

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЗАПОРІЗЬКА ПОЛІТЕХНІКА»
Кафедра фізики



ЛЕКЦІЇ

ТЕПЛОФІЗИКА ТВЕРДОГО ТІЛА

Для студентів машинобудівного факультету денної та заочної
форми навчання

Теплофізика твердого тіла. Лекції. Для студентів машинобудівного факультету денної та заочної форми навчання. / Укл.: Лоскутов С.В., Єршов А.В. - Запоріжжя НУ «Запорізька політехніка», 2026 р.-117 с..

Укладачі:

Лоскутов Степан Васильович, професор кафедри фізики, д-р фіз.-матем. наук, професор;
Єршов Анатолій Васильович, професор кафедри фізики, д-р техн. наук, професор.

Галузь знань - 13 Механічна інженерія.

131 Прикладна механіка. Технології машинобудування. Обладнання та технології пластичного формування конструкцій машинобудування.

133 Галузеве машинобудування. Металорізальні верстати та системи. Підйомно-транспортні, дорожні, будівельні, меліоративні машини і обладнання.

134 Авіаційна та ракетно-космічна техніка. Авіаційні двигуни та енергетичні установки. Технології виробництва авіаційних двигунів та енергетичних установок.

Рецензент, завідувач кафедри
“Технологія машинобудування”

Сергій ДЯДЯ

Гарант освітніх програм

Наталія ГОНЧАР

Відповідальний за випуск професор А.В. Єршов

Затверджено на засіданні кафедри фізики
НУ «ЗАПОРІЗЬКА ПОЛІТЕХНІКА»,
протокол № 4 від «19» травня 2026 року

Рекомендовано до видання НМК
машинобудівного факультету
протокол № від . .2026 р.

ЛЕКЦІЯ 1

Вступ. Теплофізичні властивості твердих тіл

Теплофізика - розділ фізики, що вивчає масову поведінку молекул речовини. При цьому вона ділиться на два основні розділи: молекулярну фізику і термодинаміку – по суті дві різні за своїми підходами, але тісно пов'язані науки, що займаються одним і тим самим – вивченням макроскопічних властивостей фізичних систем, але різними методами.

В основі молекулярної фізики чи молекулярно-кінетичної теорії лежать певні уявлення про будову речовини. Для встановлення законів поведінки макроскопічних систем, що складаються з великої кількості частинок, у молекулярній фізиці застосовуються різні моделі речовини, наприклад, моделі ідеального газу.

Молекулярна фізика є статистичною теорією, тобто теорією, яка розглядає поведінку систем, що складаються з великої кількості частинок (атомів, молекул), на основі ймовірнісних моделей. Вона прагне на основі статистичного підходу встановити зв'язок між експериментально вимірними макроскопічними величинами (тиск, об'єм, температура тощо) та мікроскопічними характеристиками частинок, що входять до складу системи (маса, імпульс, енергія тощо).

На відміну від молекулярно-кінетичної теорії, термодинаміка щодо властивостей макроскопічних систем не спирається ні на які уявлення про молекулярну структуру речовини. Термодинаміка є феноменологічною наукою. Вона робить висновки про властивості речовини на основі законів, встановлених на досвіді, таких як закон збереження енергії. Термодинаміка оперує лише з макроскопічними величинами (тиск, температура, об'єм тощо), що вводяться на основі фізичного експерименту.

Обидва підходи - абстрактне термодинамічний і конкретно молекулярно-кінетичний, не повинні суперечити, але доповнювати один одного. Тільки спільне використання термодинаміки та молекулярно-кінетичної теорії може дати найповніше уявлення про властивості систем, що складаються з великої кількості частинок.

Кристалічні та аморфні тіла

Будова твердих тіл. Кристалічні та аморфні тверді тіла. Просторові ґрати кристала. Трансляційна симетрія. Дифракція у кристалах. Зворотні ґрати. Зони Бріллюена. Форм-фактор. Температурна залежність ліній відображення. Типи зв'язків у кристалах. Кристали інертних газів. Іонні кристали. Ковалентні кристали. Металеві кристали. Водневі зв'язки. Поверхневі стани. Пружні властивості кристалів. Пружні деформації. Пружні хвилі у кристалах. Визначення пружних сталей. Звук у твердих тілах

Структура твердих тіл різноманітна. Проте, їх можна розділити на два великих класи: **кристали** та **аморфні** тіла.

Аморфні речовини, що не мають якої-небудь визначеної структури. Аморфними називаються тіла, фізичні властивості яких однакові в усіх напрямках. Аморфні тіла є ізотропними - у них немає строгого порядку в розташуванні атомів. Прикладами аморфних тіл можуть служити шматки затверділої смоли, янтар, скло.

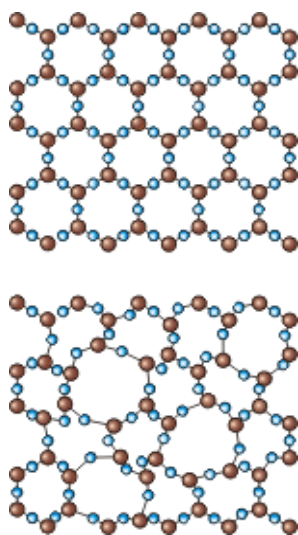


Рисунок 1.1

Тверді тіла, у яких атоми чи молекули розташовані впорядковано й утворюють періодичну повторювану внутрішню структуру, називають **кристалами**. Фізичні властивості кристалічних тіл не однакові в різних напрямках, але збігаються в рівнобіжних напрямках. Це властивість кристалів називається **анізотропністю**. Анізотропія механічних, теплових, електричних і оптичних властивостей кристалів пояснюється тим, що при упорядкованому розташуванні атомів, молекул чи іонів сили взаємодії між ними і міжатомні відстані виявляються не однаковими по різних напрямках.

Кристалічні тіла поділяються на **монокристали** і **полікристали**. Монокристали іноді мають геометрично правильну форму, але головна ознака монокристала-періодично повторювана внутрішня структура у всьому його обсязі. Полікристалічне тіло являє собою сукупність зрослих один з одним хаотично орієнтованих маленьких кристалів-кристалітів. Кожен маленький монокристал полікристалічного тіла анізотропний, але полікристалічне тіло ізотропне.

Одним з результатів упорядкованого розміщення частинок у кристалічних тілах є неоднаковість багатьох фізичних властивостей монокристалів у різних напрямках. Так, від напрямку залежить теплопровідність, електричний опір, коефіцієнт теплового розширення, міцність на розрив, показник заломлення світла, діелектрична проникність тощо. Проте є й такі кристали, для яких не всі перелічені властивості залежать від напрямку. Наприклад, у кристалах, елементарна комірка яких має форму куба, не залежать від напрямку такі властивості, як електричний опір, коефіцієнт теплопровідності, показник заломлення світла і деякі інші. Є й такі властивості, що ніколи не залежать від напрямку, хоч би яка була будова кристала, наприклад густина.

Залежність фізичних властивостей від напрямку називають **анізотропією**. Тіла, для яких якась властивість залежить від напрямку, називають анізотропними. Тіла, фізичні властивості яких від напрямку не залежать, називають ізотропними. Монокристали є анізотропними, принаймні щодо деяких фізичних властивостей. Полікристали взагалі ізотропні, але можуть стати анізотропними під впливом зовнішніх дій (теплових, механічних тощо). Зовнішніми діями можна зробити анізотропними навіть некристалічні тіла. Отже, хоч анізотропія - властивість кристала, яка виникає внаслідок упорядкованого розміщення частинок, вона не є якісною особливістю кристала. І в некристалічних тілах може виникнути анізотропія, якщо в них унаслідок впливу зовнішніх факторів утворюється певний ступінь упорядкованості в розміщенні молекул.

На початку ХХ ст. остаточно склалися уявлення про **роль сил притягання та відштовхування** у кристалі. Якщо на кристал не діють будь-які зовнішні сили, то розміщення частинок відповідає рівності сил притягання і відштовхування, що діють на кожну частинку

з усіх боків. У разі дії на кристалічне тіло зовнішніх сил, які намагаються розтягнути його, відстань між частинками збільшується, а сили притягання переважають над силами відштовхування і після припинення дії зовнішньої сили повертають частинки в початкове положення. Навпаки, при спробі стиснути тіло, воно чинить опір, оскільки переважають сили відштовхування.

Особливий науковий інтерес становить також рідкокристалічний (або мезоморфний) стан речовини, що має структурні властивості, які є проміжними між властивостями твердого кристала і рідини.

Будова і властивості кристалів

Істотною особливістю кристалічного тіла є впорядкованість у розміщенні частинок, з яких воно побудоване: атомів, молекул, йонів тощо. Зручним способом описання цього розміщення частинок є **просторові ґратки**. Унаслідок упорядкованого розміщення частинок кристали набувають властивостей, яких не мають некристалічні тіла. Однією з таких властивостей є плоскогранність і сталість кутів між гранями монокристалів. Ця особливість кристалічних тіл часто відразу впадає в око, тому зовнішню форму кристалів було вивчено значно раніше, ніж експериментальне досліджено їхню внутрішню будову. Якщо ми говоримо про який-небудь кристал, то у нас виникає образ тіла, що має певну правильну форму, а не уявлення про впорядкованість у розміщенні частинок, хоч останнє є основною властивістю кристала. Найважливішими властивостями кристала, зумовленими закономірним розподілом частинок у ньому, є анізотропія, симетрія в розподілі напрямів з однаковими фізичними властивостями, однорідність.

Є. С. Федоров показав, що існує чотири типи просторових фігур (багатогранників), що заповнюють простір. Перші три типи фєдорівських ґраток - кубічні, четверта - гексагональна. Отже, за Федоровим, існують два основних типи просторових ґраток: кубічні та гексагональні. Йому належать також відкриття 32 сукупностей елементів симетрії для кристалічних тіл, 230 способів розміщення частинок у кристалах, відкриття кристалохімічного аналізу і створення спеціальної апаратури та методів дослідження кристалів. Велике наукове значення має застосування рентгенівського випромінювання для дослідження мікроструктури кристалів. Розробляючи теорію розсіювання рентгенівського випромінювання кристалами, Г. В. Вульф у Росії та Л. Брегг в Англії вивели важливе рівняння, яке називають формулою Вульфа - Бреґга:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (1.1)$$

де d - відстань між паралельними атомними площинами; θ - кут між напрямом падаючого променя і відбивальною атомною площиною кристала; λ - довжина хвилі рентгенівського випромінювання; $n = 1, 2, 3, \dots$

Формула Вульфа - Бреґга характеризує особливість відбивання рентгенівського випромінювання кристалом, яка є наслідком інтерпретації проміння, розсіяного атомами, розміщеними у вузлах просторової ґратки. Для визначення будови кристалів за допомогою рентгенівського випромінювання використовують рентгенівський аналіз, призначений для розшифрування рентгенограм. Для цього широко використовують метод спроб і помилок, який полягає в побудові такої моделі кристала, коли теоретично обчислена рентгеноструктурна картина збігається з експериментальною.

Будова і властивості рідин

На діаграмі стану речовини рідина займає проміжне положення між кристалом і газом. Тому при вивченні рідин виходили з подібності їх до газів або кристалів. До 20-х років ХХ ст. перевага віддавалась аналогії рідина - газ. Вважали, що рідина відрізняється

від газу лише тим, що в ній менше хаосу в розміщенні й русі частинок, більша густина, тобто рідина відрізняється від газу лише кількісно. Відмінність між рідиною і кристалом, що має як близький, так і далекий порядок, вважалась якісною, принциповою. Розвитку таких поглядів на природу рідин значно сприяла теорія Ван-дер-Ваальса, яка підтверджувалась експериментами Т. Ендрюса і з якої логічно випливає безперервний перехід рідина - газ. Проте аналіз експериментальних даних засвідчив, що **рідина має також багато спільного і з твердим тілом**. Про подібність рідини до твердого стану свідчить багато фактів. Так, відносна зміна об'єму тіл при плавленні дуже мала порівняно зі зміною об'єму при переході рідини в пару. Наприклад, питомий об'єм водяної пари в 1650 разів більший від питомого об'єму води за нормального тиску, а при плавленні твердих тіл збільшення об'єму не перевищує 10 %. Це відповідає збільшенню відстані між молекулами в середньому на 3,3 % і дає змогу дійти висновку про те, що в **рідинах молекули упаковані майже так само щільно, як і у твердих тілах**.

При малому збільшенні міжатомних віддалей при плавленні сили, які зв'язують атоми один з одним у кристалічній ґратці, продовжують діяти і після плавлення кристала, через що розміщення атомів у рідині зберігає сліди тієї впорядкованості, яка була в кристалі. Справді, так звана прихована теплота плавлення твердого тіла значно менша (в 30 - 40 разів) від прихованої теплоти випаровування. Прихована теплота - це кількість енергії, яку вбирає або віддає тіло при переході з одного стану в інший за сталої температури. Якщо віднести цю енергію до однієї молекули (атома), то вона може бути мірою роботи, яку треба затратити, щоб відокремити один атом від кристала або від рідини. Отже, теплоту плавлення або теплоту випаровування, віднесену до однієї молекули (атома), можна розглядати як міру того, наскільки в одному стані зв'язок між молекулами міцніший, ніж в іншому. *Дослід показує, що зміна сил зв'язку при переході речовини з твердого стану в рідкий у багато разів менша, ніж при переході з рідкого в газоподібний стан.*

Теплоємність тіл практично не змінюється при плавленні, що свідчить про збереження того характеру теплового руху молекул в рідині, який властивий для твердих тіл, тобто молекули рідини також здійснюють коливання навколо положень рівноваги. Незначні зміни теплоємності при плавленні стають зрозумілими, коли взяти до уваги, що характер теплового руху молекул залежить від сил взаємодії між ними, а значення цих сил майже не змінюється при переході речовини з твердого стану в рідкий, бо при цьому віддалі між молекулами майже не змінюються. Встановленню нових уявлень про природу рідини значною мірою сприяли результати дослідження молекулярної структури рідин рентгенографічним методом. Як правило, на рентгенограмах рідин можна виявити два-три досить чітких максимуми.

На рис. 1.2 зображено криву атомного розподілу для рідкої ртуті. Після відповідного опрацювання рентгенограм дістають залежність інтенсивності розсіяного рентгєнівського випромінювання від кута розсіяння. З цієї залежності визначають функцію радіального розподілу частинок. Якщо порівняти криву розподілу, наприклад, атомів у рідких металах з рентгенограмою для тих самих металів у твердому стані, то виявляється, що максимуми кривої розподілу в рідині практично збігаються з максимальними лініями на рентгенограмі твердого тіла.

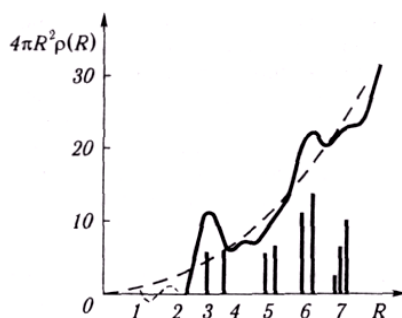


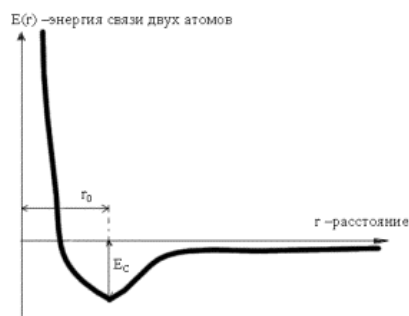
Рисунок 1.2

Звідси можна зробити висновок, що розплавлена кристалічна речовина, принаймні поблизу точки плавлення, зберігає сліди тієї будови, яку вона мала у твердому кристалічному стані. При підвищенні температури рідини вище від точки плавлення максимуми на кривій розподілу атомів (молекул) знижуються. Отже, з підвищенням температури розподіл частинок у рідині стає дедалі безладнішим.

Крім рентгенографії широко застосовують метод електроннографії, який з успіхом використовують при дослідженні будови молекул газів, кристалічної та аморфної структури тонких шарів, кінетики кристалізації та будови їх. Великі можливості має також метод нейтронографії, який ґрунтується на явищі розсіяння повільних нейтронів.

Зв'язки

Усі тіла складаються з атомів та молекул. Головною особливістю внутрішньої будови кристалічних тіл є дальній порядок, тобто строго дистанційна повторюваність елементів структури. Для аморфних тіл характерним є ближній порядок розміщення елементів структури (H_2O , скло). Основну роль у процесі об'єднання атомів у кристал грають електрони.



