2.1. В состав СЗМ-комплекса обычно входит компьютер, который управляет работой электромеханической части микроскопа, принимает и записывает регистрируемые зондом данные, производит на их основе построение СЗМ-изображения и, кроме того, позволяет обрабатывать полученное изображение, без чего подчас бывает трудно или вообще невозможно проанализировать наблюдаемую картину.

## **2.2 Сканирующий туннельный микроскоп**

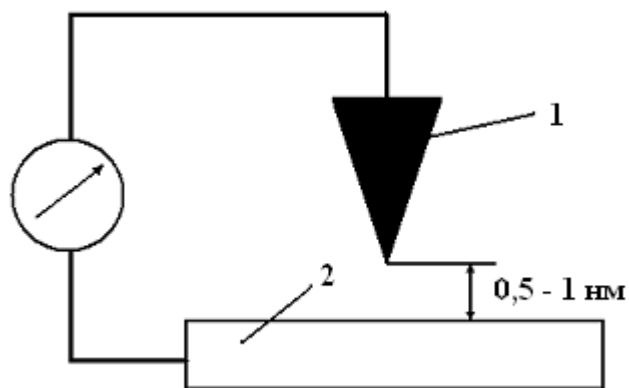
Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) исторически является предшественником всех сканирующих зондовых микроскопов. СТМ был первым устройством, давшим реальные изображения поверхностей с атомным разрешением.

В качестве зонда в СТМ используется острая проводящая игла. Между острием иглы и образцом прикладывается рабочее напряжение, и при подводе острия к образцу примерно до 0,5–1,0 нм электроны с образца начинают «туннелировать» через зазор к острию, или наоборот, в зависимости от полярности рабочего напряжения (рисунки 2.2, 2.3). На основании данных о токе туннелирования в СТМ проводится визуализация топографии.



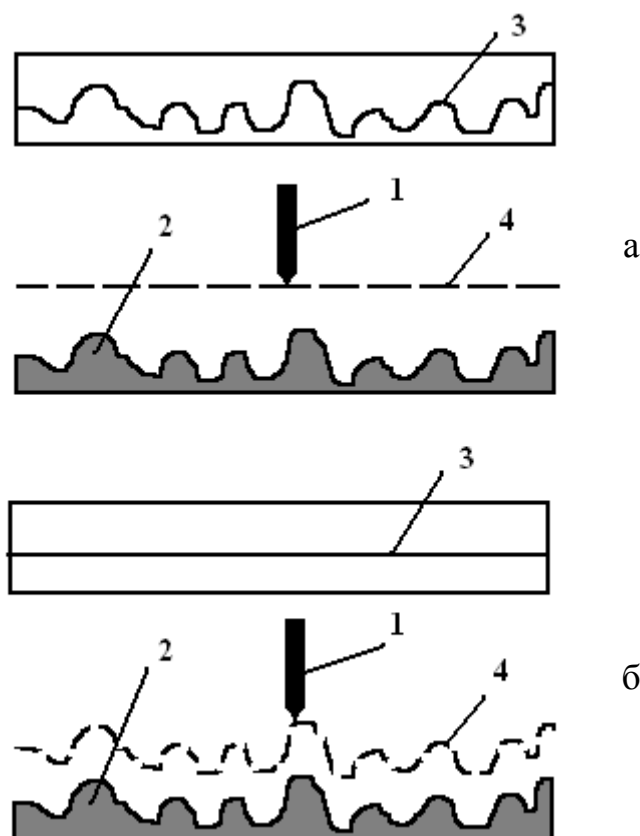
- 1 – пьезоэлектрическое сканирующее устройство;
- 2 – образец;
- 3 – сканирующая игла (зонд);
- 4 – система грубого подвода и позиционирования зонда;
- 5 – датчик взаимодействия зонда с поверхностью;
- 6 – система обратной связи для контроля за вертикальным движением сканирующего устройства;
- 7 – компьютерная система управления движением сканирующего устройства, сбора, визуализации и анализа данных

Рисунок 2.1 – Общая схема сканирующего зондового микроскопа



1 – зонд; 2 – образец

Рисунок 2.2 – Схема работы сканирующего туннельного микроскопа



1 – сканирующая игла (зонд); 2 – образец;  
3 – ток туннелирования; 4 – путь острия иглы

Рисунок 2.3 – Схема работы СТМ:  
а – в режиме постоянной высоты, б – в режиме постоянного тока



Чтобы происходило туннелирование, как образец, так и острие должны быть проводниками или полупроводниками. Изображений непроводящих материалов СТМ дать не может.

Остановившись на физических принципах, положенных в основу работы СТМ, отметим, что процесс туннелирования электронов происходит при перекрытии волновых функций атомов острия сканирующей иглы и поверхности. Туннельный ток между двумя металлическими телами описывается уравнением  $I = Ae^{-C\sqrt{\varphi z}}$  (в этой формуле  $A$  и  $C$  – константы). При типичной высоте потенциального барьера  $\varphi = 4$  эВ туннельный ток снижается на порядок, если зазор  $z$  уменьшается на 0,1 нм. Эти свойства и являются причиной того, что острие туннельного микроскопа обычно должно находиться так близко к образцу – на расстоянии 0,5–1 нм. Экспоненциальная зависимость туннельного тока от расстояния придает СТМ очень высокую чувствительность: считается, что с помощью туннелирования можно измерять объекты порядка 0,001 нм.

Основное приложение СТМ – это измерения топографии поверхностей. Именно благодаря своей чрезвычайно высокой чувствительности СТМ способен формировать изображения поверхностей с суб-ангстремной точностью.

Существуют два варианта конструкции СТМ в зависимости от режима сканирования образцов (рисунок 2.3). Режим постоянной высоты более быстрый, так как системе не приходится передвигать сканирующее устройство вверх и вниз, но при этом можно получить полезную информацию только с относительно гладких поверхностей. В режиме постоянного тока можно с высокой точностью измерять нерегулярные поверхности, но измерения занимают больше времени.

Сканирующая туннельная спектроскопия (СТС) является наряду с измерениями топографии другой важной областью приложения СТМ. В первом приближении образ, составленный из значений тока туннелирования, отражает топографию поверхности образца. Если же говорить более точно, туннельный ток соответствует электронной плотности состояний поверхности. В действительности СТМ регистрирует количество заполненных или незаполненных электронных состояний вблизи поверхности Ферми в диапазоне значений энергии, определяемом прикладываемым рабочим напряжением.

Чувствительность СТМ к местной электронной структуре может вызвать затруднения, если необходимо картографировать топографию (т. е. получить изображение топографии). В то же время, чувствительность СТМ к электронной структуре может быть огромным

преимуществом. Более традиционные спектроскопические методы, такие как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия или инверсная фотоэмиссионная спектроскопия, детектируют и усредняют данные, исходящие с относительно большой площади размерами от нескольких микрон до нескольких миллиметров в поперечнике. СТМ, наоборот, может получать спектры с площадей, сравнимых по размерам с отдельными атомами.

Электронная структура атома зависит от его разновидности (является ли он, к примеру, атомом кремния или атомом углерода), а также от его местного химического окружения (сколько вокруг него атомов, какого они типа и как симметрично распределены). Исследование зависимости сигнала СТМ от местной электронной структуры поверхности известно как сканирующая туннельная спектроскопия.

СТС охватывает ряд методов: получение «топографических» (в режиме постоянного тока) изображений с использованием различных рабочих напряжений и сравнение их; получение «токовых изображений» (в режиме постоянной высоты) при различных зазорах; варьирование рабочего напряжения при позиционировании острия над интересующим элементом топографии с одновременной регистрацией тока туннелирования.

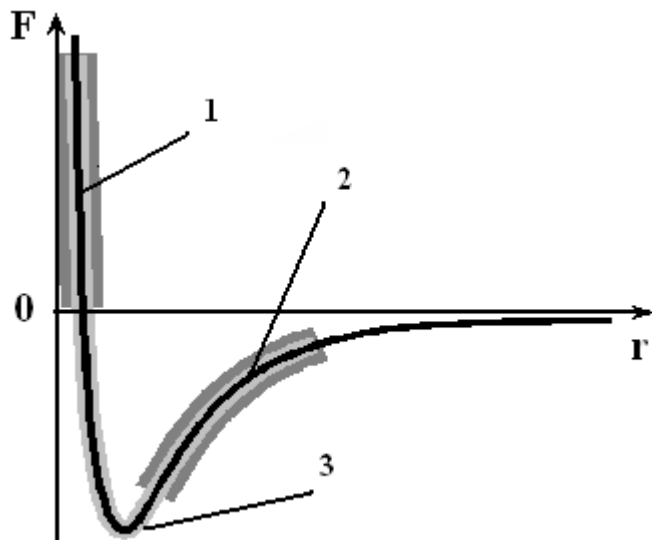
### **2.3 Атомно-силовой микроскоп**

АСМ появились как развитие СТМ-технологии, однако заложенные в них совершенно иные принципы позволяют исследовать поверхности любых материалов – проводящих, полупроводников, а также изоляторов, т. е. непроводящих электрический ток. АСМ зондируют поверхность образца острой иглой длиной 1–2 мкм и диаметром обычно не более 10 нм. Игла устанавливается на свободном конце измерительной консоли.

Основной принцип работы АСМ заключается в воздействии сил со стороны поверхности образца на острие сканирующей иглы. Сила, которая чаще всего ассоциируется с АСМ, – это межатомная сила, называемая также Ван-дер-Ваальсовой.

На рисунке 2.4 схематически представлена кривая зависимости межатомной силы от расстояния между острием иглы и образцом. Правая часть кривой характеризует ситуацию, когда атомы острия и поверхности разделены большим расстоянием. По мере постепенного сближения они будут сначала слабо, а затем все сильнее притяги-

ваться друг к другу. Сила притяжения будет возрастать до тех пор, пока атомы не сблизятся настолько, что их электронные облака начнут отталкиваться электростатически. При дальнейшем уменьшении межатомного расстояния электростатическое отталкивание экспоненциально ослабляет силу притяжения. Эти силы уравниваются при расстоянии между атомами порядка двух ангстрем, что приблизительно составляет длину химической связи. Когда суммарная межатомная сила становится положительной (отталкивающей), то это означает, что атомы вступили в непосредственное взаимодействие.



1 – контактный режим; 2 – бесконтактный режим; 3 – режим «обстукивания»

Рисунок 2.4 – Зависимость силы межатомного взаимодействия от расстояния между острием и образцом

В отношении контакта между острием сканирующей иглы и поверхностью исследуемого образца работа атомно-силового микроскопа обычно проходит в одном из режимов, соответствующим обозначенным на рисунке 2.4 участкам кривой межатомного взаимодействия.

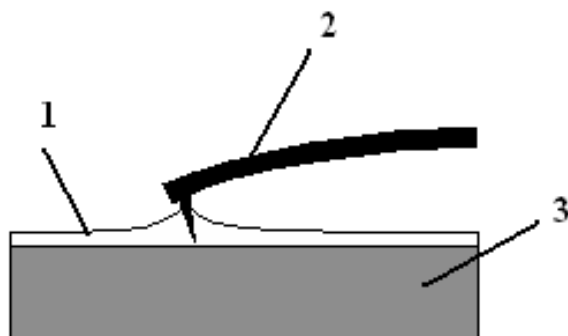
При контактном режиме, известном иначе как режим отталкивания, острие сканирующей иглы АСМ приходит в мягкий «физический контакт» с образцом. Измерительная консоль, на свободном конце которой расположена игла, обычно характеризуется низкой константой упругости, величина которой должна быть меньше, чем эффективная константа упругости, удерживающая атомы образца вместе.

Наклон кривой на графике межатомных сил в области отталкивания, или контакта, очень крутой (рисунок 2.4). Вследствие этого

отталкивающая сила уравнивает практически любую силу, которая пытается сблизить атомы друг с другом. Для АСМ это означает, что если измерительная консоль прижимает острие иглы к поверхности, то консоль скорее изогнется, чем ей удастся приблизить острие к атомам образца. Даже если изготовить очень жесткую консоль, чтобы приложить огромную силу к образцу, межатомное расстояние между острием и атомами образца уменьшится ненамного. Вероятнее всего деформируется поверхность образца.

Для контактного режима работы АСМ отталкивающая межатомная сила должна быть уравновешена другими двумя силами – капиллярной и консольной.

Капиллярная сила – это воздействие на острие сканирующей иглы со стороны тонкого слоя влаги, обычно присутствующего на поверхностях, находящихся в обычной среде. Капиллярная сила возникает, когда адсорбированная на поверхности влага приподнимается вокруг острия (рисунок 2.5).



1 – слой влаги; 2 – сканирующая игла (зонд); 3 – образец

Рисунок 2.5 – Схема возникновения капиллярной силы

Оказываемое на острие сильное притягивающее воздействие (около  $10^{-8}$  Н) удерживает его в контакте с поверхностью. Величина капиллярной силы зависит от расстояния между острием и образцом.

Ввиду того, что острие находится в контакте с образцом, капиллярная сила должна быть постоянной, поскольку расстояние между острием и образцом фактически не изменяется. Другое условие, позволяющее считать капиллярную силу постоянной, это предположение о достаточной однородности слоя влаги.

Воздействие со стороны самой измерительной консоли подобно усилию в сжатой пружине. Величина и знак (отталкивающая или притягивающая) «консольной» силы зависит от отклонения консоли

и ее константы упругости. Сила, прилагаемая измерительной консолью в контактом режиме работы АСМ, в отличие от капиллярной является переменной.

Общее усилие, прикладываемое со стороны острия сканирующей иглы к образцу, это сумма капиллярной и консольной сил. Величина суммарной силы варьируется от  $10^{-8}$  Н (когда измерительная консоль отводится от образца почти с таким же усилием, как вода притягивает острие к его поверхности) до более типичного рабочего диапазона в пределах  $10^{-7} \dots 10^{-6}$  Н.

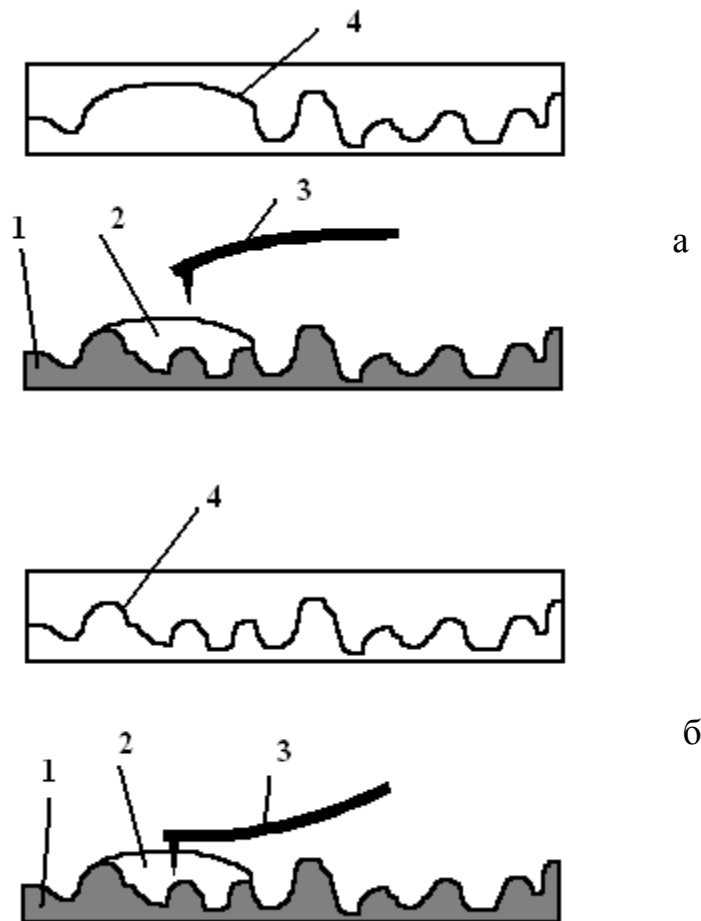
В бесконтактном режиме, также известном как режим притяжения, АСМ отслеживает притягивающие Ван-дер-Ваальсовы силы между острием сканирующей иглы и образцом. Зазор между острием и образцом обычно составляет 5–10 нм. На таком расстоянии электронные орбитали атомов острия сканирующей иглы начинают синхронизироваться с электронными орбиталями атомов образца. В результате возникает слабое притяжение, потому что в любой момент времени атомы острия и образца поляризованы в одном и том же направлении. В свободном пространстве эти атомы будут сближаться до тех пор, пока сильное электростатическое отталкивание, описанное выше, не станет преобладающим. Чаще всего бесконтактные АСМ конструируются для работы в динамическом режиме.

Из рисунка 2.4 видно, что в области бесконтактной работы АСМ наклон кривой Ван-дер-Ваальсовых сил более пологий, чем в контактной. Такой пологий наклон означает меньшие отклонения измерительной консоли при реакции на изменения величины зазора между острием и образцом. Кроме того, здесь необходимо использовать более жесткую консоль, так как в противном случае острие сканирующей иглы зафиксировано (прилипнет) на поверхности образца, как только приблизится к ней на достаточно малое расстояние, когда начинают работать силы притяжения. Однако следует учитывать, что жесткая консоль в ответ на малые силы отклоняется меньше, чем мягкая, и поэтому для бесконтактного АСМ должна быть использована более чувствительная схема детектирования.

В бесконтактном режиме работы АСМ суммарная сила между острием и образцом небольшая – обычно  $\sim 10^{-12}$  Н. Эта малая сила является преимуществом при исследовании мягких и упругих образцов. Еще одно преимущество заключается в том, что такие образцы, как, например, кремниевые подложки не загрязняются при контакте с острием.

При исследовании жестких образцов изображения, полученные в контактом и бесконтактном режимах, могут выглядеть одинаково.

Однако если на поверхности жесткого образца лежат, к примеру, несколько монослоев конденсированной влаги, то эти изображения могут значительно различаться. АСМ, работающий в контакте, будет проникать через слой жидкости, отображая нижележащую поверхность, тогда как бесконтактный АСМ будет давать изображение поверхности слоя влаги (рисунок 2.6).



1 – образец; 2 – капля; 3 – сканирующая игла (зонд); 4 – АСМ-профиль

Рисунок 2.6 – АСМ-профили при наличии на поверхности влаги:  
а – в бесконтактном режиме, б – в контактном режиме

В отношении возбуждения вынужденных колебаний измерительной консоли АСМ различают два режима – статический и динамический. Если в измерительной консоли АСМ модулируют колебания, то такой режим называют динамическим, в противном случае – статическим.

В статическом режиме силы взаимодействия между острием иглы и поверхностью образца вызывают отклонение измерительной консоли, изгибая ее до достижения статического равновесия. В процессе

сканирования образца (при движении острия над неподвижным образцом или образца под неподвижным острием) АСМ детектирует отклонения консоли, формируя набор данных о топографии одним из двух способов. В первом, называемом режимом постоянной высоты (его другое название – режим переменного отклонения), данные об изменениях положения консоли в пространстве могут быть непосредственно использованы для формирования образа топографии. Под постоянной высотой здесь подразумевается неизменность расстояния между зондирующим узлом и образцом.