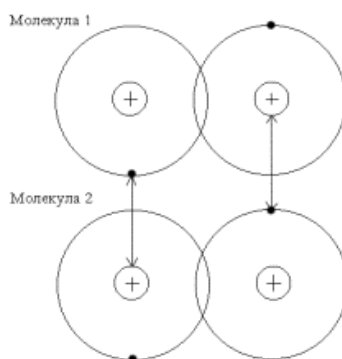


Рисунок 1.3

Якщо побудувати залежність сумарної енергії двох атомів від відстані, то він буде виглядати приблизно так, як показано на рис. 1.3 впливає:

1. Енергія прагне до нуля зі збільшенням відстані між іонами; іншими словами, нульова енергія відповідає повній відсутності взаємодії.
2. На великих відстанях енергія негативна та убуває зі зменшенням r ; це означає, що області $r > r_0$ іони притягаються.
3. При дуже малих відстанях енергія дуже швидко зростає, тобто іони відштовхуються, якщо $r < r_0$.
4. Функція має мінімум у крапці r_0 , що відповідає стану рівноваги; тут сила притягання в точності дорівнює силі відштовхування.

Згідно з сучасними уявленнями існує **чотири типи зв'язку в твердих тілах: іонний, ковалентний, металічний і Ван-дер-ваальсовий**. Відповідно до характеру сил зв'язку всі кристали поділяються на чотири групи. До першої групи належать **іонні кристали**. Типовим прикладом іонних кристалів є кристали NaCl, що складаються з почергово розміщених позитивних іонів Na і негативних іонів Cl (рис. 1.4). Іонні кристали звичайно не проводять електричного струму, оскільки в них електрони міцно утримуються на орбітах окремих іонів. Проте при нагріванні іонні кристали стають провідниками з іонною провідністю. У вузлах решітки знаходяться позитивні і негативні іони, які втримуються електричними силами притягання і відштовхування. Наприклад Na^+Cl^-

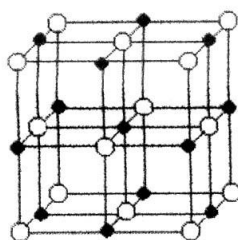


Рисунок 1.4

До другої групи належать **атомні кристали**. Вони побудовані з атомів, які зв'язані один з одним ковалентним зв'язком, тобто таким, який здійснюється внаслідок того, що у двох або кількох атомів є спільні електрони. До атомних кристалів належать, наприклад, кристали алмазу, сірки. На рис. 1.5 показано будову кристалічної ґратки алмазу. Атомні кристали не проводять електричного струму не лише за середніх, а й за високих температур і навіть у розплавленому стані. У вузлах знаходяться нейтральні атоми, між якими встановлюється ковалентний зв'язок.

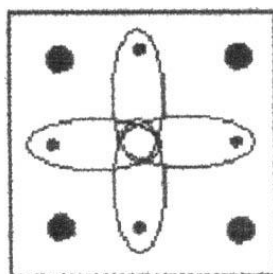


Рисунок 1.5

У разі **ковалентного** зв'язку сили зв'язку мають напрямлений характер. Так, у атомів алмазу зв'язки здійснюються у чотирьох напрямках, які утворюють один з одним кути $109^\circ 30'$. Другою особливістю тью ковалентного зв'язку є те, що сили діють як у напрямі прямої, що сполучає частинки, так і в напрямі, перпендикулярному до неї. Особливу групу кристалів становлять **метали**. З погляду міжатомних зв'язків метали і сплави металів можна розглядати як сукупність позитивних іонів, які містяться в середовищі вільних електронів, що хаотично рухаються. Природа металічного зв'язку істотно відрізняється від іонного зв'язку, але спільним для них є незалежність сил зв'язку від взаємної орієнтації частинок.

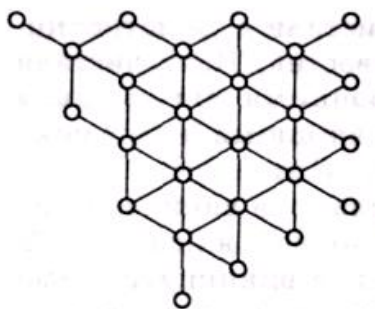


Рисунок 1.6

Метали відрізняються від інших кристалічних речовин доброю тепло- і електропровідністю, оптичною непрозорістю і високою відбивною здатністю (блиском). У вузлах знаходяться позитивно заряджені іони металу, між якими хаотично рухаються вільні електрони.

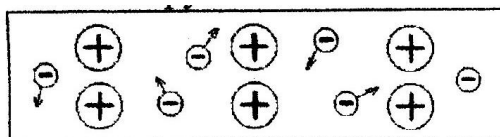


Рисунок 1.7

Ще одну групу кристалів становлять **молекулярні кристали** з ван-дер-ваальсовим зв'язком, що зумовлений електричною взаємодією між молекулярними диполями. Прикладами можуть бути кристали CO_2 , O_2 , в твердому стані. Низька точка плавлення, великі стисливість і коефіцієнт теплового розширення цих тіл свідчать про те, що цей тип зв'язку дуже слабкий. У деяких твердих тілах здійснюється не один, а два і більше типів зв'язку. Так, у кристалах графіту є три типи зв'язку: ковалентний і металічний у межах одного плоского шару та ван-дер-ваальсовий між шарами. Всі тіла, в тому числі й метали, розширюються при нагріванні. Дослід засвідчує, що лише збільшенням амплітуди коливань атомів теплове розширення тіл пояснити не можна. Треба, крім того, взяти до уваги характер сил, які діють між атомами і спричинюють коливання атомів навколо положення

рівноваги. Якби всі ці сили були гармонічними, тобто пропорційними зміщенню атома від положення рівноваги, то теплового розширення не було б. Насправді ці сили ангармонічні, що і зумовлює теплове розширення.

Криву потенціальної енергії двох атомів, що взаємодіють, зображено на рис. 1.8. Положенню рівноваги, або центру коливань, відповідає мінімум потенціальної енергії. Це положення характеризується віддаллю r_0 між атомами і відповідає рівності сил притягання і сил відштовхування між атомами. На віддалі $r < r_0$ переважає сила відштовхування, а на віддалі $r > r_0$ - сила притягання. При малому зміщенні атома з положення рівноваги сила, що його повертає в положення рівноваги, прямо пропорційна зміщенню. Проте при значному зміщенні пропорційність між зміщенням і зворотною силою порушується.

Якщо пересікти криву потенціальної енергії горизонтальними прямими, то повна енергія атома, що коливається, визначатиметься віддаллю відповідної прямої від осі абсцис. Точка, яка поділяє пополам кожну з цих прямих, визначає відповідне положення рівноваги.

Беручи до уваги, що на рис. 1.8 повна енергія зростає знизу вгору, і порівнюючи положення точок рівноваги, або центрів коливань, при різних енергіях, бачимо, що при збільшенні енергії атома, що коливається, положення центра коливань зміщується вправо. Отже, при нагріванні відстань між центрами коливань атомів має зростати, тобто тіло має розширюватися, що ми й спостерігаємо насправді.

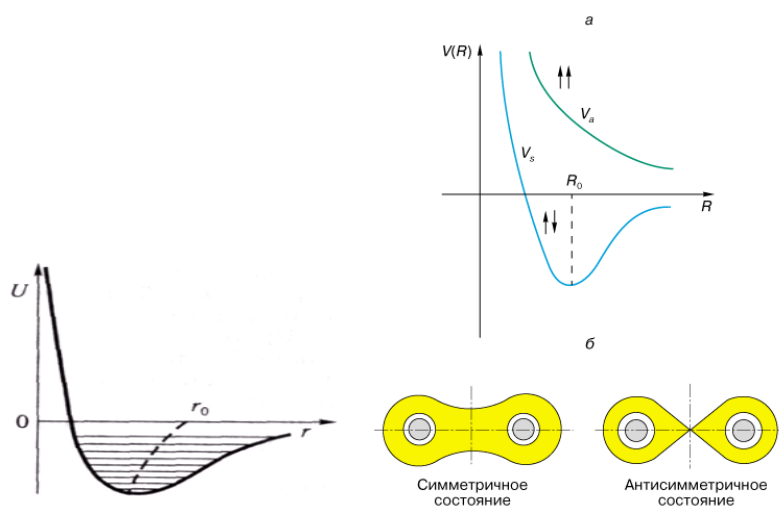


Рисунок 1.8 - а - енергія зв'язку молекули водню для станів з рівнобіжними й антипаралельними спінами; б - розподіл електронної щільності в молекулі водню для станів з антипаралельними і рівнобіжними спінами.

Що таке структура атома?

Цим поняттям позначається характер упорядкованості елементарних часток, що складають атом - електронів, протонів і нейтронів. З погляду визначення електричних, фізичних і хімічних властивостей матеріалів найбільш важливими є знання про упорядкованість електронів, тобто про структуру електронної оболонки атома. Упорядкованість нейтронів і протонів у ядрі дуже мало впливає на найважливіші властивості матеріалів.

Електрони в електронній оболонці розташовуються відповідно до визначених закономірностей. Енергетичний стан кожного електрона характеризується набором з чотирьох квантових чисел. При цьому відповідно до принципу Паулі в електронній оболонці не може бути двох електронів, у яких усі чотири квантових числа однакові. Квантові числа й енергія електронів можуть приймати лише дискретні значення.

Електронна оболонка кожного атома складається з визначеного числа шарів, причому кожен шар відповідає визначеному значенню головного квантового числа n . Це число може здобувати значення натуральних чисел 1, 2, 3 і т.п. Іноді ці шари позначаються буквами K, L, M і т.п.

Друге квантове число (чи орбітальне - квантове число) l може здобувати значення 0, 1, 2, 3... ($n-1$), де n значення головного квантового числа. Електрони на цих орбітах знаходяться в енергетичних станах, що позначаються буквами s, p, d, f. Електрони на орбітах можуть відрізнятися тільки значенням третього квантового числа (m)(чи ml) (магнітного орбітального квантового числа, що може приймати значення -1, ..., 0, ..., +1 де l – значення другого квантового числа) чи значенням четвертого квантового числа m_s , що може приймати тільки значення $+\frac{1}{2}$ і $-\frac{1}{2}$ і називається спіновим квантовим числом.

Від структури електронної оболонки атомів залежать багато властивостей речовин. Вирішальне вплив мають зовнішні, найбільш вилучені від ядра електрони. Ці електрони слабкіше усіх зв'язані з ядром і називаються валентними електронами. Шар, у якому знаходяться ці електрони, називається валентним шаром. Кількість електронів у цьому шарі визначає валентність елемента і його здатність з'єднуватися з іншими елементами.

Елементи, атоми яких мають у валентному шарі мало електронів (від 1 до 3), називаються металами і відрізняються великою питомою електричною провідністю. Це порозумівається тим, що ці електрони в металі відносно вільні, не зв'язані з жодним атомом жорстко і можуть вільно переміщатися між позитивними іонами, що утворюють кристалічні ґрати металу. Під дією зовнішнього електричного полюсу рух електронів стає спрямованим і виникає електричний струм. Елементи, у яких валентний шар цілком зайнятий електронами, сильно зв'язаними зі своїми атомами, є діелектриками. Між цими двома крайніми випадками лежить ряд речовин, що мають проміжні властивості. Більшість їх є напівпровідниками.

Зі структурою електронної оболонки атомів зв'язані і магнітні властивості тіл. Матеріали, у яких в електронній оболонці однакова кількість електронів з позитивними і негативними спінами m_s , тобто магнітні моменти яких скомпенсовані, є діамагнетиками. Інші матеріали, у яких магнітні моменти не скомпенсовані, є парамагнетиками. У деяких з них в області температур нижче так названої крапки Кюрі відбувається під дією магнітного поля рівнобіжна орієнтація магнітних моментів. Такі матеріали називаються феромагнетиками. У деяких випадках при температурі нижче крапки Кюрі відбувається антипаралельна орієнтація магнітних моментів. Такі матеріали називаються антиферомагнетиками. При температурі вище крапки Кюрі як феромагнітні, так і антиферомагнітні матеріали поведуться як парамагнітні. Для атомів феромагнітних елементів типово те, що в їхній електронній оболонці має не цілком зайнятий внутрішній шар, на якому мають електрони з некомпенсованими спіновим магнітним моментом.

При достатньому наближенні атомів (молекул) між ними виникає взаємодія, що призводить до виникнення сил притягання є відштовхування. Розглянемо коротко природу цих сил.

Іонний зв'язок

Іонний зв'язок характерний для сполук, у яких один елемент є металом, а інший близький до останньої групи Періодичної системи елементів, наприклад для щелочно-галоїдних сполук (NaCl, KBr, Li) іонний зв'язок являє собою кулонівську взаємодію різнойменно заряджених іонів. Однак електростатичні сили не в змозі удержати систему в рівновазі, тому іонний зв'язок ніколи не буває "чистим". При зближенні іонів виникають сили відштовхування неелектростатичної природи. Це квантово-механічні сили, обумовлені принципом Паулі. Відповідно до цього фундаментального принципу квантової механіки, два електрони з однаково спрямованими спінами (власний момент обертання частинки) не можуть знаходитися в тому самому квантовому стані, тобто на тому самому енергетичному рівні. Тому електронні оболонки атомів не можуть проникати друг у друга, вони відштовхуються.

Загальний характер залежності енергії зв'язку від міжатомної відстані для іонного типу зв'язку показаний на рис. 1.9. Такий вид енергії означає, що на великих відстанях між атомами діють сили притягання, що повільно прагнуть до нуля при $r \rightarrow \infty$ (кулонівське притягання різнойменних іонів), а на досить близьких відстанях превалюють сили відштовхування, що швидко прагнуть до нескінченності при $r \rightarrow 0$ (квантово-механічні сили, обумовлені принципом Паулі). r_0 визначає положення стійкої рівноваги і є постійних ґрат.

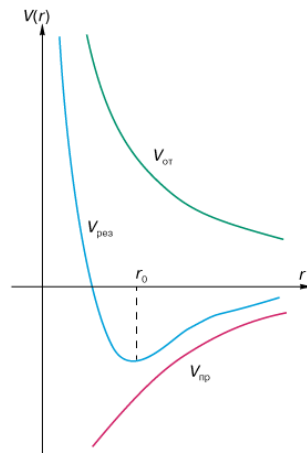


Рисунок 1.9 - Енергія зв'язку іонної сполуки. $V_{рез}(r)$ - результуюча енергія зв'язку, $V_{от}$ - енергія відштовхування, $V_{пр}$ - енергія притягання, r_0 - рівноважна міжатомна відстань, що відповідає мінімуму енергії зв'язку.

Ван-дер-Ваальсовий зв'язок

Навіть у тих атомах і молекулах, електричний дипольний момент яких дорівнює нулю, буде існувати флюктуючий дипольний момент, зв'язаний з миттєвим положенням електрона в атомі. Миттєве електричне поле, зв'язане з цим моментом, приведе до виникнення індукованого дипольного моменту в сусідніх атомах. У середньому взаємодію дипольного моменту вихідного атома з індукованими дипольними моментами сусідніх атомів приведе до притягання між атомами, що вигідно енергетично, тому що знижується енергія системи. Енергія ван-дер-ваальсової взаємодії убиває з відстанню як $1/r^6$: випадково виниклий дипольний момент \vec{p}_1 створює електричне поле

$$\vec{E} \approx \vec{p}_1/r^3.$$

Це поле поляризує сусідній атом, створюючи диполь

$$\vec{p}_2 = \alpha \vec{E} \quad (\alpha - \text{діелектрична сприйнятливість}).$$

Енергія взаємодії цих диполів дорівнює потенційній енергії диполя \vec{p}_2 в поле \vec{E} ,

$$U = -(\vec{p}_2 \vec{E}) \approx 1/r^6.$$

Більш строгий квантово-механічний розрахунок приводить до того ж результату. Величина енергії зв'язку для кристалів з ван-дер-ваальсовою взаємодією на один-два порядків менше, ніж в іонних, тому відповідні речовини мають низьку крапку плавлення і кипіння. Ван-дер-ваальсовий зв'язок переважає в інертних газах, що кристалізуються при

температурах порядку 10 - 100 К, у молекулярних кристалах, що побудовані не з окремих атомів, а з молекул. Такими є водень, у вузлах ґрат якого знаходяться молекули H_2 , фуллерени - кристали, що складаються з молекул, що містять шістдесят атомів вуглецю (C_{60}), і ін.

Ковалентний зв'язок

Класичний приклад ковалентного зв'язку - молекула водню H_2 (два електрони і два протони), головну роль в утворенні якої грають обмінні сили. Це сили квантово-механічної природи. Виникають вони через того ж самого кулонівської взаємодії електронів і принципу Паулі, що враховує кореляцію в русі електронів, обумовлений наявністю спина. Рівняння Шрєдингера для молекули водню має два рішення: симетричне щодо перестановки координат електронів (заміна місцями), що відповідає стану з антипаралельними спінами електронів і антисиметричне, коли спіни рівнобіжні. Енергія взаємодії, що відповідає кожному з цих рішень, показана на рис. 1.10, а. Стійкий стан молекули виходить тільки для симетричного рішення (сполучний стан). На рис. 1.10, б показаний розподіл щільності електронів у молекулі водню. Щільність електронів у центрі лінії, що з'єднує обоє ядра у випадку симетричного рішення, найбільша, а у випадку антисиметричного звертається в нуль. Симетричне (сполучне) стан енергетично більш вигідний, тому що електрони одночасно взаємодіють з обома ядрами і за рахунок цього знижується енергія системи.

Для стану, коли спіни антірівнобіжні, відбувається взаємна компенсація спінів зовнішніх валентних електронів. Таким чином, при утворенні молекули електрони в зовнішніх оболонках атомів перебудовуються так, що валентності атомів насичуються, тому що насичення валентностей складається в зовнішній компенсації спінів валентних електронів, тому хімічну валентність варто визначати числом електронів зовнішньої оболонки з некомпенсованим спіном. З цієї причини шляхетні гази не можуть утворювати ковалентних кристалів - обміну електронів з іншими атомами ні, тому що електронні оболонки заповнені цілком. Класичним прикладом ковалентних кристалів є напівпровідники алмаз, кремній, германій. У вуглецю є два електрони в *s*-стані, два в *p*-стані. При зближенні атомів електронні оболонки перебудовуються так, що всі чотири електрони стають неспареними. Розподіл електронної щільності виявляється сильно неоднорідним, спрямованим і володіє тетраедричною симетрією, характерної для структури даних кристалів. У напівпровідникових сполуках елементів III і V груп, а також II і VI груп Періодичної системи, таких, як GaAs, Zn, міжатомний зв'язок представляє вже суміш ковалентної й іонний складових.

Металевий зв'язок

У металах багато вільних електронів. Електрони можуть переміщатися з одного атома на інший. Зв'язок між атомами кристала стає колективізованою. Тому в найпростішому випадку металевий зв'язок можна чи розглядати як межа ковалентного зв'язку, чи як межа іонної (наприклад, металевий натрій можна представити як $Na^+ + e^-$). При всій штучності такого підходу в цьому є щось корисне. Рис. 1.10 демонструє розподіл щільності електронного заряду в кристалах з різним типом зв'язку і перехід від ковалентного зв'язку до металевого.

Із самого початку свого розвитку теорія металів ґрунтувалася на найпростішій моделі, у якій електрони провідності розглядалися як ідеальний газ вільних часток. Перші роботи, у яких електронний газ у металі описувався за допомогою класичної статистики, не змогли пояснити усі властивості металів. Однак покладена в їхню основу модель була настільки вдалою, що доповнення її принципом Паулі принципом дивно гарному поясненню властивостей, що експериментально спостерігаються, таких електропровідність, теплопровідність металів і ін. Успіх моделі вільних електронів був парадоксальним, оскільки в металі електрони рухаються в поле сильного іонного кристалічних (періодичного) потенціалу. Облік періодичності діючого на електрони в кристалі іонного потенціалу дозволив показати, що

їхній енергетичний спектр має зонну структуру, а енергія електронів є функцією імпульсу (точніше, квазіімпульсу - цим підкреслюється, що електрон рухається в кристалі).

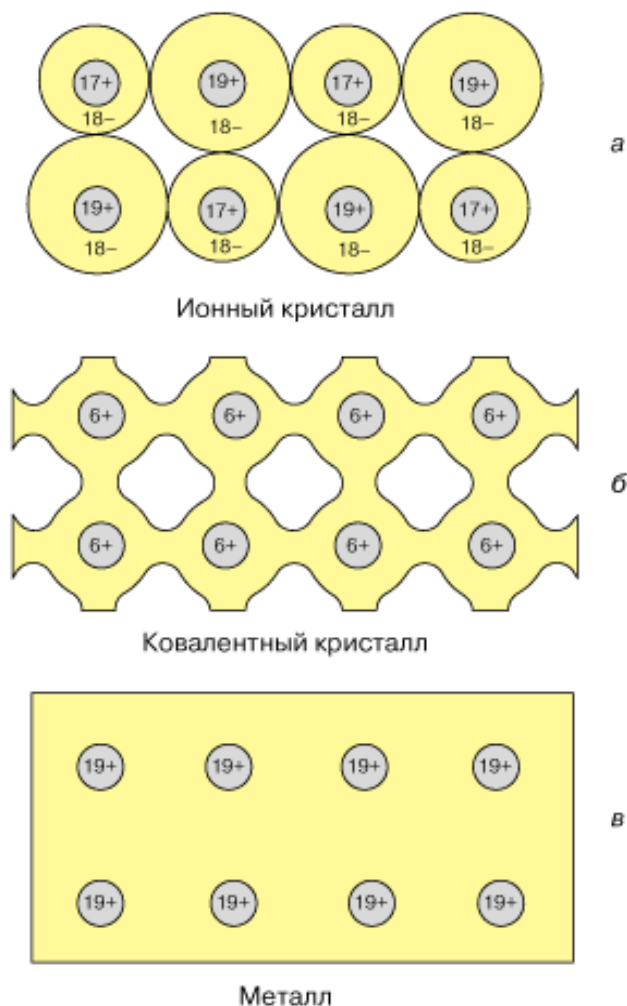


Рисунок 1.10 - Схематичне двомірне зображення розподілу електронного заряду у твердих тілах: а - іонний кристал, б - ковалентний кристал, в - метал.

Хімічні зв'язки

Атом водню складається з об'єднаних електрона і протона. Установлено, що електрон в атомі водню поблизу ядра має меншу енергію, чим на нескінченному видаленні від нього (цей рівень приймають за нуль). Мінімум енергії досягається як свого роду компроміс між кінетичною і потенційною енергією і дуже важливо, що цей мінімум дійсно існує. У пошуках мінімуму енергії електрон прагнути бути ближче до ядра.

А чи будуть прагнути зблизитися два атоми водню, щоб зменшити сумарну енергію? Дійсно, вони зближаються й у результаті утворять молекулу водню. Таке об'єднання атомів називають хімічним зв'язком, що вивчає хімія.

Хімічний зв'язок можна пояснити, тільки спираючись на електричні і деякі квантові явища. І в такому положенні знаходиться не тільки хімія, але і, наприклад, металургія. Якщо велике число атомів, зібравши разом, утворять тверде тіло, то причину цього треба знову шукати в особливостях поведінки електронів. Тому всі механічні властивості твердих тіл, включаючи твердість і високу міцність, виходять і з електричних властивостей тих

компонентів, з яких вони складаються. Перш ніж говорити про види хімічних зв'язків, торкнемося деяких загальних питань про характер сил, що беруть участь в утворенні хімічного зв'язку.

По-перше, це повинні бути сили притягання. На цю роль претендують сили кулонівського притягання різнойменних зарядів. Ці сили убувають пропорційно квадрату відстані між зарядами. Наприклад, добре відомо, що натрій легко віддає свій зовнішній (так називаний, валентний) електрон e^- і перетворюється в позитивний іон Na^+ . З іншої сторони хлор з легкістю приєднує e^- . Тому, e^- , що залишив атом натрію, попадає на оболонку атома хлору. У результаті утворюється позитивно заряджений іон натрію і негативно заряджений іон хлору Cl^- . Ці два іони притягаються друг до друга. Однак поки не ясно, чому молекула $NaCl$ існує у виді стійкої структури з відстанню між Na і Cl , рівним 0,28 нм. Що перешкоджає подальшому зближенню? Адже кулонівські сили безупинно зростають зі зменшенням відстані між зарядами. Це вірно, але між іонами діють не тільки сили електростатичної природи. Якщо іони зближаються так, що їхні електронні оболонки починають помітно спотворюватися, то виникають сили, що перешкоджають цьому. Ці відразливі сили виникають на малих відстанях і вступають у гру тільки тоді, коли відстань між іонами порівняно з розмірами атомів. Таким чином, існують два види сил, протилежних по характері впливу на іони. Рівновага між ними визначає стаціонарне значення відстані між іонами r_0 .

Дефекти в реальних кристалах

Ідеально-правильна структура монокристалів тільки в порівняно невеликих обсягах. Дефекти: крапкові, лінійні, поверхневі, об'ємні. Найпростіші крапкові дефекти кристалів розділяються на **атомні, електронні енергетичні**. До атомного належать дефекти по Шоткі і по Френкелю. Якщо атом з решітки пішов, то з'являється вакансія- дефекти Френкеля. Дефекти по Шоткі, коли відсутні атоми або іони у вузлах ґрат. Дефектами по Френкелю є сукупність вільного (порожнього) вузла і близько знаходиться міжвузельного атома.

Домішкові атоми розташовуються як між вузлами, так і заміняють атоми основної речовини у вузлах ґрат.

Дефекти кристалів розподіляються по **геометричним та енергетичним** признакам. По геометричним признакам розподіляються на: точкові, лінійні, поверхневі та об'ємні. Точкові дефекти поділяються на: атомні, електронні та енергетичні. До атомних дефектів відносяться – дефекти по Шоткі, по Френкелю, домішкові атоми. За рахунок флуктуації енергії кристалічної ґратки деякі атоми покидають свій вузол, в результаті чого виникає міжвузлений атом та вакансія - **дефект по Френкелю**.

Найпростіші крапкові дефекти кристалів розділяються на атомні, електронні і енергетичні. До атомного належать дефекти по Шоткі і по Френкелю. Якщо атом з решітки пішов, то з'являється вакансія - дефекти Френкеля. Дефекти по Шоткі, коли відсутні атоми або іони у вузлах ґрат. Дефектами по Френкелю є сукупність вільного (порожнього) вузла і близько знаходиться міжвузельного атома.

Домішкові атоми розташовуються як між вузлами, так і заміняють атоми основної речовини у вузлах ґрат.

Електронні дефекти - це електрони, що вільно блукають по кристалу, вони є особливими точками електронного поля і центрами розсіювання. Електронне поле електронів діє на ґрати цілком деформуючи неї. Не зайняті електрони енергетичні рівні приводять до появи дірок. Сукупність електронів і дірок, зв'язаних між собою кулонівськими силами, називається екситон. Електрони своїм власним електронним полем утворюють локальну полярну навколишнього середовища, що притягає електрони, змушуючи рухатися в обмеженій області простору і такий квантовий стаціонарний стан електронів називається полярон.

Фонон – це приклад енергетичного дефекту. Фонон – квант теплових коливань ґратки. Концентрація точкових дефектів розраховується за формулою:

$$n = n_0 \cdot e^{\left(\frac{E}{kT}\right)} \quad (1.2)$$

де n - концентрація атомів ґратки; k - постійна Больцмана; E - енергія виникнення точкового дефекту.

Лінійні дефекти

Лінійні дефекти - це порушення правильності структури уздовж деяких ліній, дислокації (крайні, гвинтові). Якщо одна з атомних площ. обривається в середині кристала, то край цієї лінії утворить крайню дислокацію. Гвинтова дислокація утвориться внаслідок сповзання двох атомних напівплощин на один період одна від однієї, починаючи з деякої лінії.

Узагалі дислокація в кристалах - це накладення лінійної і гвинтової дислокацій. Дислокація кількісно характеризується густиною і вектором Бюргерса. Під густиною дислокації розуміють кількість дислокацій ліній на одній площ. поверхні кристалів. Вектор Бюргерса виражає в міру створення ґрати, обумовлене наявністю дислокацій.

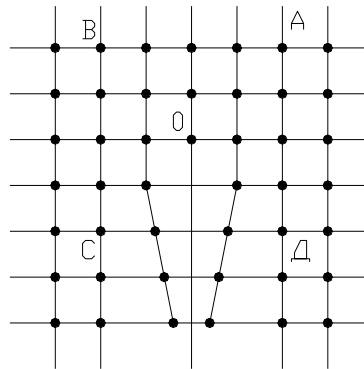


Рисунок 1.11

Дислокаційний механізм пластичної деформації

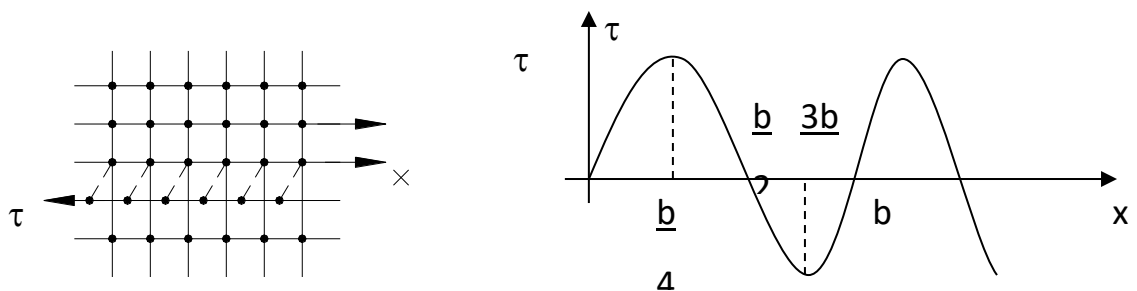


Рисунок 1.12

$$\tau = A \sin 2\pi x/b$$

Для визначення A використовується:

$$\sin 2\pi x/b \approx 2\pi x/b$$

$$\tau \approx A \frac{2\pi x}{b} \quad \text{для будь-якої деформації.}$$

з. Гука ($\tau = G x/d$, G - модуль зсуву. x - деформація.

$$A = G \frac{y}{2\pi d} \quad \tau = G \frac{y}{2\pi d} \sin 2\pi x/y \quad \text{закон зв'язку } x = y/4$$

$$\tau_{\max} = G y / 2\pi d ; y = d$$

$$\tau_{\max} = G / 2\pi \approx 1010 \text{ Па} \quad \text{напруження.}$$

Механічні властивості твердих тіл

Діаграма розтягання. Величина, що характеризує стан деформованого тіла, називається механічною напругою. У будь-якому перетині деформованого тіла діють сили пружності, що перешкоджають розриву цього тіла на частині. Чи напругою, точніше, механічною напругою називають відношення модуля сили пружності F до площі поперечного перерізу S тіла.

$$\sigma = F/S$$

У СІ за одиницю напруги приймається $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$, як і для тиску. У випадку стиску напруга аналогічна тиску в газах і рідинах. Для дослідження деформації розтягання стрижень за допомогою спеціальних пристроїв піддають розтягання, а потім вимірюють подовження зразка і виникаюче в ньому напруга. За результатами дослідів вичерчують графік залежності напруги σ від відносного подовження ϵ , що одержав назву діаграми розтягання.

Закон Гука

Дослід показує: при малих деформаціях напруга σ прямо пропорційна відносному подовженню ϵ (ділянка ОА діаграми). Ця залежність, називана законом Гука, записується так:

$$\sigma = E|\epsilon| \quad (1.3)$$

Відносне подовження ϵ у формулі (1.3) взято по модулі, тому що закон Гука справедливий як для деформації розтягування, так і для деформації стиску, коли $\epsilon < 0$. Коефіцієнт пропорційності E , що входить у закон Гука, називається модулем чи пружності модулем Юнга. Модуль Юнга визначають по формулі (1.3), вимірюючи напругу σ і відносне подовження ϵ при малих деформаціях. Для більшості широко розповсюджених матеріалів модуль Юнга визначений експериментально. Так, для хромонікелевої сталі $E=2,1 \cdot 10^{11} \text{ Па}$, а для алюмінію $E=7 \cdot 10^{10} \text{ Па}$. Чим більше модуль Юнга, тим менше деформується стрижень за інших рівних умов (однакових F , S , l_0). Модуль Юнга характеризує опірність матеріалу пружної деформації чи розтягання стиски.

Підставивши у формулу (1.3) $\sigma = F/S$ і $\epsilon = |\Delta l|/l_0$, одержимо:

$$F/S = E - |\Delta l|/l_0$$

Звідси

$$F = SE/l_0 - |\Delta l|. \quad (1.4)$$

Позначимо

$$SE/l_0 = k, \text{ тоді}$$

$$F = k|\Delta l|. \quad (1.5)$$

Таким чином, твердість k стрижня прямо пропорційна добутку модуля Юнга на площу поперечного перерізу стрижня і обернено пропорційна його довжині.