В другом методе, который называют режимом постоянной силы, отклонение измерительной консоли используется в качестве входного параметра для системы обратной связи, которая поддерживает величину этого отклонения постоянной. В данном случае сканирующее устройство передвигается вверх и вниз по оси  $z$  в соответствии с текущими условиями микрорельефа поверхности образца, и на основании данных об этих перемещениях формируется изображение топографии. Режим постоянной силы обычно наиболее предпочтителен в большинстве приложений: хотя скорость сканирования здесь ограничена скоростью реакции системы обратной связи, но общее воздействие, оказываемое на образец острием сканирующей иглы, хорошо контролируется.

В динамическом режиме система АСМ модулирует механические колебания измерительной консоли на частоте, близкой к резонансной (типичные значения находятся в пределах от 30 до 300 кГц), с амплитудой в несколько нанометров. Величина самой резонансной частоты зависит от прикладываемой внешней силы, и поэтому в процессе приближения острия сканирующей иглы к поверхности образца она изменяется, поскольку при этом изменяется и величина Ван-дер-Ваальсовой силы (рисунок 2.4). Отталкивающая сила стабилизирует упругую реакцию консоли и увеличивает резонансную частоту, тогда как при воздействии притягивающей силы наблюдается обратная картина.

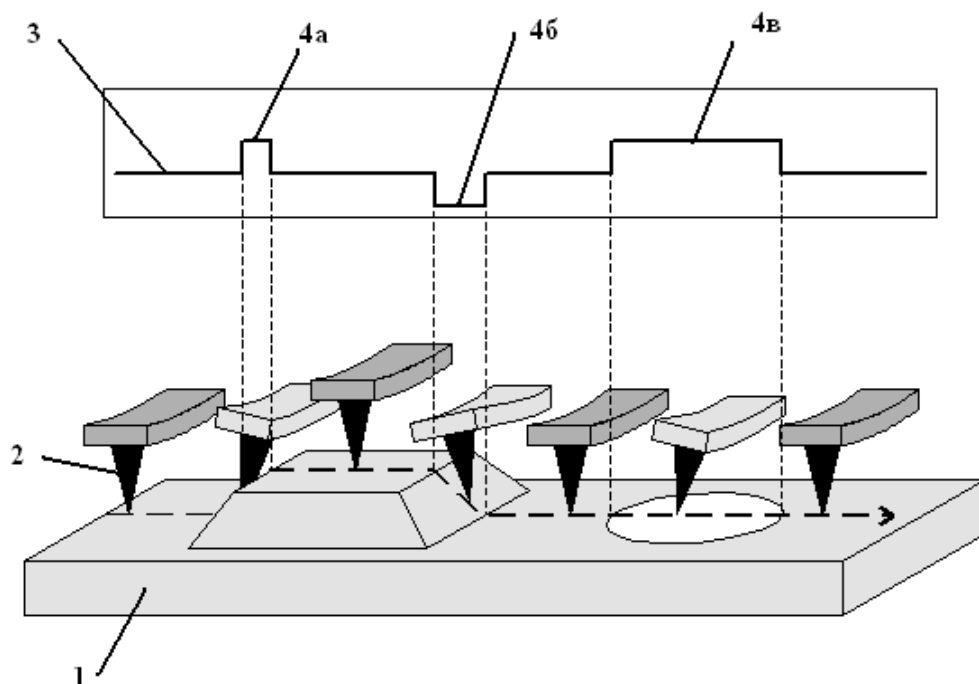
В процессе сканирования образца в динамическом режиме система обратной связи АСМ передвигает сканирующее устройство вверх и вниз, сохраняя либо амплитуду, либо резонансную частоту измерительной консоли постоянной, что позволяет поддерживать постоянным среднее расстояние между острием и образцом. Как и при работе в статическом режиме постоянной силы, данные о передвижениях сканирующего устройства используются для визуализации топографии. Чувствительность схемы детектирования в динамическом режиме обеспечивает субангстремное вертикальное разрешение на изображениях.

## 2.4 Латеральный режим работы атомно-силового микроскопа

Латерально-силовой микроскоп (ЛСМ) – это контактный АСМ, отображающий латеральные (т. е. боковые) отклонения измерительной консоли (закручивание), которые возникают в ней в плоскости, параллельной поверхности образца.

С помощью ЛСМ возможна визуализация изменений поверхностного трения, являющихся результатом неомогенности материала поверхности, а также для получения контрастных изображений любых поверхностей. С созданием ЛСМ связано возникновение такой области исследований, как нанотрибология: эта технология предоставляет исключительную возможность исследовать процессы трения и изнашивания на молекулярном уровне при взаимодействии как отдельных выступов микрорельефа, так и отдельных атомов или молекул.

Как показано на рисунке 2.7, латеральные отклонения консоли обычно возникают по двум причинам: изменение наклона поверхности и изменение ее фрикционных параметров (коэффициента трения).



1 – образец; 2 – сканирующая игла (зонд); 3 – ЛСМ-профиль; 4 – участки, на которых возникают латеральные отклонения консоли: 4а – подъем поверхности, 4б – спуск поверхности, 4в – участок с коэффициентом трения, отличающимся от основного

Рисунок 2.7 – Элементы ЛСМ-профиля, отражающие прохождение сканирующей иглой участков с измененным наклоном поверхности и отличающимся коэффициентом трения



В первом случае консоль может закручиваться, когда ей попадает постепенный наклон. Во втором случае сканирующая игла, пересекая некоторый участок, может испытать большее трение, вызывая большее закручивание измерительной консоли.

### Вопросы для самоконтроля

- 1 Назовите основные компоненты СЗМ и их назначение?
- 2 Что такое режимы постоянной высоты и постоянной силы?
- 3 Поясните назначение латерального режима работы АСМ.

### Лабораторная работа

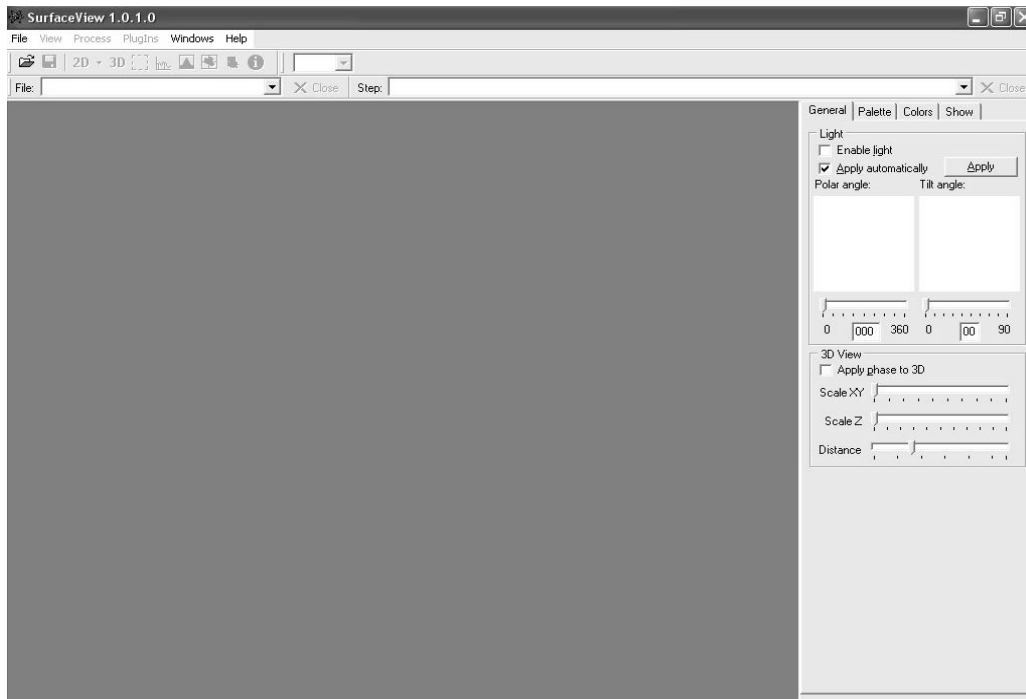
**Цель работы:** изучение принципов работы сканирующих зондовых микроскопов и методики исследования топографии поверхности твердых тел методом атомно-силовой микроскопии.

**Материалы и оборудование:** изображения поверхности образцов твердых тел, полученных на АСМ «НАНОТОП-1», программа обработки и визуализации данных **SurfaceView**.

### Ход работы

Запустить файл **SurfaceView.exe**. После запуска на экран монитора будет выведено главное окно программы (рисунок 2.8). Главное окно содержит меню, панель инструментов с кнопками быстрого вызова, дублирующие часто используемые функции меню, окно настроек. Далее следует открыть файл с данными, полученными на атомно-силовом микроскопе «НАНОТОП-1». До этой процедуры остальные пункты для работы с изображением будут недоступны. Затем нужно выбрать необходимые для работы данные (рисунок 2.9).

Если при открытии файла был выбран файл с растровым изображением (**bitmap**), то будет показано окно импорта данных из bmp-файлов (рисунок 2.10), на котором будет предложено выбрать значимую область изображения. Значимая часть изображения выбирается мышкой и выделяется красным цветом. После этого необходимо ввести коэффициенты пропорциональности по осям X, Y и Z в нанометрах. Импорт данных из графических файлов позволяет использовать для анализа и обработки данные, полученные на любом микроскопе, позволяющем сохранять результат в графический файл.



Главное окно программы **SurfaceView**

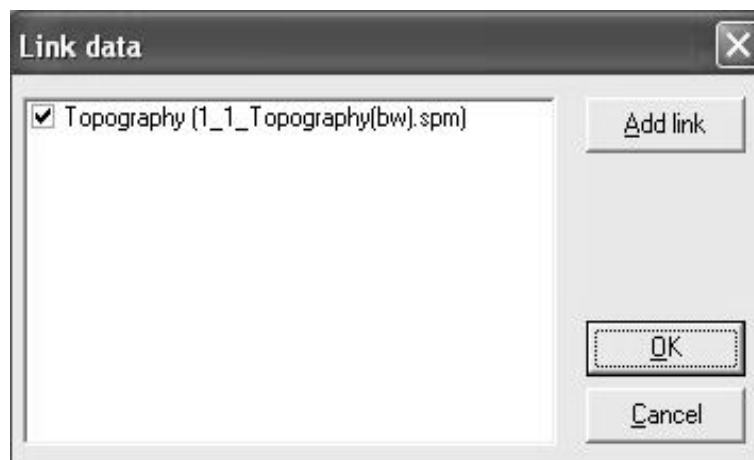


Рисунок 2.9 – Окно загрузки данных

В программе предусмотрена возможность расчета коэффициентов пропорциональности по известному расстоянию по X и Y (рисунок 2.11). Для этого необходимо нажать кнопку **Calibrate** и выбрать мышкой на изображении расстояние. Выбранное расстояние выделяется желтой линией и соответствует расстоянию, введенному в окошке **Distance (nm)** (на рисунке 2.11 – 19000 нм). Чтобы вернуться к выбору значимой области изображения, необходимо нажать кнопку **Calibrate**.

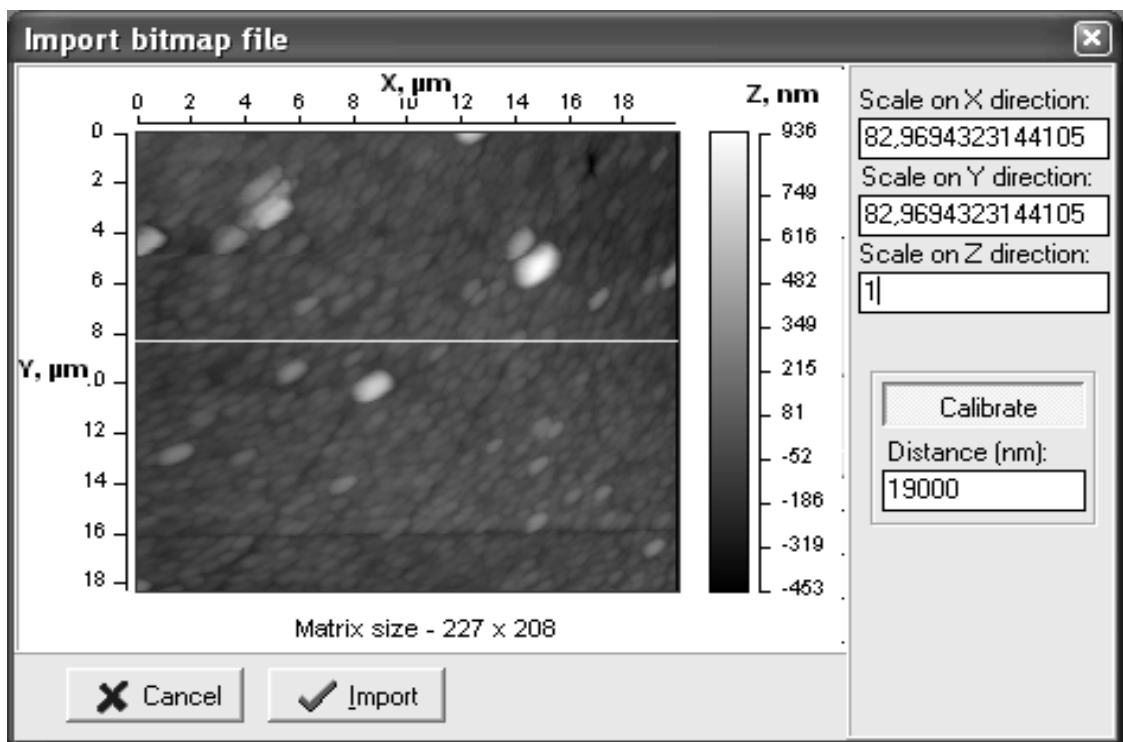


Рисунок 2.10 – Окно импорта данных из графического файла

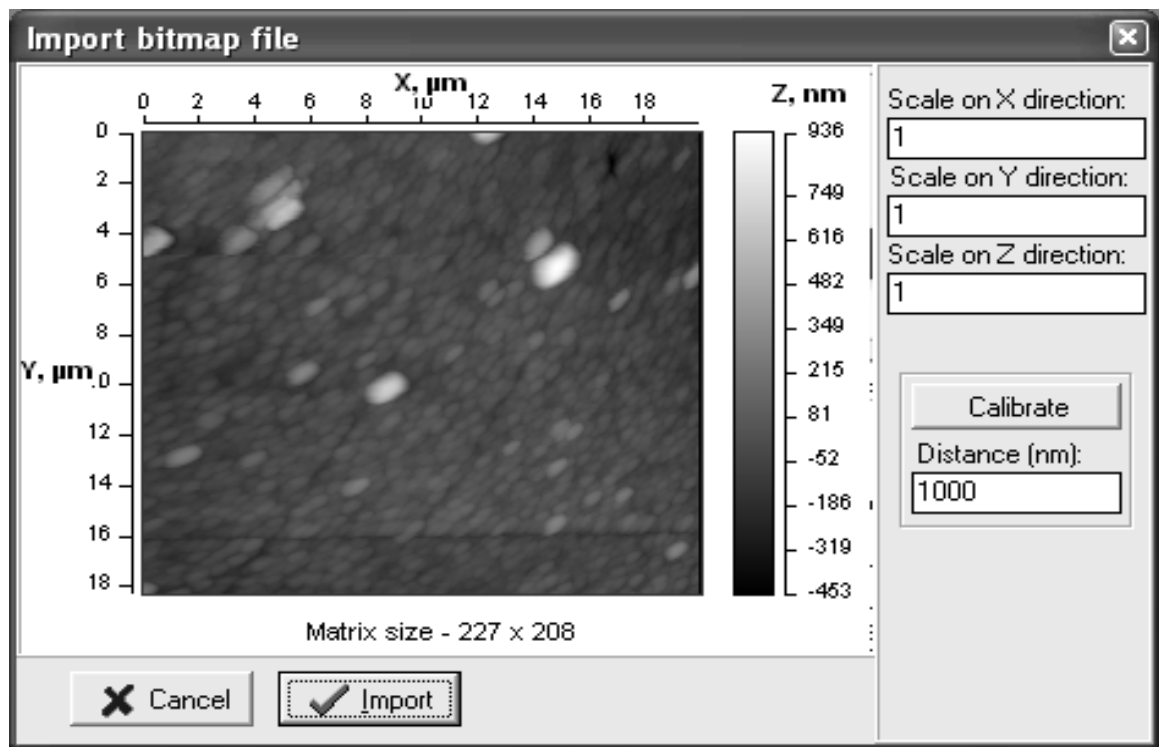


Рисунок 2.11 – Получение коэффициентов по известному расстоянию

Размеры поверхности по X и Y указаны в микрометрах. Внизу изображения указан размер матрицы. Находящаяся справа от основного изображения цветовая шкала соответствует распределению цветов при отображении точек поверхности по высоте (от минимальной до максимальной).

После загрузки файла на экране появится окно, содержащее двумерное изображение топографии отсканированной поверхности (рисунок 2.12). Размеры поверхности по X и Y указаны в микрометрах. Внизу изображения указан размер матрицы. Находящаяся справа от основного изображения цветовая шкала соответствует распределению цветов при отображении точек поверхности по высоте (от минимальной высоты до максимальной).

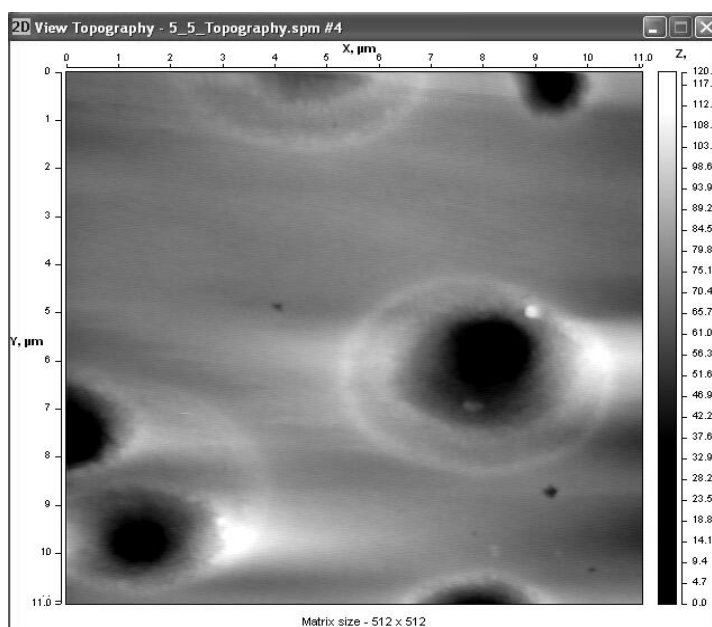


Рисунок 2.12 – Двумерное изображение топографии поверхности

Затем следует запустить пункт меню **Profile**. Данный пункт позволяет построить профиль поверхности в необходимом сечении. При этом на экране появляется окно просмотра двумерной поверхности с линией на изображении (сечением) (рисунок 2.13) и окно **ViewProfile** (рисунок 2.14) с отображением текущего профиля.