Механічною напругою називають відношення модуля сили пружності до площі поперечного перерізу тіла:

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

При малих деформаціях напруга прямо пропорційна відноському подовженню. Ця залежність називається законом Гука:

$$\sigma = E|\varepsilon|, \text{ де } E - \text{модуль Юнга.}$$

$$\left. \begin{array}{l} \sigma = \frac{F}{S} \\ \sigma = E|\varepsilon| \\ \varepsilon = \frac{|\Delta l|}{l_0} \end{array} \right\} \Rightarrow F = \frac{SE}{l_0} |\Delta l|$$

Позначимо $\frac{SE}{l_0} = k$, тоді $F = k|\Delta l|$

Межі пропорційності і пружності. Ми вже говорили, що закон Гука виконується при невеликих деформаціях, а, отже, при напругах, що не перевершують деякої межі. Максимальна напруга $\sigma_{п}$ (див. рис. 1.12), при якому ще виконується закон Гука, називають межею пропорційності. Якщо збільшувати навантаження, то деформація стає нелінійною, напруга перестане бути прямо пропорційним відноському подовженню. Проте, при невеликих нелінійних деформаціях після зняття навантаження форма і розміри тіла практично відновлюються. Максимальна напруга, при якому ще не виникають помітні залишкові деформації (відносна залишкова деформація не перевищує 0,1%), називають межею пружності $\sigma_{п}$. Межа пружності перевищує межа пропорційності лише на соті частки відсотка.

Межа міцності. Якщо зовнішнє навантаження така, що напруга в матеріалі перевищує межа пружності, те після зняття навантаження зразок, хоча небагато і коротшає, але не приймає колишніх розмірів, а залишається деформованим.

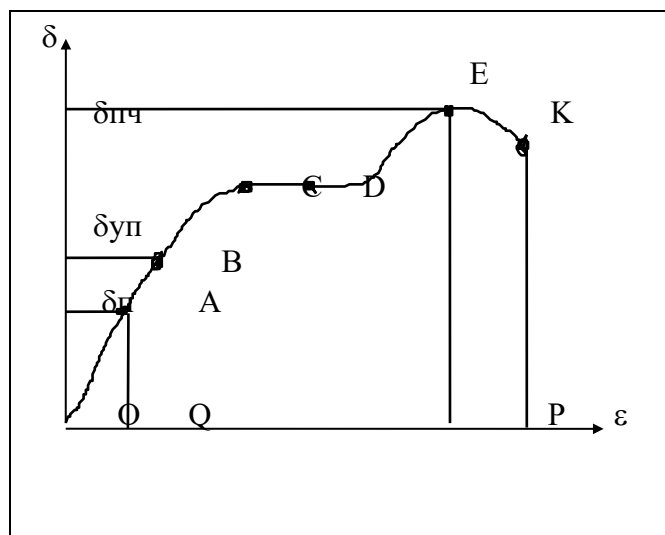


Рисунок 1.13

В міру збільшення навантаження деформація наростає усе швидше і швидше. При деякій значенні напруги, що відповідає на діаграмі крапці С, подовження наростає практично без збільшення навантаження. Це явище називають плинністю матеріалу (ділянка CD). Крива на діаграмі йде цьому майже горизонтально. Далі зі збільшенням деформації крива

напруг починає небагато зростати, і досягає максимуму в крапці Е. Потім напруга різка спаде, і зразок порушується (крапка К). Таким чином, розрив відбувається після того, як напруга досягає максимального значення $\sigma_{пч}$, названого межею міцності (зразок розтягується без збільшення зовнішнього навантаження аж до руйнування). Ця величина залежить від матеріалу зразка і якості його обробки.

Дослідження розтягування (стиску) твердого тіла дозволяють установити, від чого залежить коефіцієнт твердості в законі Гука. Діаграма розтягання, отримана експериментально, дає досить повну інформацію про механічні властивості матеріалу і дозволяє оцінити його міцність.

Пластичність і крихкість

Пружність. Тіло з будь-якого матеріалу при малих деформаціях поводить, як пружне. Його розміри і форма відновлюються при знятті навантаження. У той же час усі тіла тією чи іншою мірою можуть випробувати пластичні деформації.

Механічні властивості матеріалів різноманітні. Такі матеріали, як чиста гума чи сталь виявляють пружні властивості при порівняно великих напругах і деформаціях. Для сталі, наприклад, закон Гука виконується аж до $\epsilon = 1\%$, а для гуми - до десятків відсотків. Тому такі матеріали називають пружними.

Пластичність

У мокрої глини, чи пластиліну свинцю область пружних деформацій мала. Матеріали, у яких незначні навантаження викликають пластичні деформації, називають пластичними. Розподіл матеріалів на пружні і пластичні значною мірою умовно. У залежності від виникаючих напружень той самий матеріал буде поводитися чи як пружний, чи як пластичний. Так, при дуже великих напругах сталь виявляє пластичні властивості. Це широко використовують при штампуванні сталевих виробів за допомогою преса, що створює величезне навантаження. Але після сильного нагрівання їм легко додати куванням будь-яку форму. Свинець пластичний і при кімнатній температурі, але здобуває яскраво виражені пружні властивості, якщо його остудити до температури нижче $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Крихкість

Велике значення на практиці має властивість твердих тіл, названа крихкістю. Матеріал називають тендітним, якщо він руйнується при невеликих деформаціях. Виробу зі скла і порцеляни тендітні, тому що вони розбиваються на шматки при падінні на підлогу навіть з невеликої висоти. Чавун, мармур, янтар також мають підвищену крихкість, і, навпаки, сталь, мідь, свинець не є тендітними. У всіх тендітних матеріалів напруга дуже швидко росте зі збільшенням деформації, вони руйнуються при дуже малих деформаціях. Так, чавун руйнується при відносному подовженні $0,45\%$. У сталі ж при $0,45\%$ деформація залишається пружною і руйнування відбувається при 15% .

Пластичні властивості в тендітних матеріалів практично не виявляються. Дані більш точні визначення пружності, пластичності і крихкості матеріалів. Ми тепер краще представляємо, що позначають ці слова, що нерідко зустрічаються в повсякденному житті.

Деформація твердого тіла - зміна його форми чи об'єму. Розтягніть гумовий шнур за кінці. Очевидно, ділянки шнура змістяться друг щодо друга; шнур виявиться деформованим - стане довше і тонше. Деформація виникає завжди, коли різні частини тіла під дією сил переміщуються неоднаково. Шнур, після припинення дії на нього сил, повертається у вихідний стан. Деформації, що цілком зникають після припинення дії зовнішніх сил, називаються пружними. Крім гумового шнура, пружні деформації випробують пружина, сталеві кульки при зіткненні і т.п. Тепер стисніть шматочок пластиліну. У ваших руках він легко

прийме будь-яку форму. Первісна форма пластиліну не відновиться сама собою. Пластилін “не пам'ятає” яка форма була у нього спочатку. Деформації, що не зникають після припинення дії зовнішніх сил, називаються пластичними. Пластичну деформацію, при невеликих, але не короточасних впливах випробують віск, глина, свинець.

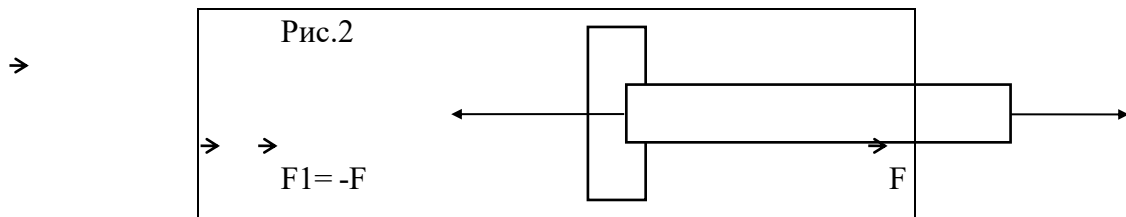


Рисунок 1.14

Деформація розтягання (стиску)

Якщо до одного стрижня, закріпленому одним кінцем, прикласти силу F уздовж осі стрижня в напрямку від цього кінця (рис. 1.15), то стрижень піддається деформації розтягання. Деформацію розтягання характеризують абсолютним подовженням.

$$\Delta l = l - l_0$$

і відносним подовженням

$$\varepsilon = \Delta l / l_0$$

де l_0 - початкова довжина, а l - кінцева довжина стрижня.

Деформацію розтягання випробують троси, канати, ланцюги в піднімальних пристроях, стяжки між вагонами і т.п. При малих розтяганнях ($l_0 \ll l$), деформації більшості тіл пружні.

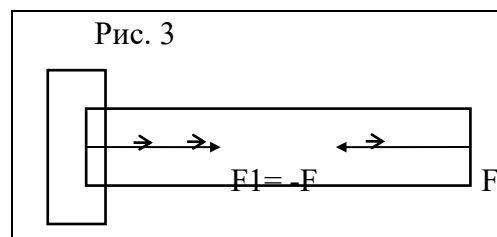


Рисунок 1.15

Якщо на той же стрижень подіяти силою F , спрямованої до закріпленого кінця (мал. 3), то стрижень піддається деформації стиску. У цьому випадку відносна деформація негативна: $\varepsilon < 0$.

При чи розтяганні стиску змінюється площа поперечного перерізу тіла. Це можна знайти, якщо розтягти гумову трубку, на яку попередньо надіто металеве кільце. При досить сильному розтяганні кільце падає. При стиску, навпаки, площа поперечного перерізу тіла збільшується без зміни об'єму тіла. У реальних твердих тіл при деформації зрушення обсяг також не міняється. Деформаціям зрушення піддаються всі балки в місцях опор, заклепки і болти, що скріплюють деталі і т.п. Зрушення на великі кути може привести до руйнування тіла - зрізу. Зріз відбувається при роботі ножиців, долота, зубила, зубів пилки.

Вигин і крутіння

Більш складними видами деформації є вигин і крутіння. Деформацію вигину випробує, наприклад, навантажена балка. Крутіння відбувається при загортанні болтів, обертанні валів машин, свердлів і т.п. Ці деформації зводяться до неоднорідного чи розтягання стиску і неоднорідному зрушенню.

Усі деформації твердих тіл зводяться до розтягання (стиску) і зрушенню. При пружних деформаціях форма тіла відновлюється, а при пластичних не відновлюється.

Пружинні особливості твердих тіл відносно від їхньої деформації вивчають по діаграмі напружень. Верхню границю напруження, при якій ще виконується лінійна залежність між ε і σ називають границею пропорціональності (пружності). За нею в тілах виникають деформації, що зберігають і після припинення дії зовнішніх сил (залишкова деформація) і напруга, при якому виявляється залишкова деформація $\varepsilon_0 \sim 0,2\%$, називають границею плинності. Якщо при першій деформації тіла напруга була $>$ границі пружності і повторно деформувати тіло, то границя пружності його збільшиться, це називають наклепом.

Робота пружинної деформації

Деформаційне тіло здатне виконувати роботу за рахунок енергії пружинної деформації. Знайдемо пружинну енергію тіла.

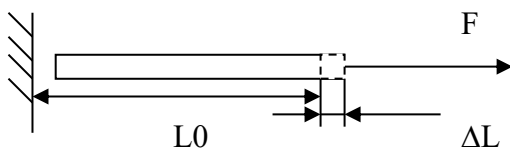


Рисунок 1.17

Сила знаходиться зі значення напруги:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon = \frac{F}{S} \Rightarrow$$

$$F(x) = \left(\frac{E \cdot S}{\ell_0} \right) \cdot x$$

$$A = \int_0^{\Delta \ell} F \cdot dx = \int_0^{\Delta \ell} \frac{E \cdot S}{\ell_0} \cdot x dx = \frac{E \cdot S}{\ell_0} \cdot x^{\frac{2}{2}} = \frac{E \cdot S}{\ell_0} \cdot \Delta \ell^{\frac{2}{2}}$$

$$A = \frac{1}{2} \cdot \frac{E \cdot S}{\ell_0} \cdot \left(\frac{\Delta \ell}{\ell_0} \right)^2$$

$$A = \frac{1}{2} \cdot EV\varepsilon^2 \quad - \text{робота; } V - \text{об'єм.}$$

$$W = \frac{E\varepsilon^2}{2} \quad - \text{густина енергії пружної деформації}$$

Розглянемо механічні властивості твердого тіла на прикладі деформації розтягання. У будь-якому перетині деформованого тіла діють сили пружності, що перешкоджають розриву цього тіла на частини.

Закон Гука виконується тільки при невеликих деформаціях, а отже, при напругах, що не перевершують деякої межі. Максимальна напруга, при якій ще виконується закон Гука називають межею пропорційності.

Якщо зовнішнє навантаження таке, що напруга в матеріалі перевищує межу пружності, то після зняття навантаження тіло залишається деформованим. При деякій значенні напруги, що відповідає на діаграмі крапці З, подовження наростає практично без збільшення навантаження. Це явище називається плинністю матеріалу (ділянка CD).

Далі зі збільшенням деформації крива напружень починає небагато зростати і досягає максимуму в крапці Е. Потім напруга різко спадає і тіло руйнується. Розрив відбувається після того, як напруга досягає максимального значення $\sigma_{нч}$, названого межею міцності.

При пружних деформаціях розміри і форма тіла відновлюються при знятті навантаження.

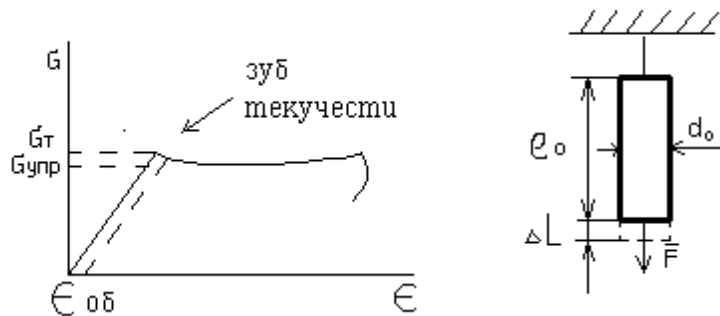


Рисунок 1.17

$$\begin{aligned} \epsilon_{об} = 0.2\% \quad T = const \quad \epsilon = const \quad F = const \\ G = \frac{F}{S} \quad \epsilon = \frac{l_0}{e_0} \\ G = E \cdot \epsilon \end{aligned}$$

Напруга $G_{упр}$ -максимальна напруга, при якій в результаті розвантаження немає залишкової деформації.

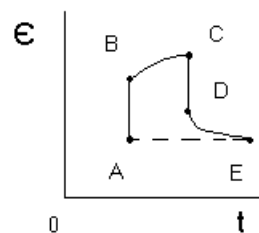


Рисунок 1.18

Явище яке показує ABCDE має назву – пружна післядія. Робота пружної деформації дорівнює:

$$A = \frac{ES}{\ell} \cdot \frac{(\Delta\ell)^2}{2} \cdot \frac{\ell_0}{\ell}$$

U-потенціальна енергія пружної деформації.

$$U = \frac{1}{2} \cdot E\nu\epsilon^2$$

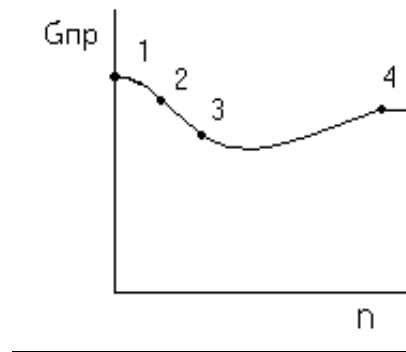
Крива Одінга (міцності).

Рисунок 1.19

$n_{деф}$ – концентрація дефектів. 1-теоретична міцність (недосягаєма). 2-кристалічні уси (сверхміцні). 3-сверхчисті матеріали (99,999). 4-реальні метали та сплави (з домішками).

ЛЕКЦІЯ 2

Статистичний і термодинамічний методи дослідження

Число атомів (молекул) у будь-якій тілі величезне. Наприклад, в 1 см^3 газу, близького по своїх властивостях до ідеального, при нормальних умовах міститься $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул. У конденсованих станах - рідкому і твердому порядку 10^{22} частинок/ см^3 . Якщо вважати, що рух кожного атома (молекули) речовини підкоряється другому закону Ньютона, то не може бути і мови не тільки про рішення диференціальних рівнянь руху окремих частинок речовини, але навіть і про написання цих рівнянь. Тому поведінка окремої молекули (атома) тіла, наприклад, її траєкторія, послідовність зміни її станів, не може бути вивчено методами класичної механіки.

Макроскопічні властивості систем, що складаються з дуже великого числа частинок, вивчаються статистичним методом. Статистичний метод заснований на використанні теорії ймовірностей і визначених моделей будівлі досліджуваних систем. Розділ теоретичної фізики, у якому фізичні властивості систем вивчаються за допомогою статистичного методу, називається *статистичною фізикою* (фізичною статистикою). У сукупному поведінці великого числа частинок виявляються особливі закономірності, названі статистичними закономірностями. У системі, що складається з великого числа частинок, існують деякі середні значення фізичних величин, що характеризують усю сукупність частинок у цілому. Так, у газі існують середні значення швидкостей теплового руху молекул і їхніх енергій. У твердому тілі існує середня енергія, що приходить на кожен ступінь волі коливального руху частинки, і т.п. Усі властивості системи частинок обумовлені не тільки індивідуальними властивостями самих частинок, але також особливостями їхніх сукупних рухів і середніх значень динамічних характеристик частинок (середні швидкості, середні енергії і т.п.).

Крім статистичних закономірностей існують динамічні закономірності, що описують рухи окремих частинок. Зв'язок між динамічними і статистичними закономірностями виявляється в тім, що закони руху окремих частинок впливають на опис властивостей системи частинок, досліджуваної статистичним методом.

Крім статистичного методу дослідження фізичних явищ існує термодинамічний метод, у якому не враховуються внутрішню будівлю речовин тих тіл (систем), що вивчаються, і характер руху окремих частинок. Термодинамічний метод заснований на вивченні різних перетворень енергії, що відбуваються в системі. Умови цих перетворень і співвідношення між різними видами енергій дозволяють вивчати фізичні властивості досліджуваних систем при найрізноманітніших процесах, у яких ці системи приймають участь. Розділ фізики, у якому фізичні властивості систем вивчаються за допомогою термодинамічного методу, називається термодинамікою (феноменологічною термодинамікою).

Класична статистика

Фізична статистика, вивчає властивості невиражених колективів (колектив – мікрочастинці, які ділять на дві групи: ферміони і бозони; ферміони – електрон, протон, нейтрон і інші частинки з напівцілим спином; бозони – фотони, фонони і інші частинки, які мають цілочисельний спин), називається класичною статистикою. Її зв'язують з іменами Максвелла і Больцмана (статистика Максвелла-Больцмана). В квантових статистиках фігурує тільки квантові об'єкти, тоді як в класичній статистиці можуть фігурувати і класичні, і квантово-механічні об'єкти. Якщо зменшувати число частинок в колективі або збільшувати число можливих станів мікрочастинок, то виражений колектив перевтілюється в кінці кінців у невиражений. В цьому випадку незалежно від своєї ферміонної або бозонної природи колектив буде описуватися класичною статистикою Максвелла - Больцмана.

Квантова статистика

У класичному випадку найбільш зручним для опису систем є канонічний розподіл. У квазікласичному випадку статистична сума перетворюється в інтеграл по фазовому просторі:

$$Z(T, \alpha, N) = \frac{(2s + 1)^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int dx_1 \dots \int dx_N e^{-\frac{H(x)}{kT}}. \quad (2.1)$$

Останнє вираження дозволяє скористатися результатами квантового опису для встановлення зв'язку нормувальної константи (статсуми) і термодинамічних характеристик системи в класичному випадку. Цей зв'язок залишається колишньої:

$$F(T, \alpha, N) = -kT \ln Z(T, \alpha, N). \quad (2.2)$$

При здійсненні класичної межі зберігається підсумовування по числу частинок для великої статистичної суми:

$$\xi(T, \alpha, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{kT}} Z(T, \alpha, N). \quad (2.3)$$

Великий канонічний розподіл, що визначає імовірність знайти систему, виділену "уявленими" стінками, що складається з N частинок і знаходиться при цьому у фазовому об'ємі $(p, p+dp; q, q+dq)$, має вид:

$$\omega(p, q, N) dpdq = \frac{1}{\xi} \exp \left\{ -\frac{H(p, q) - \mu N}{kT} \right\} d\Gamma. \quad (2.4)$$

Поняття про фазовий простір

У класичній механіці стан частинки визначається завданням трьох координат (x, y, z) і трьох складових імпульсу (p_x, p_y, p_z) . Уявимо собі шестимірний простір Γ осями координат X, Y, Z, P_x, P_y, P_z . Стан частинки в цьому просторі в кожний момент часу буде визначатися крапкою (x, y, z, p_x, p_y, p_z) . Такий простір називають фазовим, а крапки (x, y, z, p_x, p_y, p_z) , що визначають стан частинки, називають фазовими крапками. Величина

$$\Gamma = \Delta\Gamma_v \Delta\Gamma_p = dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (2.5)$$

називається елементом об'єму фазового простору. Тут $\Gamma_v = dx dy dz$ являє собою елемент об'єму простору координат, $\Delta\Gamma_p = dp_x dp_y dp_z$, - елемент об'єму простору імпульсів. Тому що в класичній частинки координати і складові імпульсу можуть мінятися безупинно, те елементи $\Delta\Gamma_v$, $\Delta\Gamma_p$, а разом з ними й елемент $\Delta\Gamma$ можуть бути як завгодно малими.

Для системи невзаємодіючих частинок, не підданій впливу зовнішнього поля, потенційна енергія частинок дорівнює нулю. Такі частинки називаються вільними. Для них зручно користатися не шести мірним фазовим простором, а тривимірним простором імпульсів. У цьому випадку елемент $\Delta\Gamma_v$ дорівнює просто об'єму V , у якому рухаються частинки, оскільки ніяких інших обмежень на їхнє положення не накладається.

Трохи інакше справа з розподілом фазового простору на елементи об'єму в тому випадку, коли часткою є електрон чи будь-який інший мікрооб'єкт, що володіє хвильовими властивостями. Наявність у таких мікрочастинок хвильових властивостей виключає, відповідно до принципу невизначеності, можливість розрізнити два стани (x, y, z, p_x, p_y, p_z) і $(x + dx, y + dy, z + dz, p_x + dp_x, p_y + dp_y, p_z + dp_z)$, якщо добуток $dx \times dy \times dz \times dp_x \times dp_y \times dp_z$ виявиться менше h^3 . Тому що цей добуток виражає елемент обсягу шестимісного фазового простору, то звідси випливає, що різним елементам обсягу шестимісного фазового простору будуть відповідати різні квантові стани мікрочастинок лише в тому випадку, якщо розмір цих елементів обсягу не менше h^3 . Тому в квантовій статистиці за елементарний осередок шестимісного фазового простору приймається об'єм, рівний

$$\Gamma = \Gamma_v \Gamma_p = h^3. \quad (2.6)$$

Кожному такому елементу відповідає квантовий стан, відмінний від інших станів. Процес розподілу фазового простору на осередки скінченної величини (h^3 чи h^3/V) називають квантуванням фазового простору.

Щільність станів

Підрахуємо число станів, яким володіє мікрочастинка в інтервалі енергій від E до $E + dE$. Для цього проведемо в просторі імпульсів дві сфери радіусами p і $p + dp$. Число елементарних фазових осередків, укладене в цьому шарі, дорівнює:

$$\frac{4\pi p^2 dp}{G_p} := \frac{4\pi V}{h^3} \cdot p^2 dp \quad (2.7)$$

У випадку електронів кожному фазовому осередку відповідає, строго говорячи, не одне, а два стани, що відрізняються друг від друга напрямком спіна. Вони називаються спіновими станами. Тому для електронів число станів і щільність станів варто подвоїти.

$$\begin{aligned} g(p) dp &:= \frac{8\pi V}{h^3} p^2 dp \\ g(E) dE &:= \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{E} dE \\ g(E) &:= \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{E} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Функція розподілу Максвелла-Больцмана

У 1866 р. Больцман вивів більш загальний розподіл, що включає розподіл Максвелла, що називається розподілом Максвелла-Больцмана

$$f(\vec{p}, \vec{r}) = A \exp\left[-\frac{p^2/(2m_0) + W_n(\vec{r})}{kT}\right], \quad (2.9)$$

де $\vec{p} = m_0 \vec{V}$ - імпульс частинки, зокрема молекули газу, \vec{r} - радіус-вектор, що характеризує положення частинки, $p^2/2m = W_k$ - кінетична енергія частинки, $W_n(\vec{r})$ - потенційна енергія частинки. Розподіл (2.1) можна записати у виді розподілу по сповненої енергії E частинок

$$f(E) = A \exp(-E/k), \quad (2.10)$$

де $E = W_k + W_n$ - повна енергія частинки.

Розглянемо систему незваємодіючих частинок (ідеальний газ) у зовнішнім полі. Канонічний розподіл Гиббса такої системи в цьому випадку також факторизується:

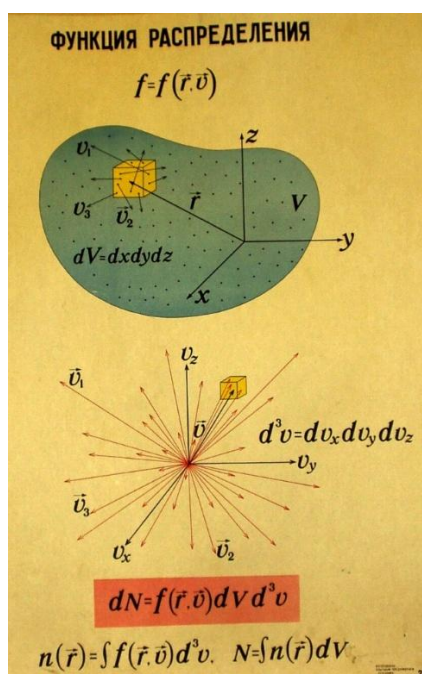
$$\omega(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_n, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \text{const} \prod_{i=1}^n \exp\left\{-\frac{p_i^2/2m + \Pi(r_i^{-4})}{kT}\right\} \quad (2.11)$$

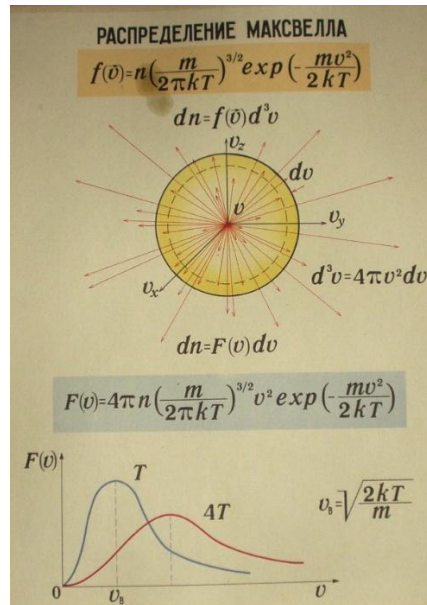
Уводячи позначення:

$$Q = \int \exp\left\{-\frac{\Pi(\vec{r})}{kT}\right\} d\vec{r}, \quad (2.12)$$

одержимо відомий розподіл Максвелла-Больцмана:

$$\omega(\vec{p}, \vec{r}) = \frac{1}{(2\pi m k T)^{3/2}} \frac{1}{Q} e^{-\frac{p^2/2m + \Pi(\vec{r})}{kT}} \quad (2.13)$$





Функція розподілу для невиродженого газу має наступний вид:

$$f(E) := e^{\frac{M}{kT}} e^{\frac{-E}{kT}} \quad (2.14)$$

де k - постійна Больцмана, M - хімічний потенціал.

Розрахунок показує, що для невиродженого газу M дорівнює

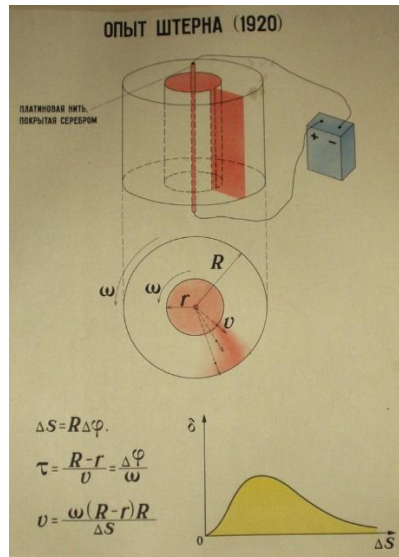
$$M := kT \cdot \left[\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (2.15)$$

Підставивши це вираження для m у формулу, знаходимо:

$$f_M(E) := \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-E}{kT}} \quad (2.16)$$

$f_M(E) dE$ виражає ймовірність заповнення частками станів з енергіями, укладеними між E і $E + dE$, вона називається функцією розподілу Максвелла-Больцмана.

На малюнку показаний графік функції $F_M(E)$. Він має максимум при $E = 0$ і асимптотично знижується до нуля. Це означає, що найбільшу ймовірність заповнення мають стани з низькими енергіями. В міру підвищення енергії станів ймовірність їхнього заповнення безупинно падає. Множачи $f_M(E)$ на число станів $g(E)dE$, одержимо повну функцію розподілу частинок по енергіях:



$$N(E) dE := \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-E}{kT}} \cdot \sqrt{E} dE$$

$$N(E) dE := \frac{2N}{\sqrt{\pi} (kT)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{-E}{kT}} \cdot \sqrt{E} dE \quad (2.17)$$

Знання функції розподілу $f_M(E)$ дозволяє легко відшукати закони розподілу частинок по імпульсу $N(p)dp$ і його складовим $N(p_x, p_y, p_z) dp_x, dp_y, dp_z$, по швидкості $N(v)dv$ і її складовим $N(v_x, v_y, v_z), dv_x, dv_y, dv_z$, по одній зі складових швидкості руху, наприклад $N(v_x)dv_x$, і т.п. Нижче приведені ці розподіли:

$$N(p) dp := \frac{4\pi N}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{-p^2}{2mkT}} p^2 dp \quad (2.18)$$

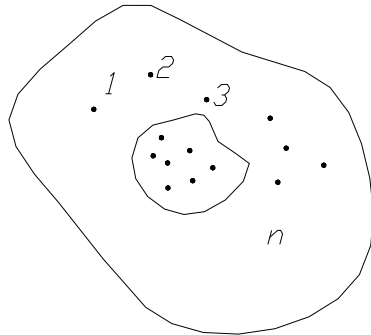
$$N(v) \cdot dv := 4 \cdot \pi \cdot N \left(\frac{m}{2 \cdot \pi \cdot kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{-mv^2}{2 \cdot kT}} \cdot v^2 dv$$

$$N(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z := \frac{N}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{-(p_x)^2 + (p_y)^2 + (p_z)^2}{2mkT}} \cdot dp_x dp_y dp_z \quad (2.19)$$

Розподіл Гіббса

Розглянемо систему з n частинок. Нехай енергія підсистеми E_α , а повна енергія системи – E_0 . Під енергією розуміють сумарну E_k усіх частинок. У будь-який момент іспиту система характеризується визначеними координатами частинок і імпульсами.

Цей іспит називають мікростаном системи. Даний стан підсистеми (фіксовані координати й імпульси цієї підсистеми) є одним з конкретних станів усієї системи.



Позначимо Γ_0 – число рівноймовірних станів усієї системи, тоді імовірність кожного з цих станів визначається формулою:

$$P = \frac{1}{\Gamma_0} \quad (2.20)$$

Даний стан підсистеми α здійснюється за допомогою багатьох станів усієї системи. Γ_α – число цих станів, тоді імовірність того, що підсистема знаходиться з енергією E_α визначається формулою:

$$P_\alpha = \frac{\Gamma_\alpha}{\Gamma_0} \quad (2.21)$$

$\Gamma_0 = \Gamma_0(E)$ – повне число мікростанів системи. Число мікростанів повної системи, за допомогою якої здійснюється стан з E_α у підсистемі:

$$\Gamma = \Gamma_\alpha (E_0 - E_\alpha) \quad (2.22)$$

$$a = \exp \ln a \quad (2.23)$$

$$P_\alpha = \frac{1}{\Gamma_0} * e^{\ln \Gamma_\alpha} \quad (2.24)$$

Розкладемо в ряд Тейлора функцію $\ln \Gamma_\alpha$:

$$\ln \Gamma_\alpha (E_0 - E_\alpha) = \ln \Gamma_\alpha (E_0) - E_\alpha \frac{\partial \ln \Gamma_\alpha (E_0)}{\partial E_0} + \dots \quad (2.25)$$

$\Gamma_\alpha(E_0)$ – число мікростанів повної системи, за допомогою якої здійснюється стан з нульовою енергією в підсистемі. Тоді :

$$\Gamma_\alpha(E_0) = \Gamma_\alpha(0) \quad (2.26)$$

Зі збільшенням енергії системи (з $\uparrow t_0$) число мікростанів збільшується. Позначимо буквою

$$Y = \frac{\partial(\ln \Gamma_{\alpha 0})}{\partial E_0} > 0 \quad (2.27)$$

Розрахунки показали, що Y визначається вираженням $\frac{1}{\beta} = kT$

$$P_{\alpha} = A * e^{-\beta E_{\alpha}} - \text{розподіл Гиббса} \quad (2.28)$$

де k – постійна Больцмана; T – температура.

$$A = \left(\frac{1}{\Gamma_0}\right) \exp \ln \Gamma_{\alpha 0} = \text{const} \quad (2.29)$$

P_{α} - імовірність одного зі станів підсистеми з енергією E_{α}

Розподіл Максвелла

Розглянемо систему, що складається з \bar{n} електронів у металі. Якщо одна частка займає у фазовому просторі $(2\pi\hbar)^3$, то у фазовому об'ємі

$dx dy dz \ dp_x \ dp_y \ dp_z$ – число станів для однієї частинки:

$$d\Gamma = \frac{dx dy dz * dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3} \quad (2.30)$$

Якщо число станів $d\Gamma$, то імовірність перебування частинки в даному фазовому об'ємі дорівнює:

$$d = A * e^{-\beta E_0} d\Gamma \quad (2.31)$$

Інтегрування по координатам дасть звичайний координатний об'єм, а по імпульсному об'ємі – об'єм сфери

$$d p_1 p_2 p_3 = 4\pi p^2 dp = dp_x * dp_y * dp_z \quad (2.32)$$

$E = \frac{p^2}{2m}$ - енергія зв'язана з імпульсом.