При необходимости можно изменить расположение этой линии тремя способами, при этом изменения сразу же отобразятся в окне профиля:

– можно «захватить» конец линии сечения (на концах линии находятся кружочки) мышью, нажав левую кнопку, затем, удерживая

ее, переместить крестик в нужную точку поверхности;

– если нажать левую кнопку мыши не на крестике, а в любой другой точке поверхности, и, удерживая ее, переместить мышь, то вы увидите, что прежняя линия сечения исчезла, а вместо нее появилась новая, которая начинается в точке нажатия левой кнопки и заканчивается в точке ее отжатия;

– для более точного задания координат линии сечения имеется возможность ручного ввода координат двух точек (на дополнительной панели в верхнем правом углу окна профиля), между которыми она будет проведена.

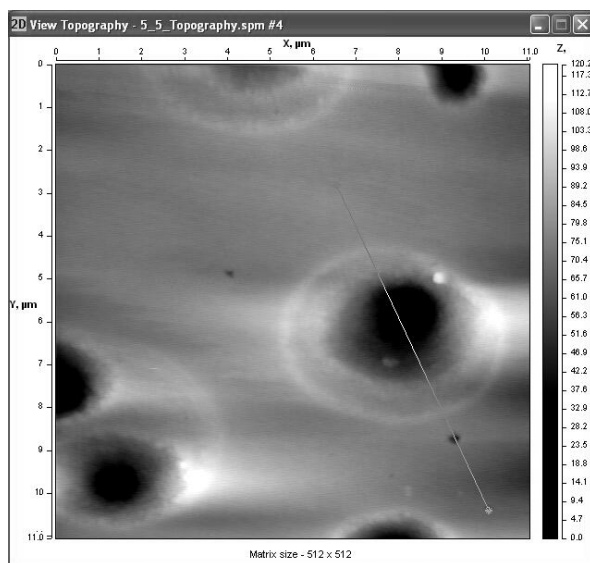


Рисунок 2.13 – Изображение двумерной поверхности с сечением профиля

После выбора сечения следует свернуть маленькое окошко в правом верхнем углу окна профиля.

Далее нажатием на кнопку **Info** выводите на экран основные характеристики профиля: количество точек, по которым был построен профиль, максимальная высота, длина сечения и физическая длина поверхности, среднее значение, средняя высота отклонения, средне-квадратичное отклонение, асимметрия, эксцесс. Затем нужно сохранить данные профиля в текстовый файл. Для этого необходимо выбрать пункт меню **Сохранить** или соответствующую кнопку. При этом в файл будут сохранены данные профиля в текстовой форме, а также максимальная высота, длина сечения и физическая длина поверхности, среднее значение, средняя высота отклонения, сред-

неквадратичное отклонение, асимметрия, эксцесс.

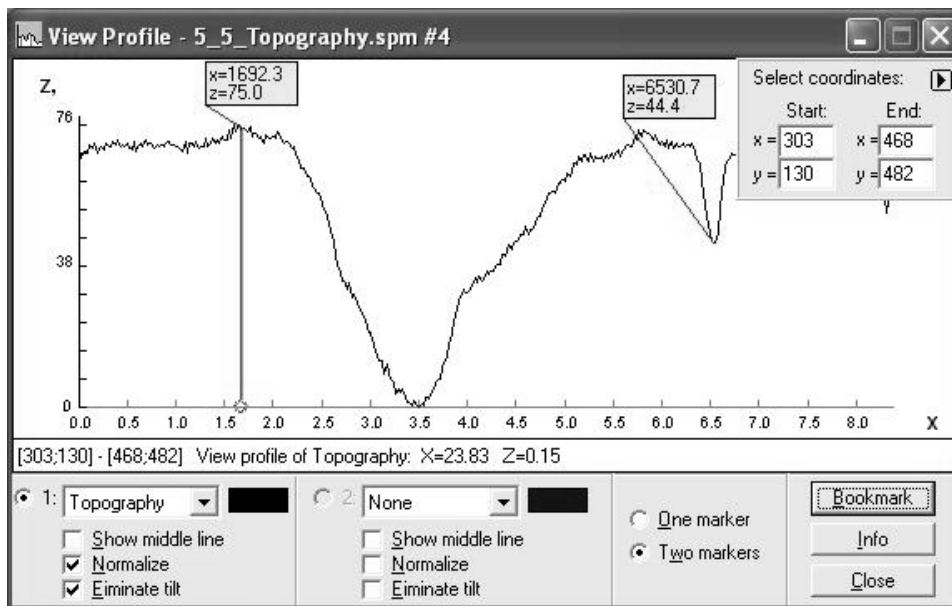


Рисунок 2.14 – Окно **ViewProfile**

Затем воспользуйтесь пунктом меню **Height distribution** для изучения распределения высот исследуемой поверхности (рисунок 2.15). Данное окно имеет две диаграммы. Первая диаграмма, расположенная слева, показывает распределение высот в процентах от общего числа высот. Вторая диаграмма, которая располагается справа, показывает распределение суммы высот ниже текущей.

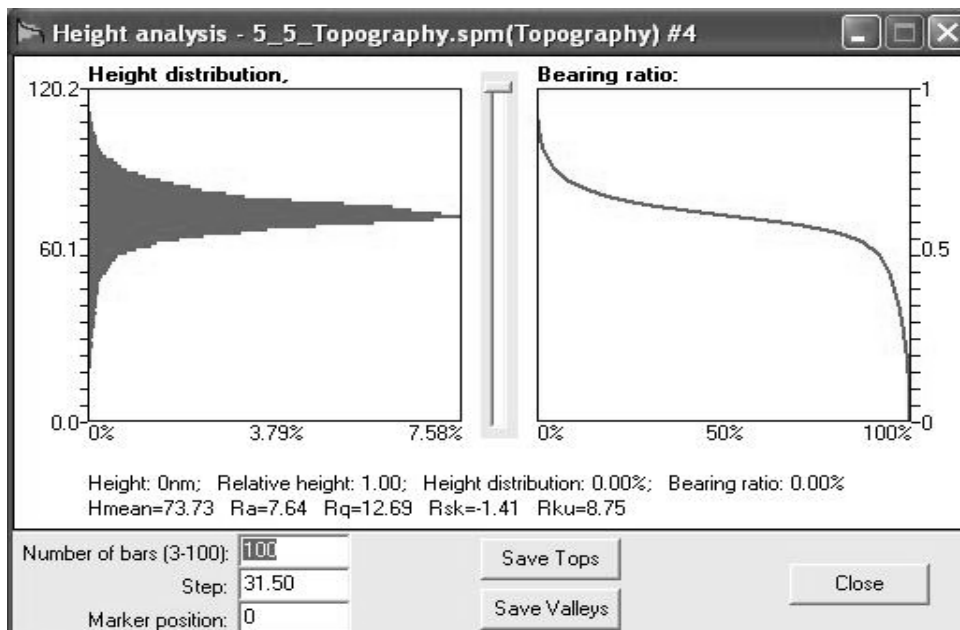


Рисунок 2.15 – Окно **Height distribution**

Под диаграммами расположена статусная строка, которая показывает текущее положение маркера в абсолютных и относительных единицах, а также данные в виде диаграмм. Ниже указаны среднее значение ( $H_{\text{mean}}$ ), средняя высота отклонения ( $R_a$ ), среднеквадратичное отклонение ( $R_q$ ), асимметрия ( $R_{sk}$ ), эксцесс ( $R_{ku}$ ).

Далее необходимо сохранить данные диаграмм в текстовый файл. Для этого необходимо выбрать пункт меню **Сохранить** или соответствующую кнопку. При этом в файл будут сохранены данные диаграмм в текстовой форме, а также среднее значение ( $H_{\text{mean}}$ ), средняя высота отклонения ( $R_a$ ), среднеквадратичное отклонение ( $R_q$ ), асимметрия ( $R_{sk}$ ), эксцесс ( $R_{ku}$ ).

При удалении всех окон пакета данные записываются на диск во временный файл и выгружаются из памяти. При выборе пакета в выпадающем списке **Step** на панели инструментов данные загружаются из временного файла в память. Для полной выгрузки данных необходимо нажать кнопку **Close**.

## Задания

- 1 Ознакомиться с программой обработки данных **SurfaceView**.
- 2 Построить профиль поверхности в требуемом сечении.
- 3 Создать текстовый файл, содержащий характеристики профиля.

## Тема 3

### Измерение теплопроводности твердых тел

- 3.1 Температурное поле
- 3.2 Понятие о коэффициенте теплопроводности
- 3.3 Механизмы теплопроводности твердых тел
- 3.4 Методы измерения теплопроводности

Быстрое развитие науки и техники требует точных сведений о теплофизических характеристиках веществ. Без них в настоящее время нельзя выполнить практически ни одной серьезной конструкторской или технологической разработки. Среди большого числа теплофизических характеристик одной из важнейших, особенно для твердых тел, является теплопроводность, характеризующая процесс переноса теплоты и тем самым структуру температурного поля в материале.

#### 3.1 Температурное поле

Всякое физическое явление, в том числе и процесс теплопередачи, происходит в пространстве и времени. Поэтому исследование теплопроводности сводится к изучению пространственно-временного изменения основной физической величины – температуры, характерной для данного явления, т. е. к нахождению зависимости

$$T = f(x, y, z, t),$$

где  $x, y, z$  – пространственные координаты в декартовой системе,  $t$  – время.

Совокупность мгновенных значений температуры во всех точках изучаемого пространства называется температурным полем. Так как температура есть величина скалярная, то и температурное поле является скалярным полем.

Различают стационарное и нестационарное температурные поля. Нестационарным температурным полем называется такое поле, температура которого изменяется не только в пространстве, но и с течением времени (неустановившееся состояние).

Стационарным температурным полем называется такое поле, тем-



пература которого в любой его точке не изменяется во времени, т. е. является функцией только координат (установившееся состояние).

Если точки поля, имеющие одинаковую температуру, соединить, то получится изотермическая поверхность. Пересечение изотермической поверхности плоскостью дает на этой плоскости семейство изотерм (линии, соответствующие одинаковой температуре).

Вдоль изотермы температура не изменяется. В любом другом направлении температура изменяется. Наибольший перепад температуры на единицу длины происходит в направлении нормали к изотермической поверхности.

Возрастание температуры в направлении нормали к изотермической поверхности характеризуется градиентом температуры. Градиент температуры есть вектор, направленный по нормали к изотермической поверхности в сторону возрастания температуры.

### 3.2 Понятие о коэффициенте теплопроводности

Необходимым условием распространения тепла является наличие температурного градиента. Опыт показывает, что передача тепла по механизму теплопроводности происходит по нормали к изотермической поверхности от мест с большей температурой к местам с меньшей температурой.

Количество тепла, проходящее в единицу времени и отнесенное к единице площади изотермической поверхности, называется плотностью теплового потока. Соответствующий вектор  $\mathbf{q}$  называется вектором теплового потока, направление которого противоположно температурному градиенту (оба вектора направлены по нормали к изотермической поверхности, но в противоположные стороны).

Согласно закону Фурье плотность теплового потока  $\mathbf{q}$  пропорциональна градиенту температуры  $\nabla T$  и связана с ним через коэффициент пропорциональности  $\lambda$ :

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T.$$

Знак минус указывает на противоположную направленность векторов теплового потока и градиента температур. Коэффициент пропорциональности  $\lambda$  называется коэффициентом теплопроводности и равен количеству тепла, протекающего в единицу времени через единицу поверхности при перепаде температуры на единицу длины нормали, равном одному градусу. Отсюда следует, что коэффициент теп-

лопроводности в СИ имеет размерность  $Bm/(m \cdot K)$ .

Из рассмотрения трехмерного температурного поля можно получить зависимость между температурой  $T$ , временем  $t$  и координатами  $x, y, z$  в виде дифференциального уравнения теплопроводности

$$c(T)\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \lambda(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[ \lambda(T) \frac{\partial T}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[ \lambda(T) \frac{\partial T}{\partial z} \right] + Q,$$

где  $c(T)$  – зависимость удельной теплоемкости от температуры;

$\lambda(T)$  – зависимость коэффициента теплопроводности от температуры;

$Q$  – удельное количество теплоты, выделяемое источниками нагрева;

$\rho$  – плотность материала.

В общем случае дифференциальное уравнение теплопроводности является нелинейным. Аналитическое решение этого уравнения весьма затруднительно. Лишь для некоторых частных случаев можно получить аналитические решения. Для реальных условий нагрева материалов решение выполняется в численном виде.

Важно отметить, что при получении всех решений фигурирует значение коэффициента теплопроводности, и поэтому точное его значение необходимо знать для выполнения точных расчетов. Коэффициент теплопроводности всех известных веществ является функцией большого числа параметров: температуры, структуры или состояния вещества, внешних воздействий (например, таких как интенсивность излучения, напряженность магнитного поля, для пористых материалов – влажность и др.). Поэтому точное определение коэффициента теплопроводности расчетным путем установить очень сложно, и в подавляющем большинстве случаев эти значения определяются экспериментально.

Нужно отметить при этом, что и экспериментальное определение коэффициентов теплопроводности является достаточно сложной процедурой. Это приводит к тому, что теплопроводность одного и того же вещества необходимо определять много раз различными методами с целью получения более точных значений.

### 3.3 Механизмы теплопроводности твердых тел

В основе механизма передачи теплоты за счет теплопроводности лежит представление о переносе энергии частицами газа. В случае металлов передача энергии осуществляется электронами, которые

рассматриваются как электронный газ. В изоляторах процесс передачи теплоты происходит в результате взаимодействия квазичастиц - фононов, подчиняющихся законам фононного газа. В современной теории твердого тела под фононами понимается энергия колеблющейся системы атомов. Более строго можно сказать, что современная теория твердого тела позволяет рассматривать энергию колебательных состояний решетки как набор частиц-фононов различной частоты. В основе механизма, описывающего перенос теплоты в любом газе, лежит кинетическая формула Дебая:

$$\lambda = \frac{1}{3} cvl,$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;  $c$  – удельная теплоемкость;  $v$  – скорость частиц;  $l$  – средняя длина свободного пробега частиц.

Рассмотрим различные механизмы теплопроводности твердых тел. Для этого используем принятую классификацию твердых тел на металлы, диэлектрики и полупроводники и кратко рассмотрим процессы переноса теплоты в каждом из этих веществ.

Передачу теплоты в металлах можно рассматривать на основе представления о наличии в них электронного газа (электронов в зоне проводимости). В соответствии с этим представлением из формулы Дебая следует закон Видемана – Франца:

$$\lambda_e = \frac{\pi^2}{3} \sigma T \left(\frac{k}{e}\right)^2,$$

где  $\sigma$  – удельная электропроводность;  $k$  – постоянная Больцмана;  $e$  – заряд электрона,  $T$  – температура.

Однако тщательный анализ экспериментальных температурных зависимостей различных металлов показал, что существуют отклонения от  $\frac{\pi^2}{3}$ . Поэтому, сохраняя неизменным внешний вид зависимости, используют формулу Видемана – Франца – Лоренца в виде

$$\lambda = L\sigma T,$$

где  $L$  – число Лоренца.

Универсальность этой записи заключается в том, что все неучтенные особенности поведения электрона в твердом теле можно выразить различным значением числа Лоренца, не изменяя вида соотно-

шения. Нетрудно видеть, что, зная значение электропроводности материала и его температуру, можно рассчитать и его теплопроводность. Экспериментальные исследования позволили установить справедливость закона Видемана – Франца – Лоренца для всех металлов. Таким образом, изменяя число Лоренца в зависимости от состояния электронного газа, т. е. от взаимодействия электронов друг с другом, с решеткой или с дефектами, можно подобрать его значение для любого металла так, что формула Видемана – Франца – Лоренца будет удовлетворительно описывать и объяснять механизм теплопроводности. При рассмотрении процессов переноса принято считать, что в диэлектриках перенос теплоты осуществляется фононным газом и, используя формулу Дебая, можно получить выражения для коэффициента теплопроводности в этом случае. Однако здесь не удалось получить пока достаточно простой и точной, как для металлов, зависимости теплопроводности от температуры. Имеются приближенные формулы, описывающие ее изменение для случаев рассеяния фононов на тех или иных типах дефектов или учитывающие процессы межфононного взаимодействия. Все эти зависимости, однако, содержат те коэффициенты или параметры, определение которых практически невозможно или из-за отсутствия экспериментальных данных, или из-за неясности их физической сущности. Поэтому получение формулы для фононной теплопроводности, пригодной для количественной интерпретации или расчетов, является пока нерешенной задачей физики твердого тела.

Принято считать, что в полупроводниках имеет место перенос теплоты и электронами, и фононами, а при высоких температурах возможно еще наличие добавочной теплопроводности, вызванной фотонами, экситонами и пр. Считают, что при этом теплопроводность подчиняется закону аддитивности, т. е.  $\lambda = \lambda_e + \lambda_f + \lambda_{доб}$ , и исходя из этого проводят анализ механизма теплопроводности в полупроводниках и рассчитывают ее значение. При этом точное определение числа Лоренца еще более усложняется из-за большего разнообразия электронных состояний в полупроводниках по сравнению с таковыми в металлах, а трудности в определении фононной теплопроводности по существу остаются теми же, что и в диэлектриках.

Из сказанного можно сделать вывод, заключающийся в том, что наиболее точным способом определения теплопроводности твердых тел является ее непосредственное экспериментальное измерение.

### 3.4 Методы измерения теплопроводности

В основе большинства методов измерения теплопроводности лежит определение количества теплоты, прошедшей через измеряемый образец. Однако в распоряжении исследователей не имеется надежных приборов типа калориметра, точно определяющих это количество теплоты. Указанная проблема является наиболее трудной при создании методов определения теплопроводности. Это приводит к погрешностям полученных результатов, значительно превосходящим погрешности определения теплоемкости.

Методы определения теплопроводности делятся на стационарные и нестационарные.

Наиболее простым стационарным методом определения теплопроводности следует считать сравнительный метод. Он заключается в том, что количество теплоты, прошедшей через образец, определяется из известных параметров эталонного образца, находящегося в идеальном контакте с ним. Метод достаточно хорошо разработан для различных материалов в довольно широком интервале температур: от нескольких градусов до 1000 К.

Принципиальная схема установки для измерения теплопроводности сравнительным методом приведена на рисунке 3.1.

Измеряемый образец 4 располагается между двумя эталонами 3 и 5 из окиси алюминия, кварца, нержавеющей стали или других материалов, в зависимости от предполагаемого значения теплопроводности исследуемого материала.