Для числа станів $d\Gamma$ можна одержати наступну формулу:

$$d\Gamma = \bar{n} \text{електронів у} \frac{V 4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V 4\pi m^3 v^2 dv}{(2\pi\hbar)^3} \quad (2.33)$$

Замінімо

$$p = mv$$

Тоді для ймовірності того, що швидкість частинки в інтервалі від v до $v + dv$ дорівнює

$$d(v) = A \frac{V 4\pi m^3}{(2\pi\hbar)^3} * e^{-\frac{\beta m v^2}{2}} * v^2 dv \quad (2.34)$$

Після норміровки ця ймовірність здобуває наступний вид:

$$d(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\beta m}{2}\right)^{3/2} * e^{-\frac{\beta m v^2}{2}} * v^2 dv \quad (2.35)$$

Число частинок, швидкості яких в інтервалі від v до $v + dv$ визначається

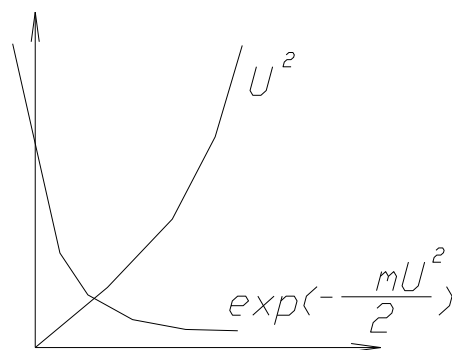
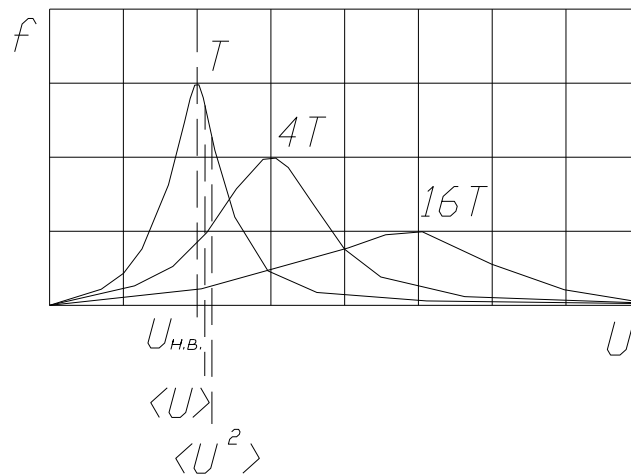
$$dn(v) = n d(v) \quad (2.36)$$

Отже відносне число частинок зі швидкостями в інтервалі від v до $v + dv$ визначається:

$$\frac{dn}{n} = dP(v) \text{ -- розподіл Максвелла} \quad (2.37)$$

Функція розподілу – це відносне число частинок, енергія, v , імпульс яких полягає в заданому інтервалу v до $v + dv$.

Графічне зображення функції розподілу:



Наявність мах на функції розподілу порозумівається тим, що крива розподілу відбиває результат двох протилежних тенденцій:

- 1) імовірність стану. с ростом v зменшується;
- 2) а щільність стану пропорційна v^2 збільшується.

Розподіл Больцмана

Розподіл Максвелла-Больцмана для ідеального газу. Розглянемо систему невзаємодіючих частинок (ідеальний газ) у зовнішнім полі. Канонічний розподіл Гиббса такої системи в цьому випадку також факторизується:

$$\omega(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_n, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \text{const} \prod_{i=1}^N \exp \left\{ -\frac{p_i^2/2m + \Pi(\vec{r}_i)}{kT} \right\}. \quad (2.38)$$

Уводячи позначення:

$$Q = \int \exp \left\{ -\frac{\Pi(\vec{r})}{kT} \right\} d\vec{r}, \quad (2.39)$$

одержимо відомий розподіл Максвелла-Больцмана:

$$\omega(\vec{p}, \vec{r}) = \frac{1}{(2\pi m kT)^{3/2}} \frac{1}{Q} e^{-\frac{p^2/2m + \Pi(\vec{r})}{kT}}. \quad (2.40)$$

Воно описує ймовірність стану системи частинок у зовнішнім потенційному полі, коли енергія частинки визначається:

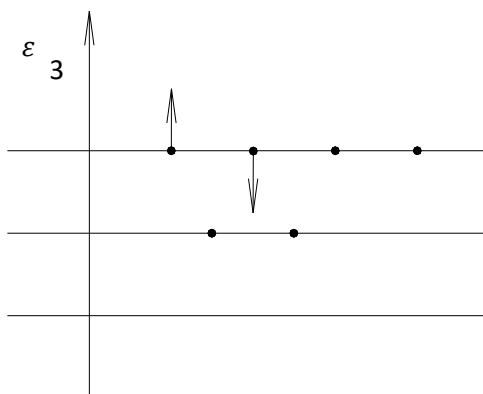
$$E\alpha = \frac{mv^2}{2} + U \quad (2.41)$$

Розподіл Больцмана дає розподіл просторової концентрації частинок у залежності від їх $U = E\alpha$

$$\frac{dn}{ndxdydz} = A \exp(U(x, y, z)/kT) \quad (2.42)$$

Розподіл Ферми-Дірака

Квантовий стан частинки характеризується дискретним набором енергій - енергетичними рівнями.



Кожен енергетичний рівень містить у собі ряд станів однакових по енергіях, але різних по інших фізичних характеристиках. Завдання статистики полягає у визначенні кількості різних способів заняття частками доступних для них станів відповідно до запропонованими їм моделями правила поведінки.

Для простоти представимо різні енергетичні рівні у виді великих шухляд, а різні стани в межах однієї і тієї ж енергії. у виді маленьких шухляд, розміщених у великих шухлядах. У моделі Бозе-Ейнштейна в кожну маленьку шухляду можна помістити будь-яке число частинок, а в моделі Дірака – 1 частинку. Визначимо число способів, коли n_i – нерозрізнених між собою частинок потрібно розмістити по g_i місцях

$$\Gamma_i = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (2.43)$$

Повне число станів у сукупності усіх великих шухляд дорівнює добуткові числа мікростанів в окремих великих шухлядах

$$\Gamma = \prod_i \Gamma_i = \Gamma_i * \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (2.44)$$

тоді одержимо відношення n_i до g_i

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{\exp(\alpha + \beta E_i) + 1} \text{ -- розподіл Ферми-Дірака} \quad (2.45)$$

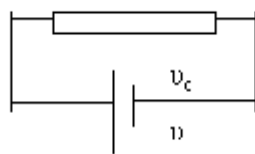
де α , β – опред. функції, що зависят від конкретної системи частинок

$$\begin{aligned} \exp(\alpha + \beta E_i) \gg 1 & \quad n_i = A * g_i * e^{-\beta E_i} \\ n_i = e^{-\alpha} * g_i * e^{-\beta E_i} & \end{aligned} \quad (2.46)$$

Ефективна маса електрона

Електрон у стані трансляційного руху поводить ся не так якби його маса в кристалі = масі вільного електрона.

$F = m * a$, де m^* - маса ефективна



$$P = m \cdot v_{gp}$$

v_{gp} – групова швидкість

v_{gp} – швидкість переносу енергії хвилі

$$V_{gp} = V_{\phi} - \lambda \frac{dV_{gp}}{d\lambda}, \quad V_{\phi} \text{ – фазова швидкість} \quad (2.47)$$

$$P = mV_{gp}$$

$$P = \hbar k \quad V_{cp} = \frac{\hbar}{m_e} k$$

$$(2.29)$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.48)$$

Визначимо зв'язок E з v_{cp} .

$$\varepsilon = \frac{m_e v^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.49)$$

$$\frac{d\varepsilon}{dk} = \frac{\hbar^2}{2m} 2k = \frac{\hbar^2}{m} \cdot \frac{mv_{cp}}{\hbar} = \hbar \cdot V_{cp} \quad (2.50)$$

$$V_{cp} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{d\varepsilon}{dk} = \frac{\hbar}{\hbar} \text{grad}_k \varepsilon \quad (2.51)$$

Знайдемо прискорення під дією зовнішньої сили:

$$a = \frac{dV_{cp}}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \cdot \frac{d\varepsilon}{dk} \right) \quad \left| \times \frac{dk}{dk} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{d}{dt} \frac{d\varepsilon dk}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon}{dk^2} \frac{dk}{dt} \right| \quad \left| \frac{\hbar}{\hbar} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{d^2\varepsilon}{dk^2} \frac{d(\hbar k)}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2\varepsilon}{dk^2} F = \frac{1}{m^*} \cdot F \right. \quad (2.52)$$

Висновок: маса ефективна визначається по наступній формулі

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2\varepsilon/dk^2} \quad (2.53)$$

Перевіримо справедливість цієї формули для

$$\varepsilon = \frac{m_e v^2}{2} = \frac{p}{2m_e} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (2.54)$$

$$\frac{d^2\varepsilon}{dk^2} = \frac{\hbar^2}{m_e} \quad m^* = \frac{\hbar^2}{\hbar^2} m_e \quad m^* = m_e \quad (2.55)$$

У кристалі електрон володіє не тільки кінетичною енергією поступ. руху, але і потенційною енергією взаємодії з іонами.

Тоді робота зовнішніх сил витрачається не тільки на зміну $E_{кин.}$ але і $U_{пот}$

$$1) A = \Delta E_{кин} + \Delta U_{пот} \quad (2.56)$$

У результаті збільшуються витрати енергії на зміну електрона, що еквівалентно зміні маси.

$$m^* > m_e \quad (2.57)$$

2) Коли робота зовнішньої сили визначається вираженням:

$$A = \Delta E_{кин} - \Delta U_{пот} \quad (2.58)$$

Це означає, що взаємодія електронів з іонами допомагає рухові електрона

$$m^* < m_e \quad (2.59)$$

3) Якщо $A = \Delta U_{\text{пот}}$ – це означає, що кінематична енергія не міняється електрон не прискорюється, а робота зовнішньої сили витрачається на зміну $U_{\text{пот}}$

$$m^* \rightarrow \infty \quad (2.60)$$

4) Якщо $A = \Delta U_{\text{пот}} - \Delta E_{\text{кин}}$, то A витрачається на збільшення $U_{\text{пот}}$ і зменшення кінетичної енергії.

$$m^* < D \quad (2.61)$$

Метали, діелектрики і напівпровідники

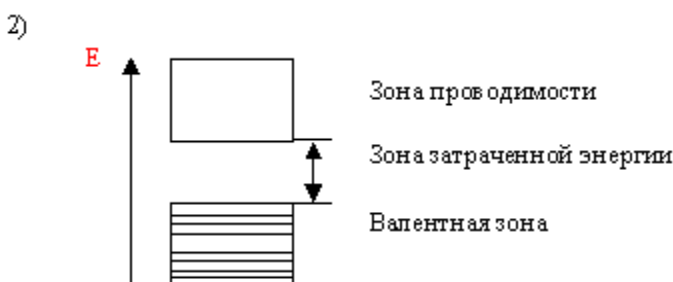
Повне число різних значень хвильових векторів у зоні Брилюена дорівнює кількості атомів у кристалі. Т.к. кожному k відповідає 2 стану зі спінами $S = \pm \frac{1}{2}$, то в зн. зоні може знаходитися

$$N_{\text{елек}} = 2 \cdot N_{\text{атомов}} \quad (2.62)$$

По характері зап. енергетичної зони електрони твердого тіла поділяються на 2 групи



Тіла з таким заповненням зон називаються металами.



Якщо в кристалах створюється діелектричне поле E , то

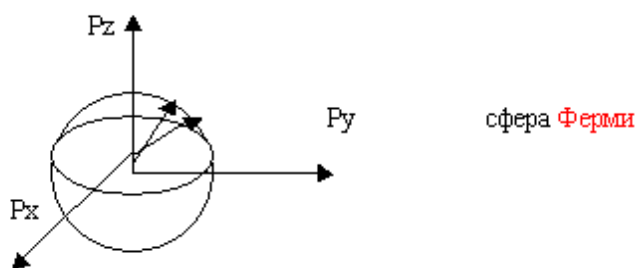
$$F = -e \cdot E \quad (2.63)$$

Рух електронів при цьому зв'язано зі зміною його енергії, тобто переходом у новий квантовий стан, такі переходи можливі тільки тоді, коли в енергетичній зоні цього електрона маються не зайняті стани.

Достатньою умовою появи у твердих тіл електропровідності є наявність у спектрі енергетичних зон станів укомплектованих часток.

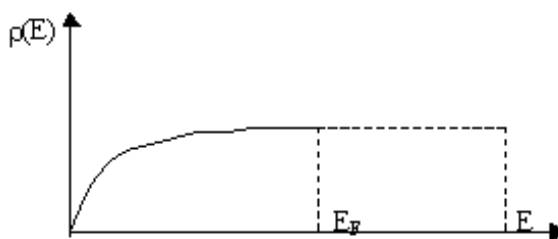
Щільність електронних станів

Електронні стани однорідне розподілені в просторі імпульсів.



Для всіх електронів в енергетичній зоні значення імпульсів може усередині сфери Ферми. Електрони неоднорідно розподілені по шкалі енергій і щільністю станів називається заселеність даного інтервалу ен рівнів, що визначаються формулою:

$$\rho(E) = \frac{d}{d} \sim E^{\frac{1}{2}} \quad (2.64)$$

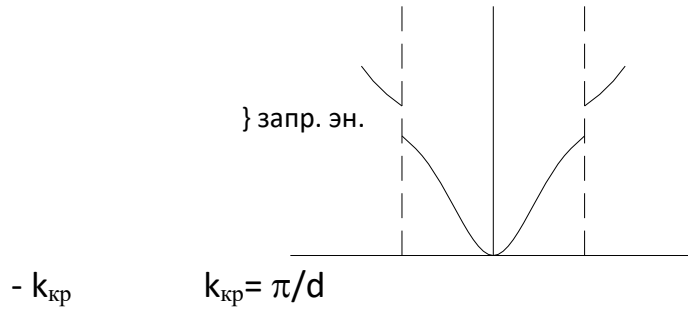


Довжина хвилі на рівні Ферми в металі порядку декількох \AA , ці електрони здатні дифрагувати на ґратах з іонів, відповідно до формули Бреґа.

Коли електрон переміщений по кристалі в різних напрямках і випробує дифракцію його енергія змінюється, що приводить до виникнення інтервалу забороненої енергії, критичні значення довжини хвилі (або k) залежать від (під якою електрон падає на кристалографічну площину).

$$\alpha = \frac{2\pi}{d\alpha} \quad (2.65)$$

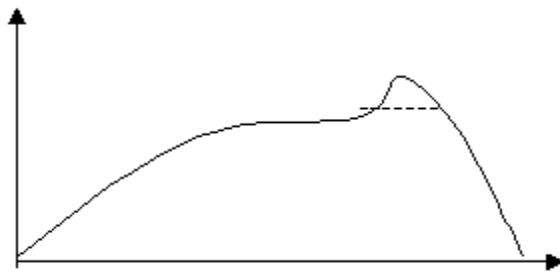
Критичні значення хвильових векторів утворюють куб з ребром π/d і область k простору усередині цього куба називається зоною Брилюєна. Набір значень k у межах першої зони Б випробують усі фіз значення хвильових векторів у кристалі.



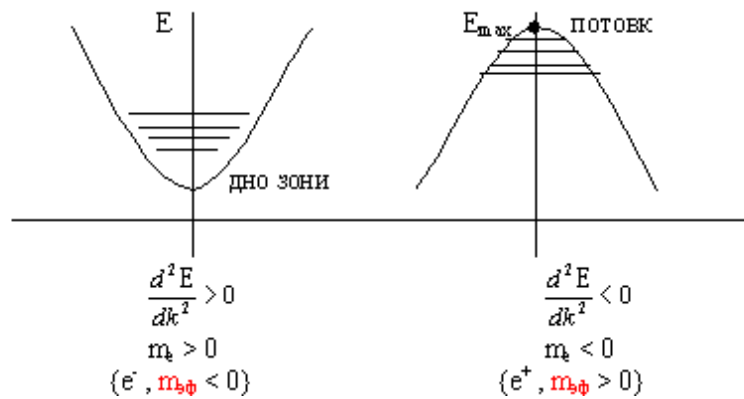
Поверхня Ферми являє собою сферу в k – просторі, коли поверхня Ферми наближається до критичного значення k , щільність електронних складових уже не описується залежністю

$$\rho(E) = \frac{d}{a} \sim E^{\frac{1}{2}} \tag{2.66}$$

Причому криві залежності $\rho(E)$ на початку йдуть вище норм залежності, що означає зростання щільності станів, а після того як поверхня Ферми торкнеться середньої зони, щільність складових електронів зменшиться в міру заповнення кутів зони до 0.