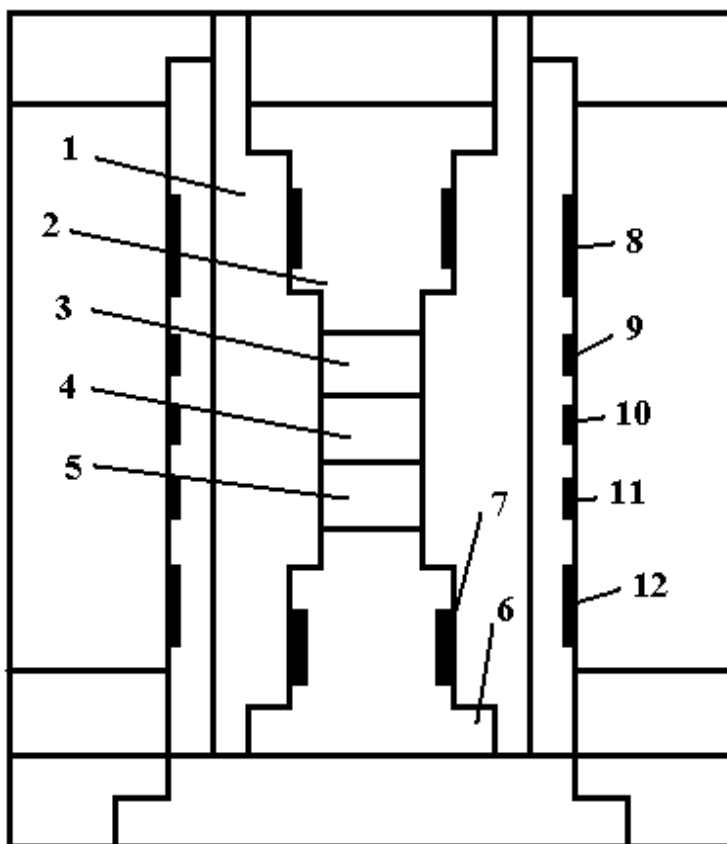
Когда внешнее давление приложено к стержню 2, все три образца прижимаются к основанию 6, на котором намотан электронагреватель 7, служащий источником теплоты для создания необходимого перепада температур на образцах. Стержень 2 является приемником теплоты. Благодаря использованию такой схемы в течение опыта поддерживается постоянный градиент температуры через образцы.

Основная (фоновая) печь, предназначенная для создания достаточно равномерного температурного поля, выполняется многосекционной (8–12 секций). Секции 9, 10 и 11 располагаются против эталонных и измеряемого образцов для поддержания в них идентичных температур.

Чтобы исключить тепловые потери от образцов конвекцией и излучением выровнять среднюю температуру установки, все устройство засыпается порошком 1 из теплоизоляционного материала.

В эталонные и измеряемый образцы вводятся термпары на одина-

ковым и строго фиксированном расстоянии друг от друга. Основное требование заключается в одинаковых размерах и формах эталонного и измеряемого образцов.



1 – порошок из теплоизоляционного материала; 2 – прижимной стержень;  
 3 – эталонный образец; 4 – измеряемый образец; 5 – эталонный образец;  
 6 – основание; 7 – электронагреватель; 8–12 – секции фоновой печи

Рисунок 3.1 – Схема установки для измерения теплопроводности сравнительным методом

Искомая теплопроводность измеряемого образца определяется из формулы:

$$\lambda_{об} = \lambda_{эм} \Delta T_{эм} / \Delta T_{об}.$$

Таким образом, измерение теплопроводности сравнительным стационарным методом заключается в определении разности температур на эталонах. В расчетной формуле она берется средней из измеренных на двух эталонах и материале.

Нестационарные методы определения теплопроводности, как пра-

вило, позволяют непосредственно измерить теплопроводность, а искомая величина вычисляется с учетом известных теплоемкости и плотности. Одной из разновидностей нестационарного метода, позволяющего непосредственно определить теплопроводность и широко применяемого для этой цели при комнатных и низких температурах в различных модификациях, является метод А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе.

Его принцип состоит в следующем. Исследуемый образец помещается между двумя медными блоками, имеющими к началу опыта одинаковую температуру. Затем нижний блок погружается в охлаждающую смесь или жидкий воздух. В исследуемом образце установлены две термопары, включенные в схему таким образом, что производится измерение разности температур между блоками  $T_1 - T_2$  и температуры верхнего блока  $T_2$ .

В этом случае теплопроводность может быть найдена из выражения:

$$\lambda = \frac{c L (T_2 - T_0)}{t S (T_1 - T_2)},$$

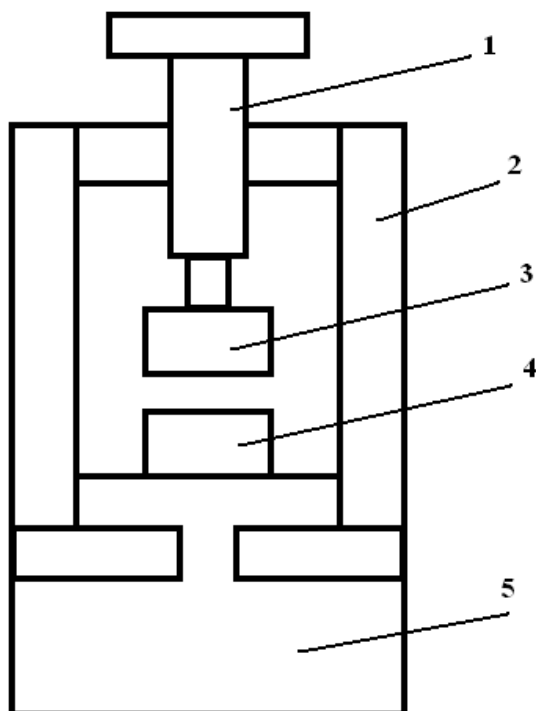
где  $c$  – удельная теплоемкость верхнего блока;  $S$  и  $L$  – площадь поперечного сечения и длина образца;  $t$  – время между двумя последовательными измерениями температур.

На основе этого метода работает установка, схема которой показана на рисунке 3.2. Она состоит из двух медных блоков 3 и 5, помещенных в сосуд из пластмассы. Нижний блок 5 представляет собой медный параллелепипед. К нему прикреплены четыре пластины 2 из пластмассы, или медный цилиндр, температура которого во время опыта поддерживается равной температуре  $T_1$ .

Верхний медный блок 3 с помощью винта 1 и изолирующей прокладки прижимается к образцу 4. Один спай термопары прижимается винтом к верхней поверхности блока 5, а другой закрепляется внутри блока 3 на расстоянии 1 мм от его поверхности.

Таким образом, методы измерения теплопроводности разделяются на стационарные и нестационарные. В первом случае измерения производятся после установления равновесия, что важно для достижения высокой степени точности, однако установление равновесия, особенно для плохих проводников тепла, может оказаться очень длительным процессом. При использовании же нестационарных методов, в которых потоки тепла измеряются в зависимости от температуры, существует возможность значительно быстрее и детальнее провести измерения в широком интервале температур. Однако главным недостатком

нестационарных измерений являются трудности достижения высокой степени точности.



1 – прижимной винт; 2 – пластмассовые пластины или медный цилиндр;  
3 – медный блок; 4 – измеряемый образец; 5 – медный блок

Рисунок 3.2 – Схема установки для измерения теплопроводности нестационарным методом

### Вопросы для самоконтроля

- 1 Назовите основные методы измерения теплопроводности.
- 2 Каков механизм теплопроводности у металлов?
- 3 Поясните назначение экрана в установке измерения теплопроводности стационарным абсолютным методом.

### Лабораторная работа

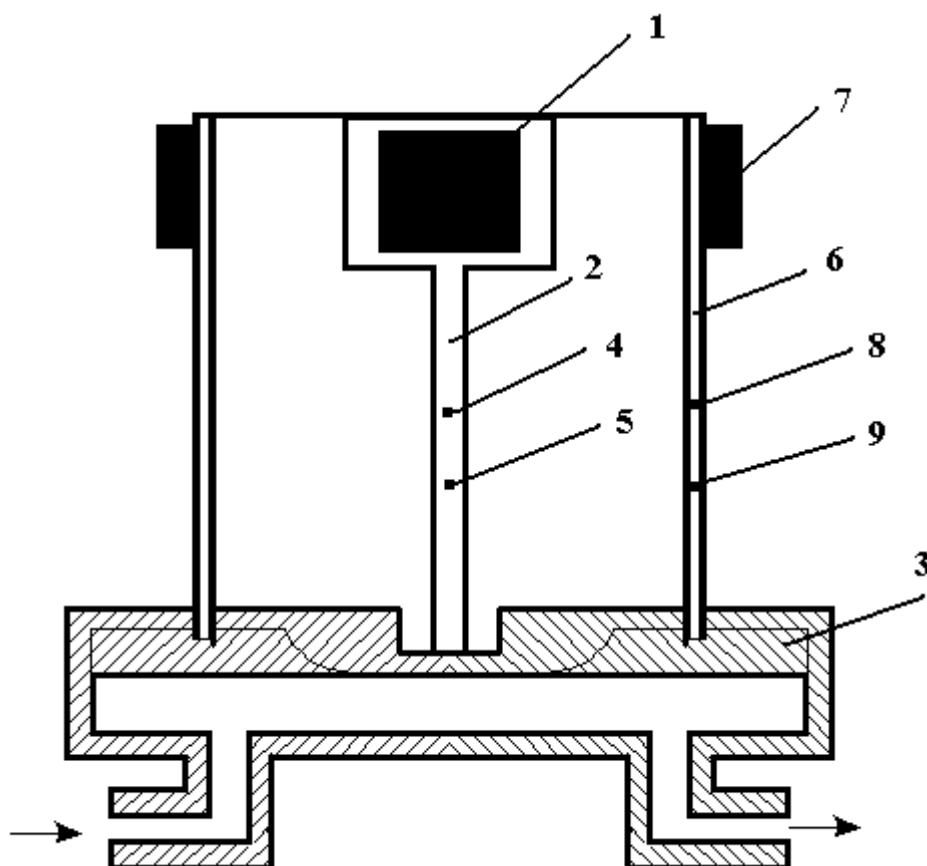
**Цель работы:** ознакомление с сутью абсолютного стационарного метода измерения коэффициентов теплопроводности, получение практических навыков в использовании данного метода.

**Материалы и оборудование:** установка для измерения теплопроводности абсолютным стационарным методом.



## Ход работы

В данной работе используется абсолютный стационарный метод измерения теплопроводности. Этот метод применяется в случаях, когда необходимо с высокой точностью измерить теплопроводность нового или неизвестного материала. Схема установки показана на рисунке 3.3.



1 – электронагреватель; 2 – измеряемый образец; 3 – плита, охлаждаемая проточной водой; 4–5 – термопары; 6 – экран; 7 – электронагреватель; 8–9 – термопары

Рисунок 3.3 – Схема установки для измерения теплопроводности стационарным методом

Тепло испытываемому образцу 2 сообщается электрическим нагревателем 1. Для сокращения потерь тепла от нагревателя он помещается внутрь образца, для чего образец готовится специальной формы с выемкой для нагревателя.

Холодный конец образца ввинчивается в подставку 3, представляющую собой медную плиту, охлаждаемую проточной водой. В точ-

ках 4 и 5 на поверхности образца высверлены отверстия, куда вставляются медь – константановые термопары для измерения разности температур между этими точками.

Если считать, что вся эта энергия электронагревателя полностью проходит через любое сечение  $S$  образца, то после установления стационарного режима разность температур между точками 4 и 5 образца  $\Delta T$  будет определяться только теплопроводностью материала. Тогда удельная теплопроводность рассчитывается по формуле:

$$\lambda = \frac{PL}{S\Delta T},$$

где  $L$  – расстояние между точками 4 и 5;  $P$  – мощность электронагревателя.

Таким образом, для расчета коэффициента теплопроводности измеряется мощность нагревателя 1, температуры в точках 4 и 5, расстояние между этими точками и площадь сечения образца.

Недостатком такого метода является наличие больших потерь с поверхности образца. Для компенсации этих потерь служит экран 6, представляющий собой тонкостенный металлический цилиндр, который плотно вставляется в паз медной плиты для охлаждения нижней поверхности образца.

Верхняя часть цилиндра нагревается электронагревателем 7. Для уменьшения тепловых потерь с поверхности образца на экране создается градиент температур, равный градиенту температур на образце. Для измерения температур экрана к нему в точках 8 и 9 прикреплены медь – константановые термопары. На электронагреватель 7 подается такое напряжение, при котором после установления стационарного режима температуры в точках 4 и 8, а также в точках 5 и 9 становятся одинаковыми. При этом прекращается конвекция воздуха между образцом и экраном.

## **Задания**

1 Изучить абсолютный стационарный метод измерения теплопроводности.

2 Измерить теплопроводность образца, выданного преподавателем.

## Тема 4

# Компьютерное моделирование простых форм кристаллов

- 4.1 Описание структуры кристаллов
- 4.2 Точечная и пространственная симметрия
- 4.3 Основные типы кристаллических решеток. Индексы Миллера
- 4.4 Простые формы кристаллов

### 4.1 Описание структуры кристаллов

При описании правильной внутренней структуры кристаллов обычно пользуются понятием *кристаллической решетки*.

Кристаллическая решетка представляет собой пространственную сетку, в узлах которой располагаются частицы (атомы, ионы или молекулы), образующие кристалл.

В основе кристаллической решетки лежит *элементарная кристаллическая ячейка*, представляющая собой параллелепипед с характерным для данной решетки расположением атомов. Если взять большое число одинаковых кристаллических ячеек и вплотную уложить их в определенном объеме, сохраняя параллельность ребер и граней, то мы будем иметь пример строения идеального монокристалла. Иначе говоря, кристаллическую структуру, обладающую трансляционной симметрией, можно получить путем периодически повторенной в пространстве *элементарной ячейки* (элементарной части) кристалла. Элементарная ячейка должна удовлетворять двум условиям: а) при размножении элементарной ячейки векторами трансляций покрывается все пространство, занимаемое кристаллом; б) элементарная ячейка имеет минимальный объем.

В общем случае элементарная ячейка имеет форму параллелепипеда (рисунок 4.1). С каждым узлом элементарной ячейки связана некоторая группа атомов – базис.

*Трансляция* – это перенос физического или математического объекта в пространстве параллельно самому себе на некоторое расстояние  $\mathbf{R}$  вдоль прямой, называемой осью трансляции. Трансляция полностью характеризуется вектором  $\mathbf{R}$ . Вектор трансляции связывает между собой положения любых узлов решетки:

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c},$$

где  $n_1, n_2, n_3$  – произвольные целые числа. Тогда можно ввести три вектора основных (элементарных) трансляций таких, что при рассмотрении из точки  $r$  атомная решетка будет иметь тот же вид, что и при рассмотрении из точки  $r'$ :

$$r' = r + n_1 a + n_2 b + n_3 c.$$

Совокупность точек  $r'$  при различных значениях чисел  $n_1, n_2, n_3$  определяет *пространственную решетку*, представляющую собой регулярное периодическое расположение точек в трехмерном пространстве.

Векторы элементарных трансляций обычно сопоставляют с оортами кристаллографической системы координат, в общем случае, косоугольной. Если узлы решетки находятся только в углах элементарного параллелепипеда, он называется *примитивным*.

Таким образом, для описания структуры конкретного кристалла необходимо:

- определить кристаллическую решетку;
- выбрать кристаллографическую систему координат;
- найти базис;
- установить набор преобразований симметрии, совмещающих кристаллическую структуру саму с собой.

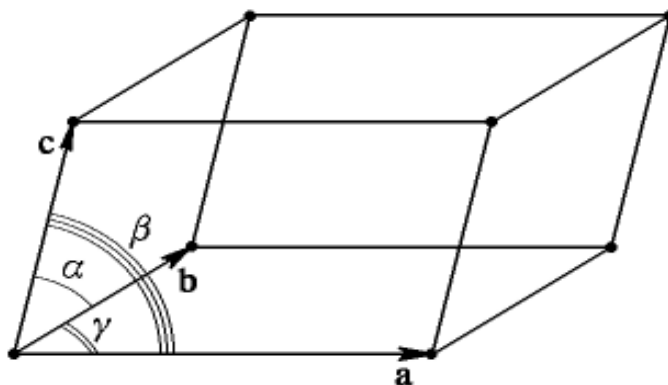


Рисунок 4.1 – Элементарная кристаллическая ячейка

## 4.2 Точечная и пространственная симметрия

В физике твердого тела очень важную роль играет понятие геометрической симметрии. Вообще, *геометрической симметрией кристаллического пространства* (или фигуры) называется свойство про-

странства (фигуры) совмещаться с самим собой после выполнения некоторых симметрических преобразований.

Операции, или преобразования, симметрии – это отражения, вращения, переносы (трансляции), приводящие пространство (фигуру) в совмещение с самим собой.

Совокупность преобразований симметрии, присущих атомной структуре кристаллов, называется *пространственной группой симметрии*.

Бесконечный набор векторов трансляций, при переносе на которые кристалл совмещается сам с собой, образует *трансляционную группу*.

Кристаллические структуры имеют два типа симметричных преобразований: 1) точечная симметрия; 2) пространственная симметрия.

Точечной группой симметрии называется совокупность точечных операций симметрии, совмещающих решетку саму с собой. Общее число независимых точечных групп симметрии кристаллов – 32. Эти группы содержат конечное число элементов.

Совокупность элементов точечной и трансляционной групп симметрии образует пространственную группу симметрии. Общее число независимых пространственных групп симметрии кристаллов – 230.

Точечная симметрия описывает макроскопическую симметрию внешних форм кристалла и симметрию его макроскопических свойств (упругости, диэлектрических свойств и др.). Операции точечной симметрии оставляют неподвижной одну точку пространства. Список всех элементов точечной симметрии включает в себя:

- плоскость симметрии (плоскость зеркальной симметрии);
- центр симметрии (центр инверсии);
- оси симметрии определенного порядка;
- инверсионные оси симметрии.

Исходя из симметрии применяют различные классификации кристаллов. Наиболее общей является деление на категории, которое связано с понятием особенного, или единичного, направления. Единственное не повторяющееся в кристаллическом многограннике направление называют особенным, или единичным. Всего существует три категории кристаллов (таблица 4.1).

Кристаллы делят также на 7 сингоний (сингония в дословном переводе – сходноугольность). В данную сингонию объединяют кристаллы, у которых одинакова симметрия элементарных ячеек и одинакова система координат.

В *высшей* категории одна сингония – *кубическая*. Прямоугольная система координат:  $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{c}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , элементарная ячейка представляет собой куб.

Таблица 4.1– Классификация кристаллов по категориям

Категория	Число особенных направле-	Особенности морфологии
Высшая	Несколько осей симметрии порядка больше 2. Обязательно есть 4 оси 3-го порядка	Внешняя форма изометрична
Средняя	Одно особенное направление (одна ось симметрии порядка: 3, 4, 6)	Характерные формы – призмы, пирамиды и пр.
Низшая	Несколько особенных направлений. Нет осей симметрии порядка выше, чем 2	Ярко выражена анизотропия формы

К *средней* категории относят три сингонии:

1) *тригональная*:  $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{c}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$ . Система координат не прямоугольная, строится на осях различной длины;

2) *тетрагональная*:  $\mathbf{a} = \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Система координат прямоугольная и строится на осях различной длины;

3) *гексагональная*:  $\mathbf{a} = \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . Система координат не прямоугольная, строится на осях различной длины.

К *низшей* категории также относят три сингонии:

1) *ромбическая*. Для нее выполняется:  $\mathbf{a} \neq \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Система координат прямоугольная, строится на осях различной длины;

2) *моноклинная*. Для нее выполняется:  $\mathbf{a} \neq \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ ;

3) *триклинная*. Для нее выполняется:  $\mathbf{a} \neq \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$ ,  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ .

Всего существует 32 точечные группы (класса) симметрии, представляющие собой то или иное сочетание элементов симметрии, и любой кристалл по симметрии должен быть отнесен к одной из них. В таблице 4.2 показаны все известные 32 класса симметрии.

Все возможные кристаллические структуры описываются 230 пространственными группами симметрии. **Пространственная группа** не определяет конкретного расположения атомов в кристаллической решётке, но она даёт один из возможных законов симметрии их взаимного расположения. Пространственная группа симметрии характеризует симметрию кристаллической структуры, так же, как точечная группа симметрии характеризует симметрию внешней формы кристалла и симметрию его макроскопических физических свойств.

Каждой точечной группе симметрии соответствует несколько пространственных групп.

230 пространственных (непрерывных) групп симметрии кристаллического пространства (федоровских групп) были выведены в 1890–1894 гг. одновременно и независимо Е. С. Федоровым и А. Шенфлисом.

Таблица 4.2 – Классы симметрии кристаллов

	Сингония	Международная символика	Символика Браве
1	Кубическая	23	$3L_24L_3$
2		$m\bar{3}$	$3L_24L_33PC$
3		432	$3L_44L_36L_2$
4		$\bar{4}3m$	$3L_44L_36P$
5		$m\bar{3}m$	$3L_44L_36L_29PC$
6	Гексагональная	6	$L_6$
7		$\bar{6}$	$L_6$
8		622	$L_66L_2$
9		6mm	$L_66P$
10		6/m	$L_6PC$
11		6/mmm	$L_66L_27PC$
12		$\bar{6}m2$	$L_63L_23P$
13	Тетрагональная	4	$L_4$
14		$\bar{4}$	$L_4$
15		422	$L_44L_2$
16		4mm	$L_44P$
17		4/m	$L_4PC$
18		4/mmm	$L_44L_25PC$
19		$\bar{4}2m$	$L_42L_22P$
20	Тригональная	3	$L_3$
21		$\bar{3}$	$L_3$
22		32	$L_33L_2$
23		3m	$L_33P$
24		$\bar{3}m$	$L_33L_23PC$
25	Ромбическая	222	$3L_2$
26		mm2	$L_22P$
27		mmm	$3L_23PC$
28	Моноклинная	2	$L_2$
29		m	P
30		2/m	$L_2PC$
31	Триклинная	$\bar{1}$	C
32		1	$L_1$

## Основные типы кристаллических решеток. Индексы Миллера

Для каждой структуры характерен набор элементарных трансляций, который определяет пространственную решетку.

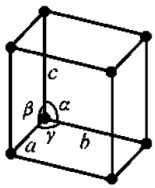
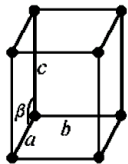
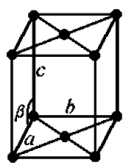
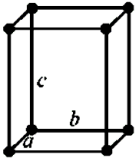
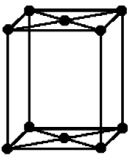
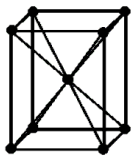
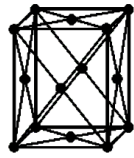
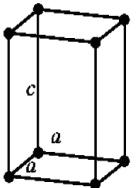
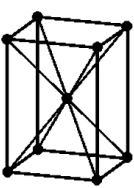
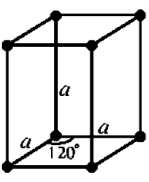
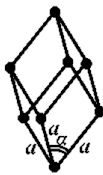
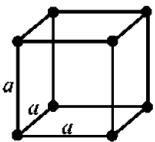
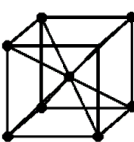
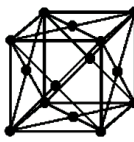
В зависимости от соотношения величин и взаимной ориентации трех основных трансляций получаются решетки, отличающиеся друг от друга по своей симметрии. Симметрия ограничивает число возможных решеток. Все кристаллические структуры описываются 14 трансляционными группами (14 основными типами кристаллических решеток Бравэ). *Решеткой Бравэ* называется бесконечная закономерная система точек в пространстве, образуемая трансляционным повторением одной точки. 14 решеток Бравэ отличаются друг от друга по форме элементарных ячеек и по симметрии и подразделяются на 7 сингоний (таблица 4.3). Решая задачу о симметрическом расположении сферических частиц (материальных точек) в пространстве, французский математик О. Бравэ в 1848 г. доказал, что всего существует 14 основных типов кристаллических решеток и пришел к указанному разделению на сингонии.

Пространственная решетка Бравэ еще не определяет положение атомов, а описывает лишь геометрическое расположение точек в пространстве. Для описания кристаллической структуры необходимо, помимо решетки, задать также и симметрию базиса (атомов, расположенных в каждой точке кристаллической решетки). Базис – это совокупность координат атомов, расстояний между ними и направлений (углов) связей, которая повторяется в окрестности каждой точки решетки одинаковым образом. Тем самым учитывается положение любого атома в кристалле. Для некоторых простых элементарных кристаллов (Ag, Na, ...) базис состоит лишь из одного атома. Другие элементы образуют кристаллические структуры, в которых базис примитивной ячейки содержит несколько атомов (например, 2 атома составляют базис у кремния, 4 – у галлия). В веществах, состоящих из атомов разного сорта, кристаллический базис содержит, по крайней мере, одну молекулу вещества.

Обычно для описания расположения плоскости в пространстве применяются так называемые *индексы Миллера*. Для их нахождения нужно проделать следующие операции. Вначале найдем точки, в которых искомая плоскость пересекает кристаллографические оси и координаты этих точек выразим в единицах постоянной решетки.



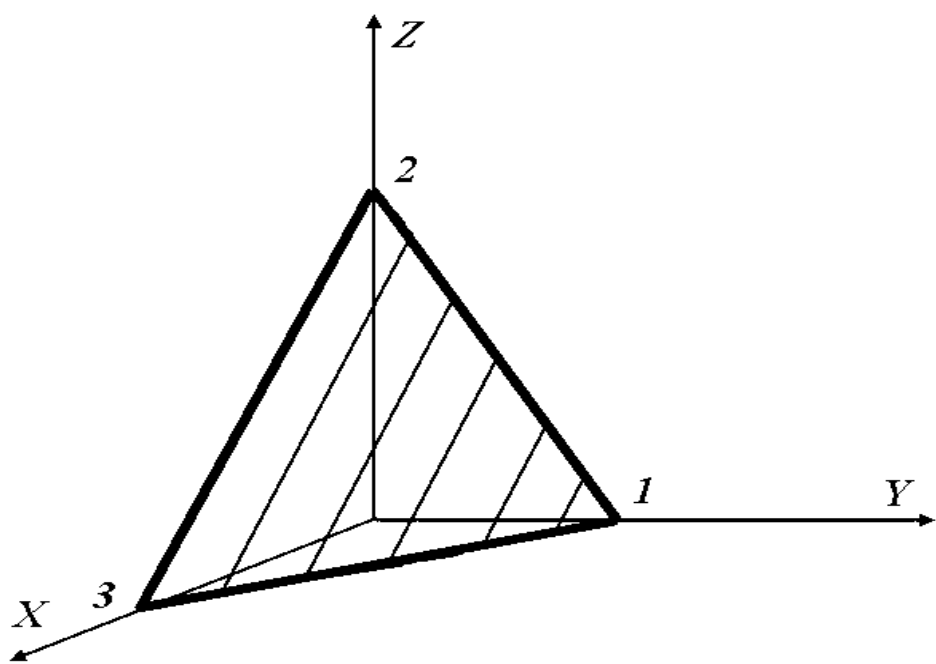
Таблица 4.3 – Четырнадцать пространственных решеток Браве

Сингония	Решетка				
	Примитивная	Базоцентрированная	Объемноцентрированная	Гранецентрированная	Ромбоэдрическая
Триклинная					
Моноклинная					
Ромбическая					
Тетрагональная					
Гексагональная					
Кубическая					

В примере, приведенном на рисунке 4.2, это  $(3, 0, 0)$ ;  $(0, 1, 0)$  и  $(0, 0, 2)$ . Теперь возьмем обратные значения для полученных знача-

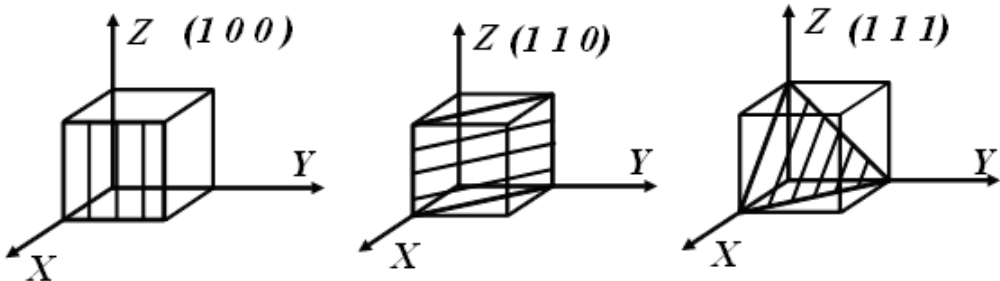
щих чисел, записанных в том порядке, в котором обычно записывают координатные оси  $X, Y, Z$  – это  $1/3, 1, 1/2$ . Далее эти числа приведем к общему знаменателю (в нашем случае это 6), то есть соответственно  $2/6, 6/6, 3/6$ . Числа, полученные в числителе дроби после указанных преобразований, и есть индексы Миллера. Индексы Миллера для плоскостей принято записывать в круглых скобках. Для плоскости, изображенной на рисунке 4.2, индексы Миллера выглядят так:  $(263)$ . Если индекс Миллера принимает отрицательное значение, то его изображают цифрой с верхним подчеркиванием, например  $(\bar{2}31)$ . Когда плоскость параллельна оси координат, то есть пересекает данную координатную ось в бесконечности, то соответствующий индекс Миллера равен нулю. В отличие от плоскостей, направления в кристаллах обозначаются в квадратных скобках  $[h, k, l]$ , причем для кубической решетки направление  $[h, k, l]$  всегда перпендикулярно плоскости  $(h, k, l)$  (рисунк 4.3).

Рисунок 4.2 – Пример расчета индексов Миллера



та

Рисунок 4.3 – Пример



меры индексов Миллера для ряда плоскостей в кубическом кристалле

## 4.4 Простые формы кристаллов

Для многих природных и синтетических кристаллов характерны четкие постоянные формы в виде многогранников с плоскими гранями, прямыми ребрами и острыми вершинами и та или иная степень симметрии. Такие формы – одна из характерных особенностей кристаллов, обусловленная их атомным строением по законам периодической решетки. Кристаллы одного и того же вещества, выращенные в разных условиях или в присутствии примеси, могут иметь существенно различные кристаллические формы. Это можно проследить на примере кристаллов поваренной соли. Они вырастают из раствора, как правило, в виде кубов (рисунок 4.4).

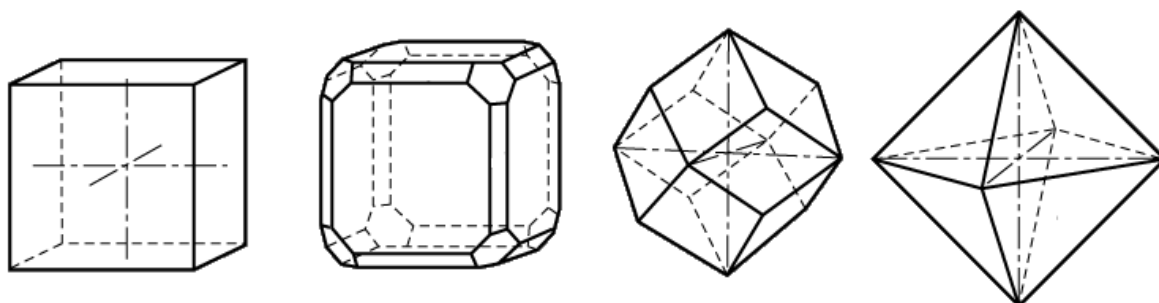


Рисунок 4.4 – Переход огранки кристалла из одной простой формы в другую

Если раствор содержит в качестве примеси немного мочевины, то кристаллы соли имеют уже иную форму – это кубы, у которых вершины срезаны небольшими треугольными гранями. Чем выше содержание мочевины в растворе, тем крупнее эти грани, притупляющие вершины куба, и при достаточном количестве мочевины только они составляют огранение кристалла, который таким образом приобретает форму октаэдра.

Кристаллические многогранники представляют собой простые формы и их комбинации. Пусть кристаллическое пространство инвариантно относительно группы симметрии  $G$ , принадлежащей точечному кристаллографическому классу. Если рассматривать кристалл как многогранник, то характерные размеры системы оказываются намного большими, чем трансляции решетки, и можно считать, что пространство инвариантно относительно данной точечной группы.

Рассмотрим некоторую плоскость в кристаллическом пространстве. Всеми операциями симметрии группы  $G$  она размножится в  $N$  симмет-

рично-эквивалентных плоскостей. Эти плоскости ограничат часть кристаллического пространства в виде многогранника с одинаковыми симметрично-эквивалентными гранями. Такой многогранник называется *простой формой*.

Если в качестве исходных взять  $K$  плоскостей, то, размноженные всеми операциями симметрии группы  $G$ , они образуют многогранник, состоящий из  $K$  множеств симметрично-эквивалентных граней. Такой многогранник образован комбинацией простых форм.

Исходная плоскость может быть расположена произвольным или специальным образом, т. е. параллельно, перпендикулярно или равнонаклонно к элементам симметрии группы  $G$ . В соответствии с этим различают общие и частные простые формы.

Между общими и частными формами данной группы точечной симметрии существует взаимосвязь. Какая-либо форма может быть получена соответствующими преобразованиями из других простых форм.

Рисунок 4.5 иллюстрирует сказанное на примере простых форм кубической гексооктаэдрической группы. Гексооктаэдр – общая 48-гранная форма – может быть преобразован путем изменения ориентации исходной грани по отношению к осям третьего и четвертого порядка в тригон-триоктаэдр, в тетрагон-триоктаэдр и в тетрагексаэдр. Каждая

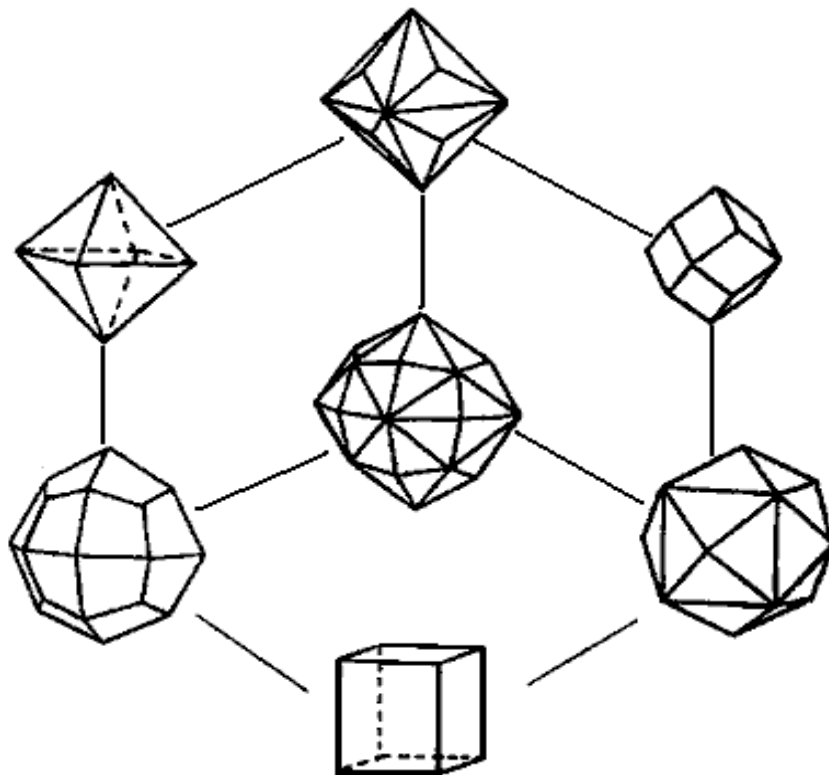
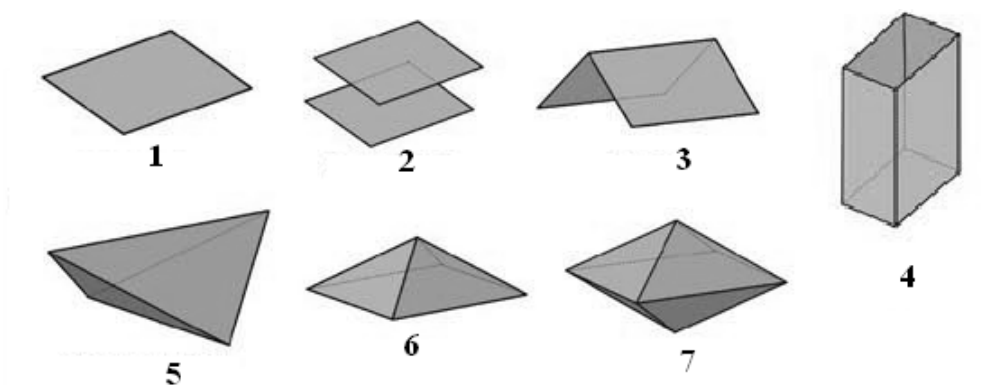


Рисунок 4.5 – Взаимосвязь между простыми формами гексооктаэдрической группы

из этих форм связана с двумя другими частными формами: тригон-триоктаэдр – с октаэдром и ромбододекаэдром, тетрагон-триоктаэдр – с октаэдром и кубом, тетрагексаэдр – с ромбододекаэдром и кубом.