Експериментально було виявлено що в деяких твердих тілах носіями електричного струму є позитивні заряди з масою близької до маси електрона.



Цей графік описує стан електронів у границь зони.

Прийнято вважати рух подібних електронів як рух часток з $m > 0$ і з позитивним зарядом.

У підсумку провідність у порожній зоні може бути створена шляхом уведення на неї нижні рівні деякого числа електронів, а так само може бути створена в заповненій зоні шляхом видалення деякого числа електронів її верхніх рівнів. В останньому випадку провідність називається дірковою, а носії струму дірками.

Стани відповідній ефективній масі електрона розташованого поблизу дна зони. Тому що складає діаметр складається з негативній ефективній масі розташований у верхній частині зони і ці стани термодинамічне нерівноважні, тому що електрон прагне перейти в стан з позитивною масою.

Кінетичні явища у твердих тілах. Електропровідність твердих тіл

Середня швидкість електронів у стані теплової рівноваги завжди дорівнює 0. стан рівноваги встановлюється і підтримується в результаті обміну енергії й імпульсу між електронами й іонами ґрати. Вплив ідеальних ґрат на поведінку електронів враховується тэф. Вплив дефектів виявляється в зміні енергії й імпульсів електронів. Включення електричного поля приводить до дрейфу електронів.

$$F = -e \cdot E \quad E = \frac{U}{l}$$

Для середніх характеристик руху записують рівняння

$$\langle \tau \rangle = \frac{\langle \lambda \rangle}{\langle v \rangle}$$

τ - час вільного пробігу, що дорівнює часу між двома останніми зіткненнями з електронами.

λ - довжина вільного пробігу (шлях між зіткненнями)

v – середня швидкість хаотичного руху.

При включенні електричного поля \vec{E} на нього діє сила $F = m_{\text{эф}} \cdot a$, тоді прискорення електрона

$$a = \frac{F}{m_{\text{эф}}} = \frac{-e \cdot E}{m_{\text{эф}}}$$

Дрейфовою швидкістю називають середню швидкість рівноприскореного руху електронів під дією поля E .

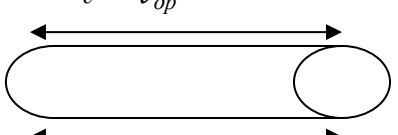
$$a_{\text{др}} = \frac{v_0 + v}{2} \approx \frac{e \cdot E \cdot \langle \tau \rangle}{2 \cdot m_{\text{эф}}}$$

рухливістю носіїв струму величину обумовлену наступною формулою:

$$U = \frac{|v_{\text{др}}|}{E} \cdot \frac{e \cdot \langle \tau \rangle}{m_{\text{эф}}}$$

Розглянемо обсяг провідника у виді циліндра так, що довжина провідника дорівнює $v_{\text{др}}$, площа перетину дорівнює S , тоді електрони, укладені в обсязі цього циліндра пройдуть через циліндр і утворять струм щільністю:

$$J = \frac{I}{S} = \frac{\Delta q}{\Delta t \cdot \Delta S} = \frac{e \cdot n \cdot \Delta S \cdot l}{\Delta t \cdot \Delta S} = e \cdot n \cdot v_{\text{др}}$$



$$n = \frac{N_{e_{ог}}^-}{V}$$

$$j = e \cdot n \cdot V_{др}$$

$$j = e \cdot n \cdot U \cdot E$$

$$\begin{cases} j = \delta \cdot E & \text{— закон Ома в дифференциальной форме} \\ \delta = e \cdot n \cdot U_n & \text{— для электронов} \\ \delta = e \cdot p \cdot U_p & \text{— для дырок} \end{cases}$$

$$\delta = \frac{1}{\rho}$$

$$\delta = \frac{n * e^2 * \langle \tau \rangle}{m_{э\phi}}$$

Электропроводность полупроводника

$$\delta = \delta_n + \delta_p = e \cdot n \cdot U_n + e \cdot p \cdot U_p$$

На основе экспериментальных данных зависимость проводимости от температуры (Т) за исключением температурной области, насыщения примесей свободных носителей зарядов зависит от Т.

$$n = A \cdot e^{\frac{\varepsilon - q}{kT}}$$

Аж до Т переход до собственной проводимости, концентрация основных носителей не зависит от Т.

Закон Джоуля-Ленца

Когда через проводник течет ток, то в нем выделяется тепло за счет того, что электроны теряют энергию, приобретенную ими в электрическом поле, сталкиваясь с ионами. Для электронов кинетическая энергия между двумя последними столкновениями равна:

$$E_{кин} = \frac{1}{2} \cdot m_{э\phi} \cdot V^2 = \frac{1}{2} \cdot m_{э\phi} \cdot (2 \cdot \langle V \rangle)^2 = \frac{2e^2 E^2 \tau^2}{m_{э\phi}}$$

Тогда количество теплоты, выделяемой при прохождении n электронов за 2τ секунд равно:

$$\frac{Q}{t} = \frac{n \cdot e^2 \cdot \tau \cdot E^2}{m_{э\phi}} = \sigma \cdot E^2 \quad \text{Закон Джоуля-Ленца}$$

$$\delta \sim \frac{1}{T} \quad \rho \sim T$$

$$\delta \sim T^{-5} \quad \rho \sim T^5$$

Электронная составляющая теплопроводности в металлах характеризуется коэффициентом теплопроводности

$$\chi_e = \frac{1}{3\mu} \rho v_F \lambda_e C_e . \quad (2.67)$$

Тут v_F – швидкість теплового руху електронів, яка відповідає енергії Фермі і від температури не залежить. Тому

$$\chi_e(T) \sim \lambda_e(T) \cdot C_e(T) .$$

ЛЕКЦІЯ 3 КОЛИВАННЯ ГРАТ

Коливання ґрат, спектральна щільність коливань решітки. Спектр коливань. Квантовий характер коливань ґрат. Коливання в ґратах однакових атомів. Ґрати з двома атомами в примітивному осередку. Коливання ґрат, спектральна щільність коливань решітки. Спектр коливань. Поняття про фонони. Фонони та коливання решітки. Локальні фононні коливання. Фононна модель твердих тіл. Фонони в наноструктурах, тривимірні та двовимірні структури.

Експериментальні методи визначення фононного спектра. Розсіювання нейтронів та електромагнітного випромінювання кристалом. Взаємодії випромінювання з коливаннями ґрат, Раманівське розсіювання світла. Вплив розмірів кристалітів на розсіювання рентгєнівського випромінювання.

Пружні хвилі в кристалах - це збурення, яке поширюється в твердих, рідких і газоподібних середовищах. При поширенні хвилі не відбувається переносу речовини, а частинки коливаються поблизу положення рівноваги.

Важливою характеристикою хвильових збурень є тип сил, що намагаються повертати частинки середовища в положення рівноваги. Середовища, в яких пружні відновлюючі сили виникають лише при деформаціях розтягу-стиску, такі як рідини та гази, називають пружними.

Уявіть собі осцилююче матеріальне тіло, яке занурене у пружне середовище (тверде, рідке або газоподібне). Таке тіло під час коливань буде впливати на прилягаючі до нього частинки середовища (які взаємодіють поміж собою), тим самим викликаючи коливальний рух цих частинок. При цьому коливання чим далших „захоплених“ частинок будуть дещо відставати по фазі від, тих, що почали коливатися раніше. На це є дуже важлива причина: передача коливань від точки до точки завжди здійснюється із кінцевою швидкістю, яка характерна для даного середовища. Причому швидкість руху кожної осцилюючої точки безперервно змінюється за величиною і залежить від амплітуди, частоти і фази коливань. Отже, осцилятор у пружному середовищі є джерелом коливань, які розповсюджуються від нього у всіх напрямках. Процес розповсюдження механічних коливань у пружному середовищі називається пружною або механічною **хвилею**. Частинки середовища, в якому розповсюджується хвиля, не переносяться у просторі разом з хвилею, вони лише здійснюють обмежені за амплітудою коливання коло своїх положень рівноваги.

Перед тим як почати розгляд хвильових процесів, ми повинні змодельовати процес:

- Під час вивчення закономірностей розповсюдження механічних коливань в газах, рідинах та твердих тілах не ми враховуватимемо молекулярної будови цих тіл і розглядатиме їх як суцільне середовище, неперервно розподілене у просторі.

- Під частинкою середовища, що здійснює вимушені коливання, розумітиме малий елемент його об'єму, розміри якого набагато разів більше міжмолекулярних відстаней, так, що в ньому міститься дуже велика кількість молекул.

- Вважатимемо, що хвилі розповсюджуються із такими малими зміщеннями осциляторів (як у випадку малих коливань), аби виникаючі деформації середовища можна було б в першому наближенні вважати пружними, тобто такими, які підкоряються закону Гука, і, відповідно принципу суперпозиції. У відповідності до закону Гука, пружні деформації прямо пропорційні зовнішнім діям, що їх викликали, залежать від них лінійно.

Газу, на відміну від решти середовищ, притаманна об'ємна пружність, тобто здатність створювати опір змін його об'єму. Ця властивість газу обумовлена рухом його молекул і виявляється у зміні тиску газу p при зміні його об'єму. За законом Гука для об'ємної деформації, зміна тиску газу dp при малій зміні його об'єму dV прямо пропорційна відносній об'ємній деформації:

$$dp = -K \frac{dV}{V}, \quad (3.1)$$

де K - модуль об'ємної пружності газу.

Пружність рідин обумовлена силами міжмолекулярної взаємодії. Однак, внаслідок того, що середній час T_0 оседлого існування, молекул рідини дуже мала, рідини, подібно газам, мають тільки об'ємну пружність. Вони виявляють пружність форми по відношенню до змінних деформацій надвисокої частоти, період яких менше або порядку T_0 . Сказане вище, стосується того, що коливання тиску та густини у газоподібному або рідкому середовищі під час розповсюдження в ній хвилі, відбуваються по гармонічному закону з частотою, яка дорівнює частоті хвилі.

- Вважатимемо хвилі гармонічними, а більш складні хвилі представитимемо сукупністю, цих простіших.

- Вважатимемо, що швидкість розповсюдження хвиль не залежить від частоти коливань (це припущення справедливе лише для непоглинаючих ідеально прозорих, пружних середовищ).

Розглянемо таке середовище, в якому при зміщення будь-якої частинки від положення рівноваги виникають пружні сили, пропорційні величині зміщення, і спрямовані проти зміщення частинки. Такі сили повертають частинку до положення рівноваги. Моделями такого середовища (у двох вимірах) можуть бути сукупності осциляторів на пружинках, зображені на рис. 3.1. Як видно з рисунків, коливання частинок середовища може співпадати з напрямом розповсюдження хвилі, як на рис. 3.1а, де хвиля розповсюджується уздовж горизонтальної осі Ox , і уздовж тої ж осі відбуваються коливання осциляторів. Тому в середовищі виникають області згущення (підвищеної густини) та розрідження (меншої густини), тобто як густина так і тис в такому випадку є функціями як часу так і координат:

$$\rho(\vec{r}, t), \quad p(\vec{r}, t), \quad \text{або} \quad \rho(\vec{r}, t) = \rho_0 + \Delta\rho(\vec{r}, t) \quad \text{та} \quad p(\vec{r}, t) = p_0 + \Delta p(\vec{r}, t)$$

Можна також вважати, що в пружному середовищу на рис. 3.1а виникають деформації розтягу-стискання. Отже, хвилі, в яких коливання відбуваються вздовж лінії розповсюдження мають назву поздовжніх хвиль.

На рис. 3.1 напрям коливань осциляторів (вертикальна вісь Oy) і напрям розповсюдження хвилі (горизонтальна вісь Ox) є взаємно нормальними (взаємно перпендикулярними). У пружному середовищі під час розповсюдження хвилі відбуваються деформації зсуву. Отже, хвилі, в яких коливання відбуваються в напрямку, перпендикулярному розповсюдженню, називатимемо **поперечними хвилями**.

У поперечних хвилях частинки середовища можуть одночасно гармонічно колитися з частотою хвилі вздовж двох взаємно перпендикулярних напрямках, кожен з яких є перпендикулярним напрямку розповсюдження хвилі.

Як у випадку поздовжньої пружної хвилі, так і у випадку поперечної пружної хвилі, кожен осцилятор коливається навколо власного положення рівноваги і переносу маси (або частинок, як вже зазначалось вище) хвилею не відбувається. Проте, перенос енергії та імпульсу у хвилі, навпаки, має місце завжди. Однак, деякий перенос речовини може відбуватися при розповсюдженні в середовищі сильних збурень (наприклад, ударних хвиль, які виникають від час вибуху), коли коливання частинок середовища стають нелінійними.

У газах та рідинах поперечні пружні хвилі неможливі, оскільки відсутній опір атомів відносно деформації зсуву. Іншими словами, модуль зсуву для газів та рідин дорівнює нулю. Тому в цих середовищах можливі лише поздовжні пружні хвилі, тобто хвилі стискання-розрідження.

У твердих тілах, де можливі як деформації розтягнення-стискання, так і деформації зсуву, можна спостерігати як поздовжні, так і поперечні пружні хвилі.

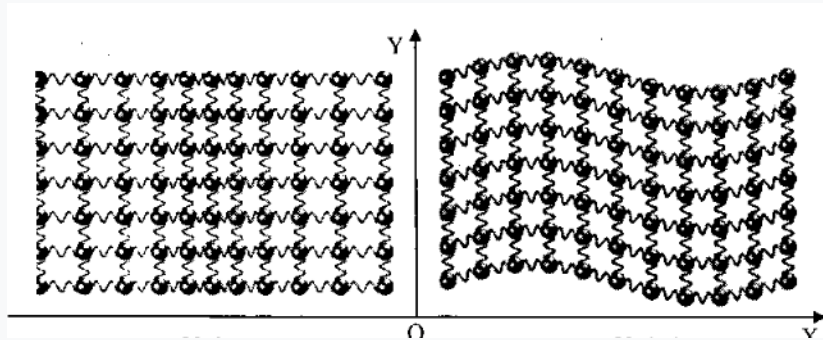


Рисунок 3.1

В рідинах спостерігаються так звані **поверхневі хвилі**, які розповсюджуються вздовж вільної поверхні рідини (або поверхні розділу двох рідин, що не змішуються), як збурення цієї поверхні внаслідок зовнішнього впливу. В утворенні та розповсюдженні цих хвиль важливу роль відіграють сили поверхневого натягу та тяжіння. В поверхневих хвилях частинки рідини одночасно беруть участь як в поперечних так і в поздовжніх коливаннях і описують при цьому еліптичні або більш складні траєкторії.

Розповсюдження у пружному середовищі механічних збурень, які викликані джерелом хвиль, пов'язане із переносом хвилями енергії, отримало назву **біжучих хвиль**.

Введемо ще декілька понять, за допомогою яких описується хвильовий процес. Розповсюдження від джерела коливань хвильового процесу супроводжується поступовим охопленням коливаннями нових частин простору. Геометричне місце точок, до яких доходять коливання на момент часу t має назву **фронт хвилі** (або хвильового фронту): представляє собою поверхню, яка відділяє частину простору, яка вже приймає участь у хвильовому процесі, від області, де коливання ще не виникли. Геометричне місце точок, які коливаються в однаковій фазі називається **хвильовою поверхнею**. Хвильові поверхні завжди лишаються рухомими, а хвильовий фронт є частковим випадком хвильової поверхні. Хвильові поверхні можуть мати будь-яку форму. У простіших випадках (ізотропного, однорідного середовища) вони можуть мати форму площини або сфери. Відповідно й хвиля має назву або **плоскої** або **сферичної**.

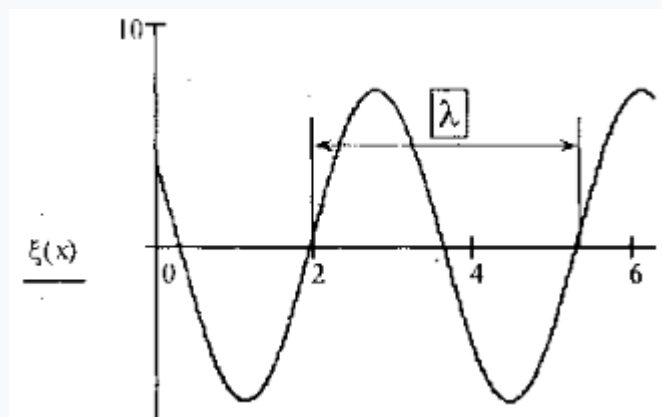


Рисунок 3.2

На рис. 3.2 ви бачите криву яка демонструє залежність зміщення від положення рівноваги точок з різними X в деякий момент часу. Зауважимо, що це зображення графіку

залежності функції для певного фіксованого моменту часу t . Відстань λ , на яке розповсюджується хвиля за час періоду коливань частинки середовища називається **ДОВЖИНОЮ ХВИЛІ**.