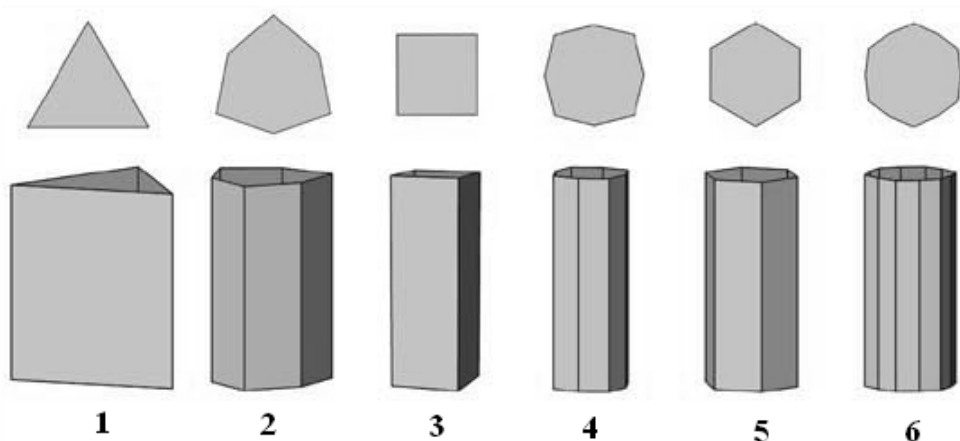
Одни простые формы, так называемые закрытые формы (например, различные бипирамиды, тетраэдры и др.), могут встречаться как самостоятельные многогранники, другие – открытые (моноэдр, пинакоид, призма, диэдр), могут наблюдаться в кристаллах лишь в комбинации с другими формами.

Каждой сингонии и каждой точечной группе соответствует определенное число простых форм и бесконечное число комбинаций. Всего существует 47 простых форм, отвечающих 32 точечным кристаллографическим группам симметрии (см. рисунки 4.6–4.12).



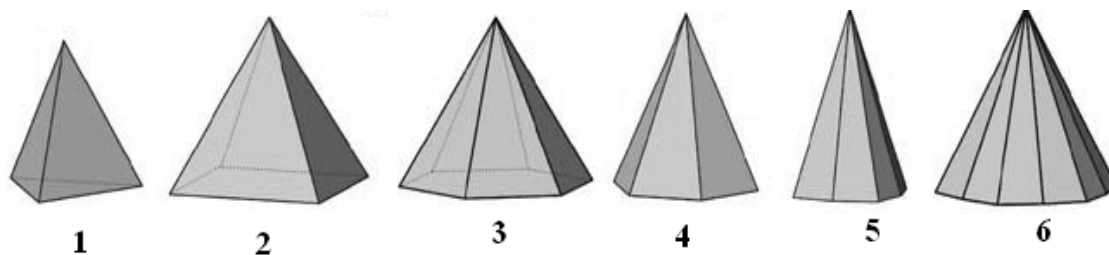
1 – моноэдр; 2 – пинакоид; 3 – диэдр; 4 – ромбическая призма;  
5 – ромбический тетраэдр; 6 – ромбическая пирамида;  
7 – ромбическая бипирамида

Рисунок 4.6 – Простые формы низшей категории



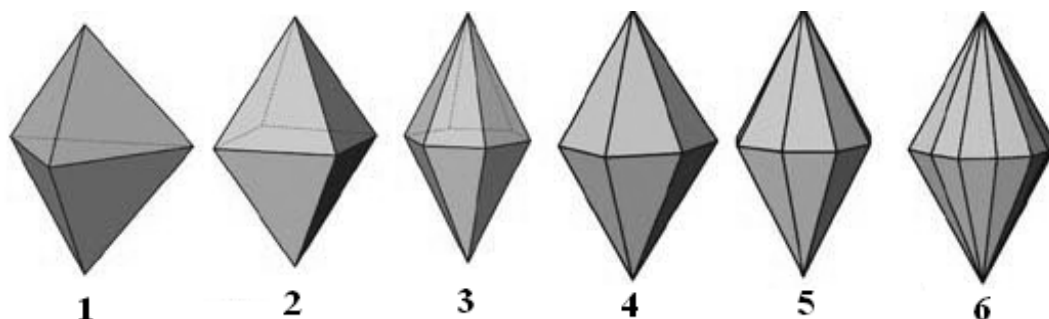
1 – тригональная; 2 – дитригональная; 3 – тетрагональная;  
4 – дитетрагональная; 5 – гексагональная; 6 – дигексагональная

Рисунок 4.7 – Призмы средней категории и их сечения



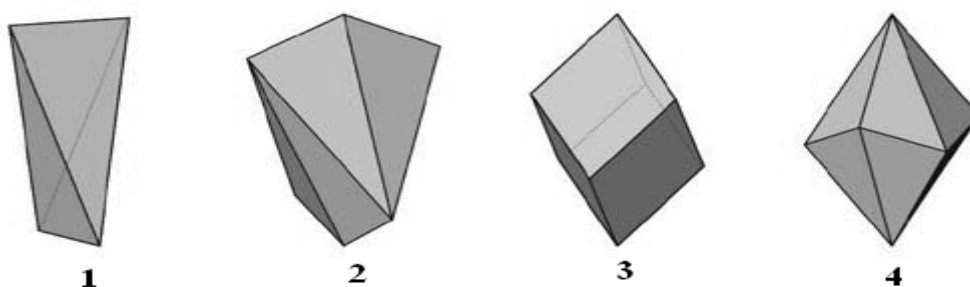
1 – тригональная; 2 – тетрагональная; 3 – гексагональная;  
 4 – дитригональная; 5 – дитетрагональная; 6 – дигеэсагональная

Рисунок 4.8 – Пирамиды средней категории



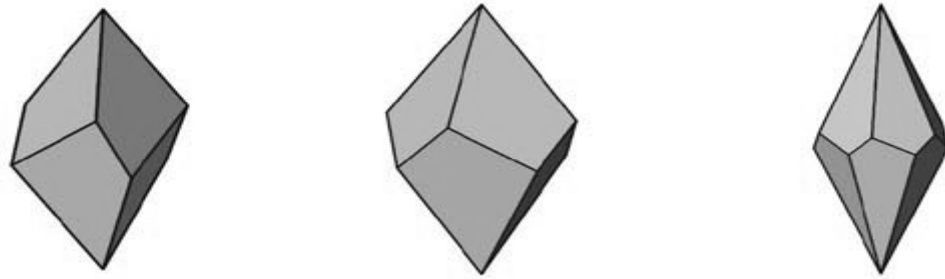
1 – тригональная; 2 – тетрагональная; 3 – гексагональная;  
 4 – дитригональная; 5 – дитетрагональная; 6 – дигеэсагональная

Рисунок 4.9 – Бипирамиды средней категории



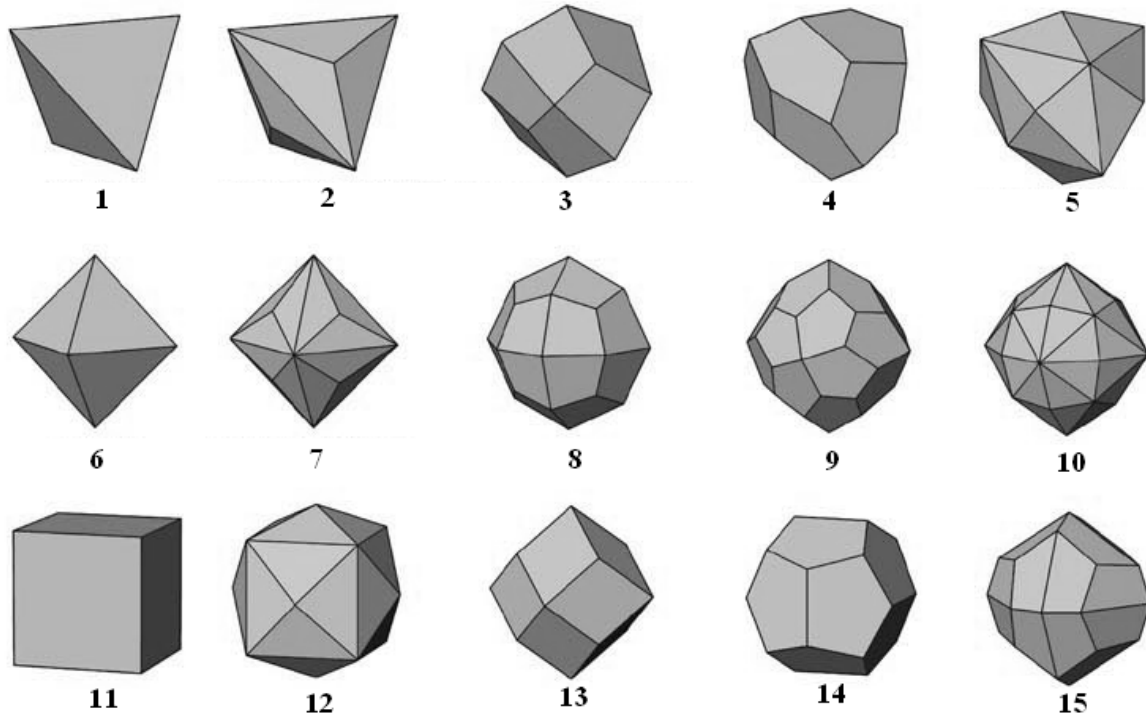
1 – тетрагональный тетраэдр; 2 – тетрагональный скаленоэдр;  
 3 – ромбоэдр; 4 – тригональный скаленоэдр

Рисунок 4.10 – Простые формы средней категории



1 – тригональный; 2 – тетрагональный; 3 – гексагональный

Рисунок 4.11 – Трапецоэдоры



1 – тетраэдр; 2 – тригонритетраэдр; 3 – тетрагонритетраэдр;  
 4 – пентагонритетраэдр; 5 – гексатетраэдр; 6 – октаэдр; 7 – тригонтриоктаэдр;  
 8 – тетрагонтриоктаэдр; 9 – пентагонтриоктаэдр; 10 – гексоактаэдр;  
 11 – гексаэдр; 12 – тетрагексаэдр; 13 – ромбододекаэдр; 14 – пентагондододекаэдр;  
 15 – дидододекаэдр

Рисунок 4.12 – Простые формы кубической сингонии

## Вопросы для самоконтроля

- 1 Объясните последовательность описания структуры кристалла.
- 2 Перечислите элементы точечной симметрии.
- 3 Расскажите о простых формах кристаллов.

## Лабораторная работа

**Цель работы:** изучение простых форм кристаллов и их компьютерное моделирование с помощью программы **XRSHAPE**.

**Материалы и оборудование:** программа моделирования форм кристаллов **XRSHAPE**.

### Ход работы

Моделирование формы кристаллов в работе выполняется с использованием программы **XRSHAPE**, созданной С. Вебером. В ходе выполнения работы с ее помощью на экране компьютера будет нужно формировать изображение кристалла в виде простой формы или комбинации простых форм.

Функции программы позволяют осуществлять следующие операции с изображением:

- увеличивать и уменьшать его размеры;
- поворачивать вокруг горизонтальной, вертикальной и перпендикулярной экрану осей;
- перемещать в плоскости экрана;
- показывать только ребра;
- менять цветовую окраску граней и ребер, а также фона;
- отображать индексы граней.

Программа работает в операционной системе **DOS** и помещается в каталог **XRSHAPE** (или по усмотрению пользователя).

Для работы с программой необходимо наличие четырех файлов:

- файл входных данных **\*.ind** создается пользователем;
- файл **\*.shp**, содержит информацию для графического изображения кристалла, формируется программой;
- файл **xrshape.cfg** содержит установки параметров программы, которые могут изменяться пользователем;
- файл **xrshape.exe** является исполняемым модулем программы.

Файлы **\*.ind** и **\*.shp** находятся в подкаталоге **SHAPE** каталога **XRSHAPE**.



В файле **xrshape.cfg** содержится 5 параметров, задаваемых пользователем в соответствующей строке после двоеточия:

- 1) цвет фона рабочего окна экрана [0... 15];
- 2) фактор перспективы: [1];
- 3) угол поворота изображения вокруг осей (град);
- 4) цвет линий ребер кристалла [0... 15];
- 5) цвет **PostScript** [0... 1] (только для цветного принтера).

Для выполнения работы необходимо создать при помощи любого редактора файл **\*.ind** (он может быть создан любым внешним редактором или внутренним редактором программы). Информация в данном файле записывается в бесформатном виде и должна содержать:

- параметры кристаллической решетки:  $a$ ,  $b$ ,  $c$  ( $A$ ),  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (град);
- полное число граней, образующих огранку кристалла;
- индексы грани;
- расстояние от условного центра до грани кристалла;
- код цвета данной грани.

На рисунке 4.13 приведен пример создания файла для простой формы октаэдра, а результаты его выполнения – на рисунке 4.14.

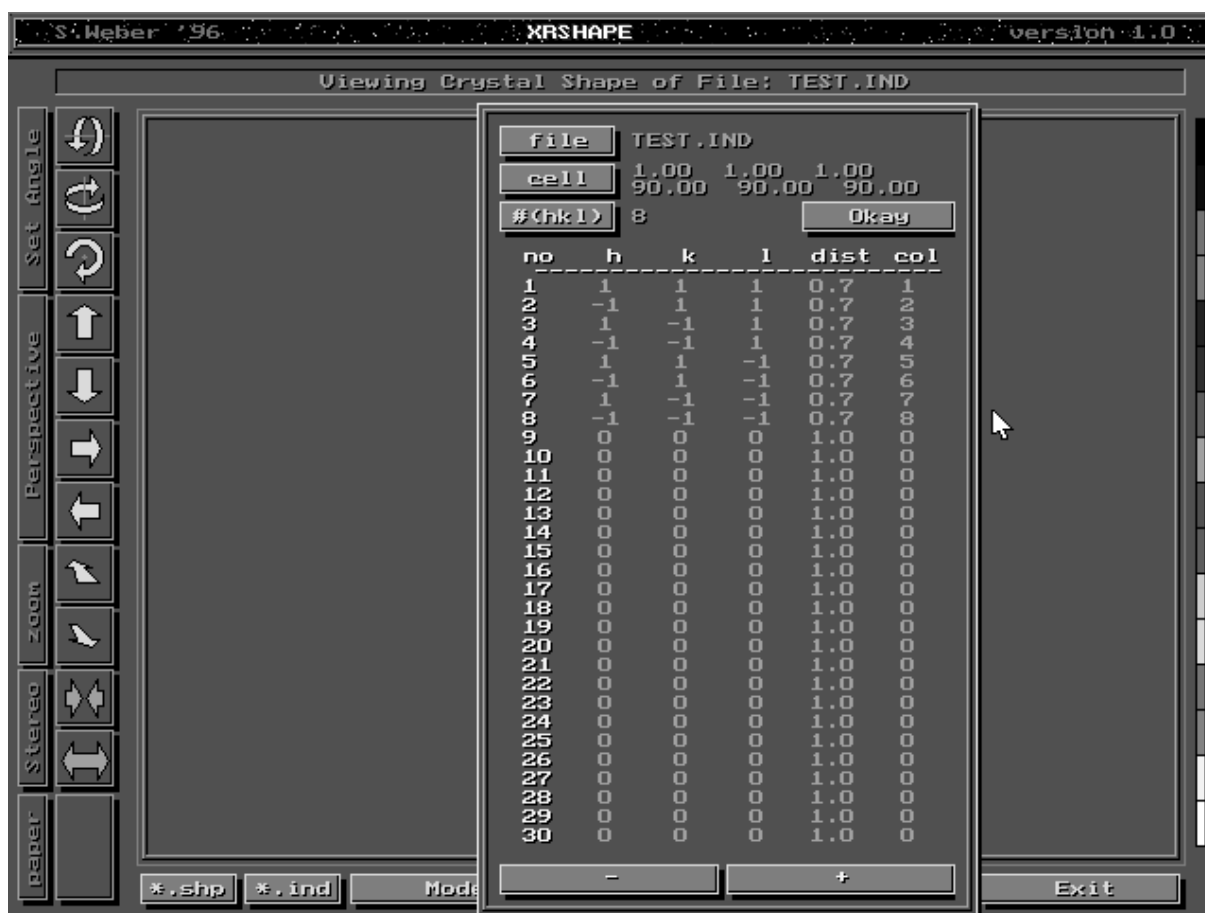


Рисунок 4.13 – Вид экрана программы XRSHAPE

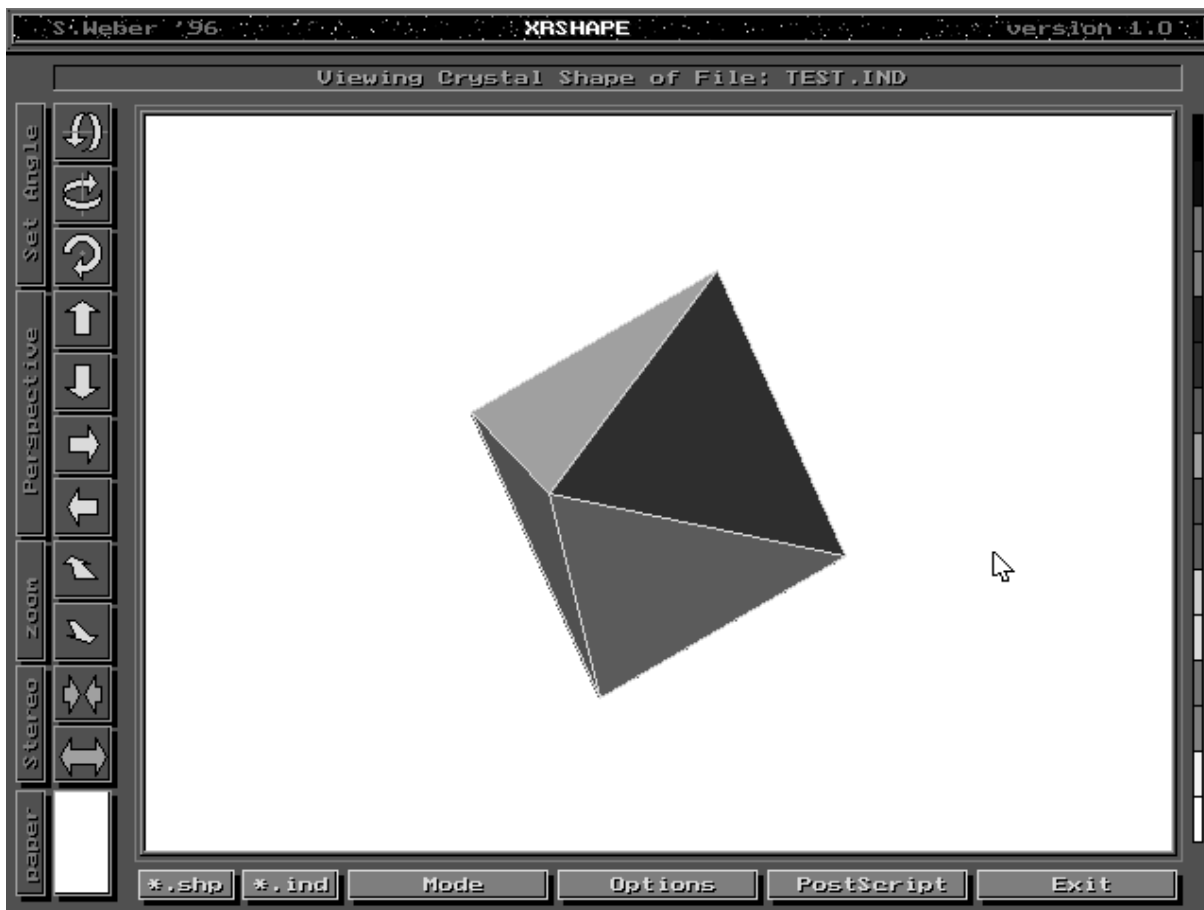


Рисунок 4.14 – Отображение в программе **XRSHAPE** простой формы октаэдра

Для предварительного знакомства с работой программы и приобретения начальных навыков моделирования формы кристаллов нужно воспользоваться уже готовыми файлами **\*.ind** (файл **cub.ind** содержит простую форму куба, **tetraedr.ind** – форму тетраэдра, **octaedr.ind** – форму октаэдра).

Для запуска программы подведите курсор к файлу **xrshape.exe** и нажмите клавишу **Enter**. После запуска файла **xrshape.exe** на экране появляется изображение, которое состоит из рабочего окна, вертикального меню в левой части экрана, горизонтального меню в нижней части и вертикальной полоски цветовой палитры в правой части (рисунок 4.13). В верхней части рабочего окна открыто окно информации, в котором перемещением маркера следует выбрать предварительно созданный файл **\*.ind**.

Активизация любой кнопки вертикального меню производится указанием на нее стрелкой курсора и щелчком левой кнопки

мыши. Три кнопки **Set angle** позволяют поворачивать изображение кристалла вокруг горизонтальной, вертикальной и перпендикулярной экрану осей на угол, заданный пользователем в файле **xrshape.cfg**. Четыре кнопки **Perspective** предназначены для перемещения изображения кристалла в плоскости экрана вверх, вниз, вправо и влево. Две кнопки **Zoom** позволяют увеличить или уменьшить масштаб изображения кристалла. Кнопка **Stereo** не функционирует. Последовательное нажатие на кнопку **paper** позволяет выбрать цвет фона рабочего окна в соответствии с цветами, показанными на цветовой полоске.

Выбор кнопок **\*.shp** или **\*.ind** горизонтального меню открывает информационное окно с файлами **\*.shp** или **\*.ind**, имеющимися в подкаталоге **SHAPE** программы на данный момент. Пользователь выбирает курсором интересующий его файл и нажимает кнопку **Enter**. После этого окно закрывается, а на экране появляется изображение кристалла.

При выборе кнопки **Mode** открывается подменю с четырьмя опциями:

- **transparent** – позволяет изображать кристалл в виде набора ребер;
- **solid** – то же, но только ребер переднего плана;
- **shading** – показывает кристалл в виде граней, окрашенных в синий цвет;
- **user color** – показывает кристалл с окраской граней, заданной пользователем в файле **\*.ind**.

При выборе кнопки **Options** открывается следующее подменю:

- **line col** – позволяет выбрать цвет для ребер многогранника; функционирует аналогично кнопке **Paper**;
- **perspective** – задает фактор перспективы; открывается окно, в котором необходимо набрать соответствующее число;
- **label all** – отображает индексы (*hkl*) граней кристалла;
- **write \*.shp** – производит запись графической информации.

**Editor** – редактор файла данных позволяет изменять информацию в текущем файле **\*.ind**, не обращаясь к внешнему редактору;

**New** – служит для создания нового файла **\*.ind** без выхода из программы.

При выборе опций **Editor** или **New** открывается окно с информацией текущего или нового файла. Курсор мыши следует установить на позицию, которая подлежит редактированию, и щелкнуть левой

кнопкой. В появившейся рамочке набрать необходимую информацию и нажать **Enter**.

**Okay** – подтверждает выбранную опцию и закрывает подменю.

Пункт меню **PostScript** формирует файл **PostScript**, который может быть использован соответствующим графическим редактором для печати изображения.

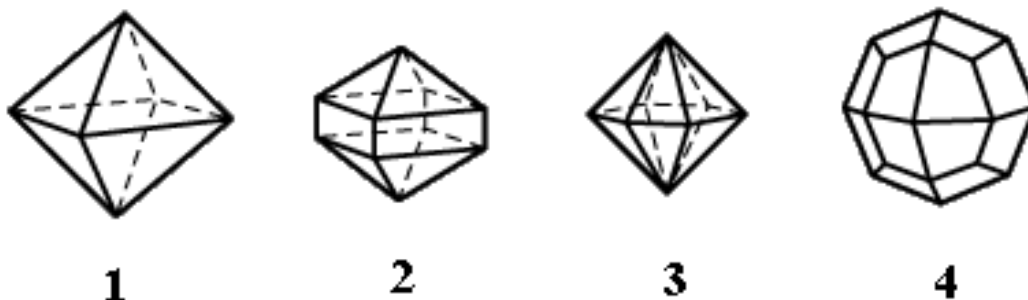
Выбор **Exit** завершает работу программы **XRSHAPE**.

## Задания

1 Создайте файл **\*.ind** простой формы, отсутствующей в подкаталоге **SHAPE**.

2 Создайте файлы, моделирующие процесс перехода кристалла из одной простой формы в другую при огранке на примере рисунка 4.2.

3 Создать файлы для изображения наиболее часто встречающейся огранки для какого-либо реального кристалла, например, КДР, эпсомита, квасцов, кварца (см. рисунок 4.15).



1 – алмаз; 2 – циркон; 3 – кварц; 4 – гранат

Рисунок 4.15 – Примеры огранки реальных кристаллов

## Тема 5

# Изучение зависимости микротвердости кристаллов от ориентации

- 5.1 Основные методы измерения твердости
- 5.2 Применения измерений микротвердости в физике твердого тела
- 5.3 Твердость и атомное строение кристаллов, имеющих структуру алмаза

### 5.1 Основные методы измерения твердости

Наиболее простым, быстрым и очень чувствительным методом испытания механических свойств материалов является испытание их твердости.

*Твердость* – это отношение величины нагрузки на индентор к площади отпечатка или его проекции, измеренное при локальном упругопластическом деформировании материала вдавливанием индентора с заданными деформацией и скоростью.

Иначе говоря, под твердостью материала при вдавливании понимают его сопротивление местной пластической деформации при контактом приложении нагрузки. За численную характеристику твердости принимают отношение нагрузки к величине отпечатка индентора (вдавливаемого тела). Индентором служит игла, шарик, пирамидка или конус из твердого материала.

Рассмотрим наиболее широко применяемые способы измерения твердости: по Бринеллю, Роквеллу и Виккерсу.

На развитие этих способов существенно повлияла работа Генриха Герца, решившего в 1881 г. задачу об упругом контакте двух тел сферической формы или шара и плоскости. Более детальное решение этой задачи, получившей название задачи Герца, продолжают разрабатывать и сейчас.

В 1900 г. Бринелль предложил способ измерения твердости вдавливанием стального шарика. Для определения твердости металлов по Бринеллю стальной закаленный шарик диаметром  $D$  вдавливают в изделие под действием нагрузки  $F$ , приложенной в течение строго установленного времени. Число твердости по Бринеллю ( $HB$ ) определяется как среднее напряжение (выраженное в  $\text{Н/мм}^2$ ), равное отношению

нагрузки  $F$  к площади поверхности  $S$  отпечатка шарика. При определении твердости принято измерять диаметр и глубину отпечатка, наблюдаемого после снятия нагрузки. Необходимо отметить условность определения числа твердости по Бринеллю, т. к. отпечатки вдавливаемого шарика не имеют формы сегмента из-за его упругой деформации под нагрузкой. Определение твердости по Бринеллю наиболее широко применяется при контроле процессов термообработки легированных сталей.

Метод Роквелла предложен в 1920 г. Он является методом измерения твердости по глубине отпечатка. Процесс испытания заключается в предварительном приложении небольшой нагрузки для создания надежного контакта индентора с образцом, при этом глубину отпечатка принимают равной нулю. Затем прикладывают и снимают основную нагрузку. Глубину отпечатка измеряют после снятия основной нагрузки, когда предварительная нагрузка еще приложена к образцу. Твердость выражают в условных единицах.

Метод Виккерса, предложенный в 1925 г., основан на вдавливании полированной алмазной пирамиды с квадратным основанием и углом между противоположными гранями, равным  $136^\circ$ . При использовании этого метода твердость ( $HV$ ) не зависит от нагрузки, поэтому можно испытывать очень твердые материалы. Так как разрушение изделия минимально, можно определять твердость очень тонких слоев.

Важно отметить, что в зависимости от величины нагрузки, действующей на индентор, различают *макротвердость*, определяемую при нагрузках свыше 49 Н, и *микротвердость*, определяемую при нагрузках от  $1,9 \cdot 10^{-2}$  Н до 1,9 Н. Между ними находится промежуточная область – твердость при малых нагрузках, которая практически не используется.

Рассмотренные выше методы определения твердости относятся к числу статических. Практикуются и динамические методы измерения твердости, которые можно разбить на три основные группы:

- метод вдавливания шарика ударом (метод отпечатка);
- метод упругой отдачи (метод отскакивания);
- метод затухания колебаний (маятниковые методы).

Эти методы зависят от гораздо большего числа факторов, чем статические (скорость удара, соотношение масс соударяемых тел и т. д.) и всегда дают большее расхождение значений твердости. Но простота и быстрота испытаний является их преимуществом.

## 5.2 Применения измерений микротвердости в физике твердого тела

Сущность метода измерения микротвердости заключается во вдавливании алмазных наконечников при малых нагрузках. Например, в отечественном микротвердомере ПМТ-3 (конструкции Е. С. Берковича и М. М. Хрущева) применяются нагрузки от 0,02 до 2 Н. Наконечником служит алмазная пирамида с квадратным основанием и углом при вершине между противоположными гранями  $136^\circ$ . Микротвердость подсчитывают как частное от деления величины нагрузки на площадь боковой поверхности отпечатка. Подсчет чисел микротвердости возможен также по специальным таблицам. Этот метод позволяет определять твердость материала в весьма малых объемах и применяется при исследованиях тонких структур. Нужно отметить, что твердость – анизотропная характеристика кристалла. На практике для определения твердости пользуются грубой, но традиционной и достаточно удобной шкалой Мооса, в которой 10 стандартных минералов расположены в ряд по степени возрастания твердости. Если испытываемый кристалл можно царапать минералом с твердостью  $n + 1$ , а сам он царапает минерал с твердостью  $n$ , значит, его твердость  $H$  по Моосу имеет значение  $n < H < n + 1$ . Числа твердости по шкале Мооса являются условными, однако качественно рост твердости по Моосу отвечает росту числовых значений твердости, измеренных на приборах.

Таблица 5.1 – Шкала твердости по Моосу

Твердость	Минерал
1	тальк
2	гипс
3	кальцит
4	флюорит
5	апатит
6	полевошпат
7	кварц
8	топаз
9	корунд
10	алмаз

Для наиболее часто используемых в микроэлектронике полупроводников значения твердости по Моосу следующие:

Арсенид галлия	4,5
Германий	6
Кремний	6,5

По характерному искажению формы отпечатка алмазного индентора или любого острия известной формы можно судить о кристаллографической ориентации грани, в которую вдавливается острие.

Существует несколько направлений применения измерений микротвердости в физике твердого тела.

Первое – измерение микротвердости элементов или их соединений. Далее проводят сопоставление полученных результатов с кристаллохимическими факторами (типом кристаллической структуры, валентностью, параметром решетки, типом химической связи, межатомным расстоянием, координационным числом и кристаллографической ориентацией грани). К работам этого направления относятся и такие, в которых проводится сопоставление анизотропии твердости с анизотропией сил связи.

Другое направление – изучение влияния дефектности кристаллической структуры на микротвердость. Например, в радиационной физике изучают влияние на микротвердость облучения ионами различных энергий, электронами, рентгеновскими лучами и т. д., создающими неоднородное распределение дефектов в приповерхностном слое.

### **5.3 Твердость и атомное строение кристаллов, имеющих структуру алмаза**

Знание структуры кристаллов позволяет объяснить и даже предсказать их многие важные свойства.

Выявим связь между внутренней структурой и твердостью кристалла.

В кристаллографии существует закон, согласно которому важнейшие по развитию и частоте встречаемости грани внутри структуры совпадают с плоскостями, наиболее густо покрытыми атомами. Такие плоскости, усаженные атомами, называются плоскими сетками.

Количество атомов, приходящихся на единицу поверхности плоской сетки, называется ее плотностью. Следовательно, важнейшие грани кристалла совпадают с плотнейшими плоскими сетками его структуры.



Обратимся к атомному строению алмаза (рисунок 5.1). Одна из граней куба на рисунке 5.1 совпадает с плоской сеткой ABCD. Эта грань куба отдельно изображена на рисунке 5.2.

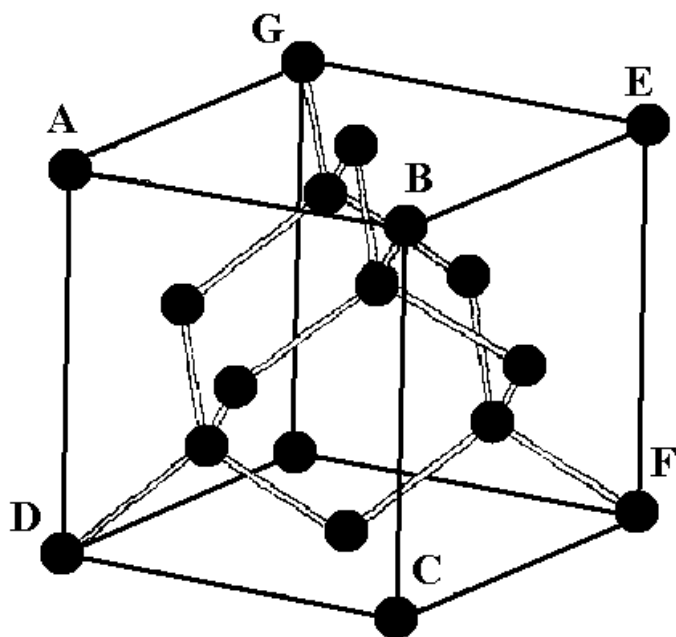


Рисунок 5.1 – Атомное строение алмаза

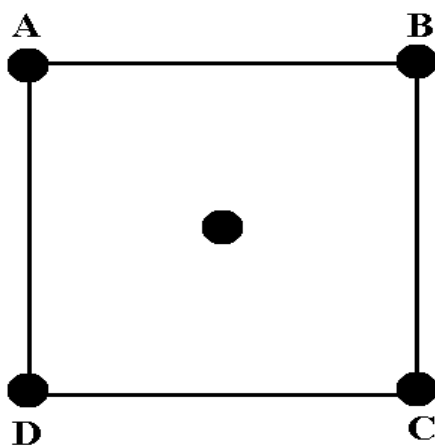


Рисунок 5.2 – Грань алмаза ABCD (плоскость 100)

Подсчитаем, сколько атомов приходится на единицу поверхности такой сетки. Примем сторону квадрата на рисунке 5.2 за  $a$ , тогда площадь его будет равна  $a^2$ . На эту площадь приходится всего два атома. Один атом, находящийся в середине квадрата, всецело лежит на его площади. Четыре же атома, расположенные по вершинам квадрата, целиком ему не принадлежат. Каждый из них является общим для четырех квадратов, входящих в состав плоской сетки, которую мы

представляем себе бесконечно протяженной. Один из этих квадратов изображен у нас на рисунке, а три остальных легко угадываются, если продолжить стороны нашего квадрата. Итак, каждый атом, лежащий в вершине изображенного квадрата, принадлежит одновременно четырем квадратам. Следовательно, на долю изображенного квадрата от такого атома приходится лишь его четвертая часть. Так как с вершинами квадрата совпадают четыре атома, то всего на площадь нашего квадрата приходится четыре четверти атомов, находящихся в вершинах, и один атом, расположенный в центре квадрата, т. е. всего два атома. Следовательно плотность плоской сетки, отвечающей грани куба (100), равна  $2/a^2$ .

Плоская сетка, соответствующая грани ромбододекаэдра (110), на рисунке 5.1 совпадает с прямоугольником AEFД. Отдельно эта сетка изображена на рисунке 5.3. Площадь такого прямоугольника равна  $a \cdot a\sqrt{2} = a^2\sqrt{2}$ . На эту площадь целиком приходится два атома, расположенных внутри прямоугольника, четыре четверти атомов, находящихся в вершинах, и две половины атомов, лежащих на сторонах прямоугольника (каждая такая сторона является общей для двух соседних прямоугольников, слагающих плоскую сетку).

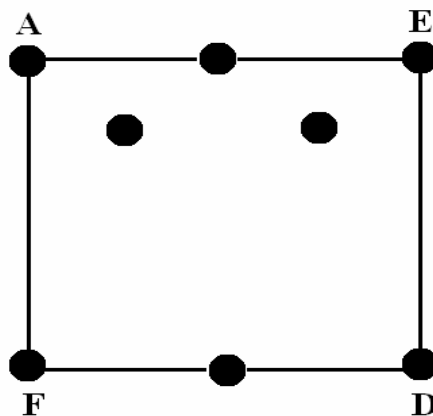


Рисунок 5.3 – Грань алмаза AEFД (плоскость 110)

Итак, на площадь  $a^2\sqrt{2}$  приходится всего четыре атома. Следовательно, плотность плоской сетки ромбододекаэдра (110) равна  $4/a^2\sqrt{2}$ . Плоская сетка октаэдра (111) на рисунке 5.1 соответствует треугольнику DGF. На рисунке 5.4 этот треугольник изображен отдельно. Площадь такого треугольника равна  $a^2 \cdot \sqrt{3}/2$ . На его площадь приходится всего два атома: три половинки атомов, находящихся на серединах сторон, и три шестых атомов, расположенных по его вершинам. Плоская сетка (111) целиком покрыта треугольни-

ками. Каждая сторона изображенного треугольника является общей для двух треугольников, а каждая его вершина является общей для шести треугольников.

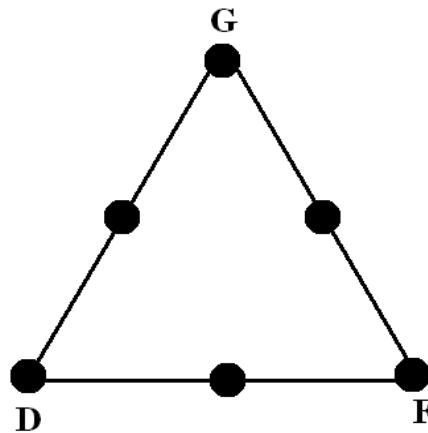


Рисунок 5.4 – Грань алмаза DGF (плоскость 111)

Итак, на площадь  $a^2 \cdot \sqrt{3}/2$  приходится два атома. Следовательно, плотность плоской сетки (111) равна  $4/a^2 \sqrt{3}$ .

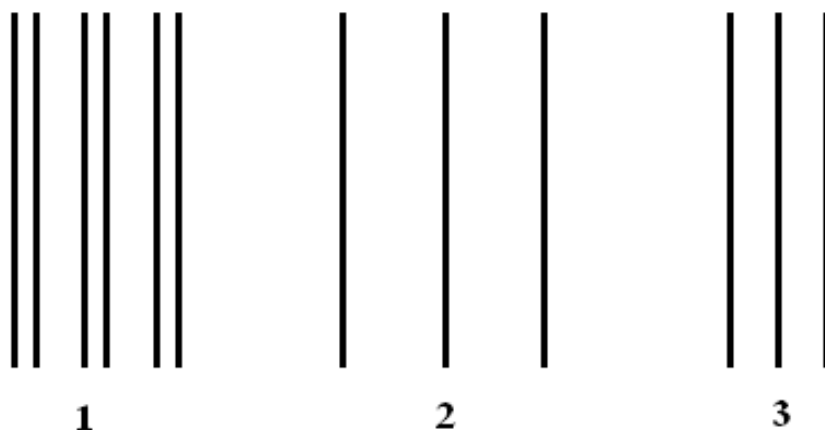
Если принять плотность плоской сетки куба (100) за единицу, то рассмотренные нами плотности ромбододекаэдра, октаэдра и куба будут относиться друг к другу следующим образом:

$$\text{плотность (110)} : \text{плотность (111)} : \text{плотность (100)} = 1,414 : 1,154 : 1.$$

Таким образом, по плотности сеток в алмазе на первом месте стоит ромбододекаэдр (110), на втором – октаэдр (111) и на третьем – куб (100). Это самые плотные сетки в алмазе, все остальные имеют меньшие плотности. Однако, помимо плотностей сеток, надо принимать во внимание их взаимное расположение.

На рисунке 5.5 изображены расстояния между соседними и взаимопараллельными плоскими сетками (111), (110), (100). Сетки показаны прямыми линиями. Из рассмотрения рисунка 5.5, видно, что пространственное распределение сеток (111) резко отличается от соответствующих распределений сеток (110) и (100). Сетки (110) и (100) расположены равномерно. Межплоскостные расстояния между такими сетками всегда одинаковы. Для (110) межплоскостное расстояние равно  $a/\sqrt{2}$ , для (100) равно  $a/4$ . Совсем иная картина наблюдается для сеток (111). В этом случае имеем чередование то маленьких, то больших межплоскостных расстояний вследствие того, что такие сетки образуют тесно сближенные пары, причем расстояния между двумя

такими отдельными сближенными парами весьма значительны.



1 – разрез нормально к сеткам (111); 2 – разрез нормально к сеткам (110);  
3 – разрез нормально к сеткам (100)

Рисунок 5.5 – Разрезы структуры алмаза

Межплоскостное расстояние между двумя соседними далеко отстоящими сетками (111) равно  $\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a$ , тогда как расстояние между двумя сближенными сетками (111) равно  $\frac{\sqrt{3}}{12} \cdot a$ . Две сближенные октаэдрические сетки тесно связаны между собой и так близки друг другу, что практически их можно рассматривать как одну утолщенную «плоскую» сетку. С этой точки зрения несколько по-иному надо подходить и к вопросу о плотности плоских сеток в алмазе. Если две сближенные плоские сетки (111) являются как бы одним целым, то плотность их следует суммировать. Тогда плотность (111) удвоится, и октаэдр займет первое место по плотности сеток:

плотность (111): плотность (110) : плотность (100) = 2,308 : 1,414 : 1.

Следовательно, плотность (111) > плотность (110) > плотность (100).

С точки зрения плотности сеток алмаза и их расположения в структуре просто объясняется неодинаковая твердость алмазных кристаллов на разных гранях и по разным направлениям.

Согласно экспериментальным данным:

твердость (111) > твердость (110) > твердость (100).

Ранее была выяснена и следующая последовательность плоских

сеток алмаза:

плотность (111) > плотность (110) > плотность (100).

Отсюда следует, что последовательность граней алмаза по их твердости в точности соответствует последовательности соответствующих сеток по их плотности.

### **Вопросы для самоконтроля**

- 1 Понятие твердости и методы ее определения.
- 2 Шкала твердости Мооса.
- 3 Описание структуры алмаза.

### **Лабораторная работа**

**Цель работы:** исследование влияния ориентации кристаллов на микротвердость.

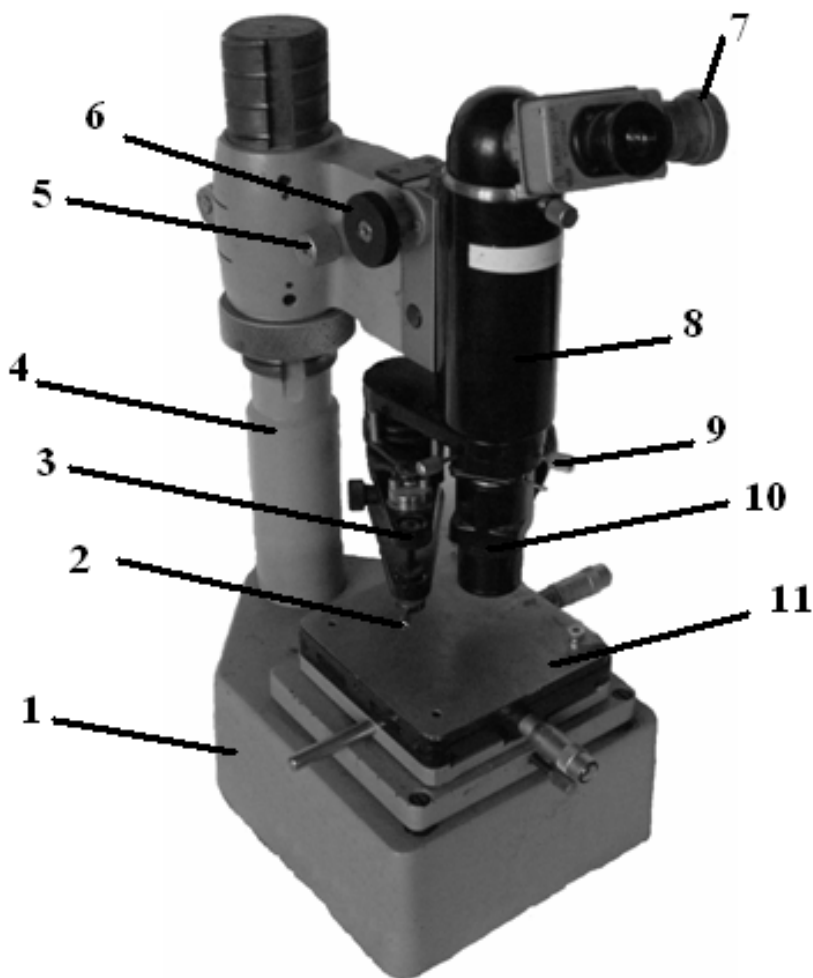
**Материалы и оборудование:** микротвердомер ПМТ-3.

#### **Описание установки**

В данной работе изучается влияние ориентации кристаллов на микротвердость. Испытания микротвердости производятся методом вдавливания на приборе ПМТ-3 (рисунок 5.6). Микротвердомер состоит из штатива, предметного столика, осветителя, микроскопа с эпиобъективом, винтового окулярного микрометра и нагружающего механизма. Штатив состоит из основания (станины) и стойки, имеющей ленточную резьбу для перемещения с помощью кольцевой гайки кронштейна с тубусом микроскопа. Механизмы грубой и микрометрической подачи, размещенные в кронштейне, позволяют перемещать тубус микроскопа по вертикали. Механизм микрометрической подачи имеет отсчетное приспособление, одно деление которого соответствует 2 мкм.

Предметный столик имеет два перемещения: координатное, осуществляемое при помощи микрометрических винтов с максимальным ходом 10–12 мм, и полукруговое, осуществляемое поворотом на 180° всего столика рукояткой к острию алмазной пирамиды и к объективу микроскопа.

Осветитель укреплен на тубусе микроскопа и служит для освещения поля зрения. Он снабжен светофильтрами, что позволяет рассматривать объект, как в светлом, так и в темном поле.



1 – станина; 2 – алмазная пирамида; 3 – механизм нагружения; 4 – стойка; 5 – микроподача; 6 – макроподача; 7 – окулярный микрометр; 8 – тубус; 9 – центровка; 10 – объектив; 11 – столик

Рисунок 5.6 – Вид прибора ПМТ-3

Прибор имеет два центрируемых объектива со следующими характеристиками: первый :  $F$  (фокус) – 6,16,  $A$  (апертура) – 0,65; второй объектив –  $F = 23,2$ ,  $A = 0,17$ . Первый объектив дает 487-кратное увеличение, второй – 135-кратное с полем зрения 1,5 мм.

Винтовой окулярный микрометр представляет собой окуляр с отсчетным приспособлением, состоящим из каретки с подвижной сеткой и отсчётного барабанчика. На сетке имеются две риски (биштрих) и перекрестие, которое служит для наводки на отпечаток. На неподвижной сетке длиной 8 мм нанесены штрихи через 1 мм. Наименьшее деление на отсчетном барабане соответствует перемещению перекрестия на 0,01 мм.

Отсчеты по окулярному микрометру производят как по шкале,

видимой в окуляре, так и по барабану и выражают, как правило, числом малых делений шкалы на барабане.

Нагружающий механизм состоит из штока с укрепленной на нем алмазной пирамидкой. Шток подвешен к свободным концам двух упругих пластин, расположенных сверху и внизу его корпуса. На верхнюю часть штока устанавливают груз в форме шайб с вырезом весом 0,02; 0,05, 0,1, 0,2, 1 и 2 Н. При повороте ручки арретира шток опускается и наносит укол алмазным острием по поверхности образца.

Перед определением микротвёрдости необходимо: проверить чувствительность нагружающего механизма; определить цену деления барабана винтового окуляр-микрометра (или масштаб увеличения); проверить центрирование прибора; измерение микротвёрдости эталонных образцов.

При юстировке прибора механизм нагружения устанавливают по высоте так, чтобы под действием собственного веса штока и алмазного наконечника на поверхности шлифа кристалла хлористого натрия не получался отпечаток при 487-кратном увеличении. Отпечаток должен получаться при наложении на шток юстировочного груза в 0,05 Н.

Для определения цены деления барабана окуляр-микрометра вместо образца на предметный столик помещают объект-микрометр так, чтобы его штрихи были параллельны штрихам неподвижной сетки окуляр-микрометра и добиваются четкого изображения штрихов объект-микрометра. Совместив перекрестие неподвижной сетки со штрихом объект-микрометра, отмечают соответствующее деление измерительного барабана, затем, сместив перекрестие на возможно большее число делений шкалы объект-микрометра, снимают другое показание на измерительном барабане. Цену деления измерительного барабана окуляр-микрометра подсчитывают, разделив измеренную длину по объект-микрометру на число делений барабана, соответствующих этой длине. Чтобы получить длину диагонали отпечатка, необходимо измеренную ее длину в делениях умножить на цену одного деления в мкм.

Если центрирование прибора не нарушено, то центр отпечатка должен совпасть с центром перекрестия сетки окуляр-микрометра, который установлен в нулевое положение. Если отпечаток не совпадает с центром перекрестия, прибор центрируют.

Для этого центровочными винтами центр отпечатка подводят к центру перекрестия окуляр-микрометра, устанавливают в нулевое положение, после чего на другом месте шлифа вновь производят укол. Эту операцию повторяют до тех пор, пока не будет достигнуто полное центрирование прибора.

Если отпечаток вообще не обнаруживается в поле зрения микроскопа, то для предварительного центрирования применяют другой прилагаемый для этой цели эпиобъектив с апертурой  $A = 0,17$  меньшего увеличения. Центрирующим механизмом следует пользоваться только в тех случаях, когда необходимо получить отпечаток на поверхности образца в точно определенном месте, расположенном на перекрестии нитей в центре поля.

В качестве эталонных образцов рекомендуется использовать, шлифы монокристалла хлористого натрия (при нагрузке 0,2 Н микротвердость составляет 200 МПа), кварцевого стекла ( $P = 1\text{Н}$ ,  $H = 7000 - 8000$  МПа).

### **Ход работы**

Образец при помощи пластилина установите и закрепите под объективом строго параллельно к рабочей плоскости предметного столика.

Сфокусируйте микроскоп на поверхность образца посредством передвижения тубуса при помощи макроподачи и микроподачи, одновременно перекрестие нитей окуляр-микрометра установите на деление 4.

При помощи микроскопа и микрометрических винтов предметного столика найдите желательное место испытания и подведите его под перекрестие нитей, видимых в окуляр-микрометре.

На верхнюю площадку штока нагружающего механизма установите необходимый груз в пределах 0,2–1 Н (20–100 г).

Плавное повернув предметный столик до правого упора, подведите образец под алмазный наконечник.

Произведите испытание, для чего ручку арретира нагружающего устройства медленно и равномерно (в течение не менее 25 с) одним пальцем передвиньте к наблюдателю до упора, при этом алмазная пирамидка опускается и вдавливается под действием нагрузки в испытуемый образец.

После выдержки нагрузки в течение 20–30 с плавно поднимите алмаз в исходное положение и подведите место укола на образце под объектив микроскопа.

Измерение диагонали отпечатка произведите при помощи окуляр-микрометра, как показано на рисунке 5.7. С помощью винтов столика и измерительного барабана сначала перекрестие нитей подведите к правому углу отпечатка (положение 2) и прочитайте показания по шкалам (например, 495). Затем перекрестие нитей подведите к левому углу отпечатка (положение 3) и также прочитайте показания по шка-



лам окуляр-микрометра (например, 425). Измерение диагонали отпечатка лучше проводить в пределах центра поля зрения микроскопа.

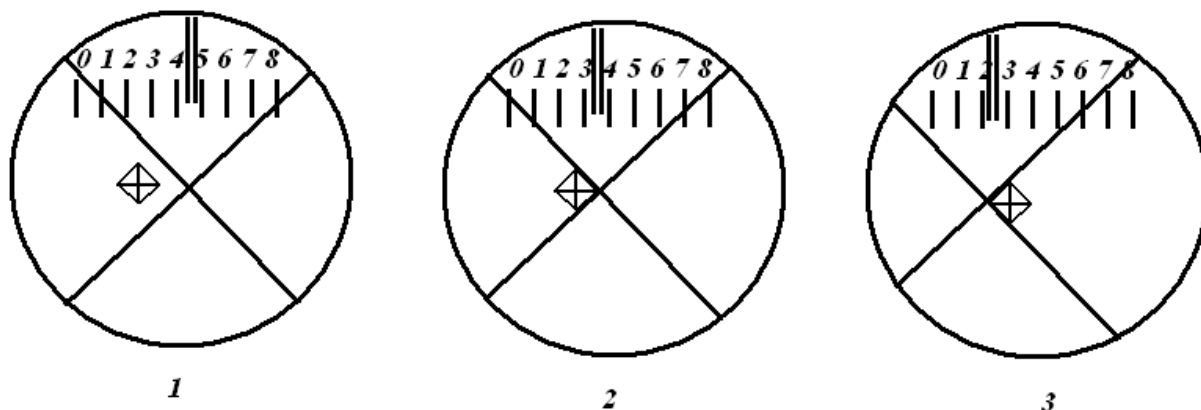


Рисунок 5.7 – Изображение отпечатка на ПМТ-3

Разница отсчетов на барабане, умноженная на цену деления измерительного барабана, дает истинное значение диагонали отпечатка. В приборе ПМТ-3, снабженном окулярным микрометром АМ9-2 (АМ9-3), при работе эпиобъективом апертуры  $A = 0,65$ ; цена деления составляет  $0,3 \text{ мкм}$  или  $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ .

Для получения достоверных результатов за показатель микротвердости принимают среднее значение из нескольких определений.

Число твердости рассчитывается по формуле:

$$H = \frac{1,854P}{d^2},$$

где  $P$  – нагрузка на пирамиду, выраженная в ньютонах, а  $d$  – длина диагонали отпечатка в мм.

### Задания

1 Замерить микротвердость на поверхности монокристаллов кремния и германия различной ориентации (груз устанавливается в пределах  $0,2\text{--}1 \text{ Н}$ ). Провести статистическую обработку результатов.

2 Изучить зависимость микротвердости кремния от кристаллографического направления.

## Литература

- 1 Блюменфельд, Л. А. Электронный парамагнитный резонанс / Л. А. Блюменфельд, А. Н. Тихонов // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 9. – С. 91–99.
- 2 Физика твердого тела : лабораторный практикум : в 2 т. / под ред. А. Ф. Хохлова. – М. : «Высшая школа», 2001. Т. 2 : Физические свойства твердых тел. – 486 с.
- 3 Теплопроводность твердых тел : справочник /А. С. Охотский [и др.]; под общ. ред. А. С. Охотского. – М. : Энергоатомиздат, 1984. – 320 с.
- 4 Лыков, А. В. Теория теплопроводности / А. В. Лыков. – М. : Высшая школа, 1967. – 599 с.
- 5 Суслов, А. А. Сканирующие зондовые микроскопы / А. А. Суслов, С. А. Чижик // Материалы. Технологии. Инструменты. – 1997. – № 3. – С. 78–89.
- 6 Программа обработки, визуализации и анализа СЗМ данных SurfaceView : Описание. – Гомель : ОДО «Микротестмашины», 2003. – 24 с.
- 7 Зиненко, В. И. Основы физики твердого тела / В. И. Зиненко, Б. П. Сорокин, П. П. Турчин. – М. : Физматлит, 2000. – 332 с.
- 8 Физика твердого тела : лабораторный практикум: в 2 т. / под ред. А. Ф. Хохлова. – М. : «Высшая школа», 2001. Т. 1 : Методы получения твердых тел и исследования их структуры. – 364 с.
- 9 Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. – М. : Высшая школа, 1984. – 375 с.
- 10 Леонтович, С. Н. Основы физики твердого тела. / С. Н. Леонтович, С. И. Петренко. – Мн. : УП «Технопринт», 2002. – 270 с.
- 11 Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. ГОСТ 9450-76. – Введ. 01.05.98. – М. : Изд-во стандартов, 1998. – 58 с.
- 12 Микротвердомер ПМТ-3 : Техническое описание и инструкция по эксплуатации. – Л. : ЛОМО, 1980. – 28 с.
- 13 Китель, Ч. Введение в физику твердого тела./ Ч. Китель. – М. : Наука, 1978. – 792 с.
- 14 Семченко, А. В. Физика твердого тела. / А. В. Семченко, Ю. В. Никитюк, С. А. Хахомов. – Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2005. – 87 с.

Учебное издание

НИКИТЮК Ю В  
СЕМЧЕНКО А В  
ХАХОМОВ Сергей Анатольевич

## **ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА :**

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

*для студентов вузов высших учебных заведений  
специальностей «Физика» и «Физическая электроника»*

Редактор *В. И. Шкредова*  
Корректор *В. В. Калугина*

Лицензия № 02330/0133208 от 08.04.09.

Подписано в печать 30.05.09. Формат 60x84 1/16.

Бумага писчая №1. Гарнитура «Таймс».

Усл. печ. л. . Уч.-изд. л. . Тираж экз. Заказ №

Отпечатано с оригинала-макета на ризографе  
учреждения образования

«Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»

Лицензия № 02330/0150450 от 03.02.09.

246019, г. Гомель, ул. Советская, 104