Довжину хвилі можна визначити як відстань між будь-якими двома найближчими точками середовища, які здійснюють коливання із різницею фаз 2π .

Квантовий характер коливань кристалічної решітки полягає в тому, що енергія цих коливань не є неперервною, а квантується, тобто приймає дискретні значення. Ці кванти енергії називаються **фононами**, які поводяться як квазічастинки, переносячи енергію та імпульс. Це принципово для пояснення теплоємності твердих тіл при низьких температурах.

Фонони: Енергія коливань решітки пов'язана з частотою ω як

$$E = \hbar\omega(n + 1/2),$$

де n - кількість фононів.

Дискретні рівні: кожен мод коливань з частотою ω може мати енергію лише

$$\hbar\omega, 2\hbar\omega$$
 і так далі.

Коливання ґрат у кристалі описуються фононами - квазічастинками, що відповідають квантам коливань атомів у вузлах решітки. Спектральна щільність цих коливань визначає, як енергія розподіляється за частотами і є ключовою характеристикою для аналізу теплопровідності, електрон-фононної взаємодії та оптичних властивостей матеріалів.

- Коливання ґрат (фонони)
- Виникають через тепловий рух атомів у вузлах кристалічної решітки.
- Можуть бути акустичними (низькочастотні, відповідають пружним хвилям) та оптичними (високочастотні, пов'язані з відносним рухом атомів у базисі).
- Спектральна щільність коливань
- Це функція, яка показує, як енергія коливань розподілена за частотами.
- Визначається через перетворення Фур'є кореляційної функції атомних зміщень:

$$S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} R(t) dt$$

де $R(t)$ - кореляційна функція зміщень атомів.

Фізичне значення:

- Теплопровідність

Спектральна щільність визначає внесок різних фононних мод у перенесення тепла.

- Оптичні властивості

Взаємодія світла з фононами (інфрачервоне поглинання, комбінаційне розсіяння) залежить від спектрального розподілу.

- Електрон-фононна взаємодія

Важлива для надпровідності та термоелектричних ефектів.

- Вібраційний аналіз

Використовується для інтерпретації спектрів нейтронного розсіяння та інфрачервоних спектрів.

Методи визначення

- Теоретичні розрахунки
- Метод динамічної матриці (розв'язання рівнянь руху атомів).
- Аб-ініціо розрахунки (DFT) для отримання фононних спектрів.

- Експериментальні методи
- Нейтронне розсіяння (дає прямий доступ до спектральної щільності фононів).
- Раман-спектроскопія та ІЧ-спектроскопія.
- Аналіз PSD (Power Spectral Density)

Використовується для опису вібрацій у прикладних задачах - показує, як енергія коливань розподілена по частотах.

Порівняння понять

Поняття	Що описує	Приклад застосування
Фононний спектр	Дисперсійні криві $\omega(k)$	Розрахунок швидкості звуку в кристалі
Спектральна щільність коливань	Розподіл енергії за частотами	Аналіз теплопровідності, розсіяння
PSD (спектральна щільність потужності)	Енергія вібрацій на одиницю частоти	Інженерний аналіз вібрацій машин

Спектральна щільність коливань ґрат - це фундаментальна характеристика, яка дозволяє зрозуміти, як атомні коливання впливають на макроскопічні властивості матеріалів. Для матеріалознавства вона є ключем до пояснення теплопровідності, термоелектричних ефектів та оптичних явищ.

Спектральна щільність потужності (PSD) є представленням вібрацій розподіл енергії за частотою, виражений як енергія на одиницю смуги пропускання частоти (одиниці: $(\text{м/с}^2)^2/\text{Гц}$ для прискорення, $(\text{мм/с})^2/\text{Гц}$ для швидкості). На відміну від стандартного амплітудний спектр яка показує амплітуду на кожній частоті, PSD показує, як потужність вібрації розподіляється по частоті, зі значеннями, нормалізованими смугою пропускання частотної роздільної здатності. Ця нормалізація робить PSD незалежною від смуги пропускання аналізу, що дозволяє змістовне порівняння спектрів, виміряних з різними налаштуваннями роздільної здатності.

PSD особливо важливий для аналізу випадкових вібрацій (де енергія розподіляється безперервно по частоті, а не концентрується на дискретних піках), для аналізу шуму та для застосувань, що вимагають незалежної від смуги пропускання спектральної характеристики, таких як вібраційні випробування та кваліфікація впливу навколишнього середовища.

Спектральна щільність потужності (PSD) є фундаментальною концепцією в аналізі випадкових вібрацій і забезпечує спектральну характеристику, незалежну від смуги пропускання. Хоча PSD використовується рідше, ніж амплітудні спектри для рутинної діагностики машин, вона є важливою для застосувань з випадковими вібраціями, аналізу шуму та будь-яких ситуацій, що потребують порівняння спектрів, виміряних з різними параметрами аналізу або за допомогою різних приладів.

Фононна модель описує теплові властивості кристалічних твердих тіл, розглядаючи коливання атомів у ґратці як сукупність квазічастинок - фононів. Фонони - це кванти енергії звукових хвиль, які відповідають за теплоємність, теплопровідність та звукопровідність, забезпечуючи малі коливання атомів біля вузлів кристалічної ґратки.

Основні положення фононної моделі:

- **Коливання ґратки:** Атоми в твердих тілах не переміщуються вільно, а здійснюють коливання навколо певних положень рівноваги, утворюючи кристалічну ґратку.

- **Фонони як квазічастинки:** Тепловий рух атомів представлений як набір гармонічних коливань, де кожному типу коливань відповідає фонон - квазічастинка з певною енергією та імпульсом.

- **Енергія та теплоємність:** Фононна модель дозволяє пояснити залежність теплоємності від температури (наприклад, закон Дебая), де фонони поведуться як газ квазічастинок.

- **Теплопровідність:** Перенесення тепла в діелектриках здійснюється саме фононами (фонон-фононна взаємодія).

Ця модель є фундаментальною для фізики твердого тіла, оскільки вона пов'язує мікроскопічні коливання атомів з макроскопічними властивостями матеріалів.

Електрон-фононна та електрон-електронна взаємодії в спектрах КРС та поглинання кристалів.

Метод раманівського розсіювання світла (КРС), є ефективним методом який використовується для вивчення оптичних властивостей твердих тіл.

Раманівське (комбінаційне) розсіювання світла - це непружне розсіювання фотонів на молекулах або кристалах, що супроводжується зміною частоти світла через обмін енергією з коливаннями (фононами). Зменшення розмірів кристалітів до нанометрів викликає ефекти обмеженого розміру, що призводить до розширення, асиметрії та зсуву Раманівських піків. У рентгенівському розсіюванні (XRD) кристаліти менше 100 нм зумовлюють розширення дифракційних піків, яке описується рівнянням Шеррера (розмір зворотно пропорційний ширині піку).

Раманівське розсіювання світла (Raman Scattering)

Фізична природа: При взаємодії світла з речовиною більшість фотонів розсіюється пружно (Релеївське розсіювання). Однак, мала частина взаємодіє з вібраційними модами (фононами) ґратки, змінюючи свою енергію на величину

- **Зсув частоти:** Різниця між частотою падаючого (ω_i) і розсіяного (ω_s) світла відповідає енергії коливань (Раманівський зсув).

- **Інформативність:** Дозволяє визначати структуру, фазовий склад та дефекти кристалів.

Вплив розмірів кристалітів на Раманівське розсіювання

Коли розмір кристалітів зменшується (нанометровий масштаб), виконуються наступні ефекти:

- **Розширення піків:** Зменшення кількості атомів, що беруть участь у коливанні, призводить до втрати трансляційної симетрії. Це дозволяє фононам з хвильовими векторами, відмінними від нуля ($q \neq 0$), брати участь у розсіюванні, що розширює піки.

- **Зсув піків:** Піки зазвичай зміщуються в бік нижчих частот (червоний зсув) через вплив напружень або зменшення енергії зв'язків на межах кристалітів.

- **Асиметрія:** Піки стають асиметричними (хвіст з низькочастотного боку).

Вплив розмірів кристалітів на рентгенівське розсіювання (XRD)

- **Розширення дифракційних піків:** Найбільш помітний ефект. Кристаліти розміром < 100 нм не дають чітких вузьких ліній (як у монокристалах), а викликають уширення дифракційних максимумів.

- **Рівняння Шеррера:** Використовується для розрахунку середнього розміру кристалітів

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

де K – коефіцієнт форми (близько 0.9), λ – довжина хвилі, β – уширена ширина піку (FWHM) в радіанах, θ – кут Брегга.

• **Межі застосування:** Метод ефективний для частинок менше 100–200 нм. Якщо кристаліти великі, уширення викликане лише приладовими ефектами.

Обидва методи, Раманівська спектроскопія та рентгенівська дифракція, чутливі до розміру кристалітів. У Раманівському розсіюванні це проявляється через зміну форми фононних мод, а в рентгенівському розсіюванні - через розширення дифракційних піків згідно з рівнянням Шеррера.

Стоксове випромінювання: при цьому процесі частина енергії фотона витрачається на збудження коливань молекули, що призводить до того, що розсіяне світло має нижчу частоту, ніж падаюча хвиля.

Антистоксове випромінювання: у цьому випадку молекула передає енергію своїх коливань до електромагнітного поля, з результатом що частота розсіяного світла вища, ніж у падаючої хвилі.

Застосування Раманівського розсіювання

Раманівське розсіювання використовується у наукових дослідженнях для аналізу коливальних спектрів молекул, дослідження структурних характеристик матеріалів, а також вивчення поверхонь кристалів. Цей метод є важливим інструментом у хімії, фізиці, матеріалознавстві та біомедичних науках, дозволяючи отримати детальну інформацію про молекулярну структуру без руйнування зразка.

Дифракція у кристалах. Зворотні грати. Зони Бріллюена.

Зони Бріллюена - це унікально визначені комірки в оберненому просторі (імпульсному просторі) кристала, що описують дозволені стани електронів, фононів та інших квазічастинок. Перша зона Бріллюена є коміркою Вігнера-Зейтца в оберненій ґратці, яка геометрично будується як область, ближча до обраного вузла оберненої ґратки, ніж до будь-якого іншого.

Ключові особливості зон Бріллюена:

• **Фізичне значення:** У межах першої зони Бріллюена повністю описується хвильова функція електрона в періодичному потенціалі (завдяки теоремі Блоха).

• **Побудова:** Будується шляхом проведення перпендикулярних площин через середини ліній, що з'єднують центральний вузол оберненої ґратки з сусідніми.

• **Розмір:** Об'єм першої зони Бріллюена становить

$$(2\pi)^3 v_0^{-1}, \text{ де } v_0^{-1}$$

Межі: На межах зон Бріллюена виникають енергетичні щілини (заборонені зони), а ефективна маса електрона може суттєво відрізнитися від маси вільного електрона.

Вищі зони: Друга та наступні зони Бріллюена будуються аналогічно, мають такий самий об'єм, як і перша, але можуть складатися з кількох незв'язних частин.

Зони Бріллюена є фундаментальним інструментом у фізиці твердого тіла для аналізу зонної структури матеріалів.

Продовжимо аналіз наближення слабого зв'язку і вивчимо отримане дисперсійне співвідношення для електрона в кристалі. Очевидно, що хвильове число ka може бути реальним тільки за умови, що косинус в лівій частині співвідношення знаходиться в інтервалі від -1 до $+1$. Залежність лівій частині співвідношення від ka для характерного значення параметра $p = 2$ приведена на рис. 3.2. Заштриховані ділянки відповідають неприпустимим значенням ka , отже, забороненим значенням енергії електрона в кристалі.

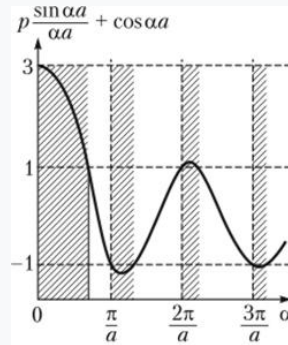


Рисунок 3.2

Таким чином, наявність періодично змінюється потенційної енергії дає результатом чергування дозволених і заборонених зон енергії для електрона в кристалі.

Аналіз показує, що залежність $E(k)$ зазнає розриви в точках, де

$$k = n\pi/a.$$

Якщо $p = 0$ ($U_0 = 0$), то $ka = k$ і має місце параболічна залежність повної енергії E від хвильового числа k

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

що відповідає вільному електрону. На рис. 3.3 представлені дисперсійні співвідношення для вільного електрона (парабола) і електрона в кристалі (парабола з відхиленнями). Области, що відповідають кордонів дозволених зон кристала, називаються *зонами Бріллюена*. Першою зоні Бріллюена відповідає область $-\pi/a < k < \pi/a$, другий зоні Бріллюена - дві області $\pi/a < k < 2\pi/a$ і $-2\pi/a < k < -\pi/a$ і т.п.

Все вищесказане впливає з дисперсійного співвідношення для електрона в кристалі, але може бути пояснено і розглядом електрона як хвилі, що відчуває дифракцію на кристалічній решітці. При дифракції нормально падаючої хвилі формула Брегга - Вульфа має вигляд

$$a = n \frac{\lambda}{2}.$$

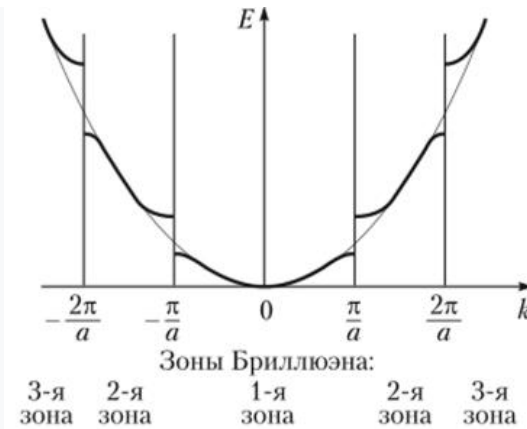


Рисунок 3.3

Ця формула задає умову виникнення стоячої хвилі в кристалі. Вона відповідає умові розриву залежності $E(k)$. Якщо ж умова виникнення стоячої хвилі в кристалі не дотримується, то хвиля є біжить і її дисперсійне співвідношення $E(k)$ близько до дисперсійному співвідношенню $E = -$ для вільного електрона.

Двічі диференціюючи енергію вільного електрона по ∂_0 , отримаємо масу вільного електрона. Аналогічно, двічі диференціюючи енергію електрона в кристалі по k , отримаємо *ефективну масу* електрона. Відповідно до рис. 3.3 на кордонах зон Бриллюэна ця маса може на порядки відрізнятися від маси вільного електрона, а в ряді ситуацій навіть бути негативною.

Форм-фактор. Температурна залежність ліній відбиття

Форм-фактор - це функція, яка описує вплив розміру частинки на її взаємодію з іншими частинками та полями. Цей термін походить з теорії рентгенівського розсіювання, де він визначає амплітуду розсіяних променів.

$$F(\vec{q}) = \int \exp(i(\vec{q} \cdot \vec{r})) n(\vec{r}) d\vec{r}$$

$n(\vec{r})$ - щільність електронної хмари, \vec{q} - Фур'є-простір по відношенню к \vec{r}

Теплоємність: При низьких температурах квантування пояснює, чому теплоємність прямує до нуля (закон Дебая), що неможливо пояснити класичною фізикою. Це явище є фундаментом для опису процесів теплопровідності та взаємодії електронів у кристалах.

Теплоємність аморфних речовин - це кількість теплоти, яку необхідно надати одиниці маси, щоб нагріти її на 1 °С. Аморфні речовини, такі як скло, пластмаса та смола, мають питому теплоємність, яка залежить від температури. При нагріванні аморфні речовини вони розм'якають, перетворюючись на в'язку рідину, і не мають чітко визначеної температури плавлення. Теплоємність аморфних речовин є проміжними між рідинами і кристалічними твердими тілами, і вони можуть перебувати в аморфному, так і в кристалічному стані

Параметр де Бура. Нульові коливання. Фазова діаграма квантових рідин.

зв'язку. Він визначається як $\Lambda = \hbar / (\sigma \sqrt{m\epsilon})$, де \hbar - стала Планка, σ , ϵ - параметри потенціалу взаємодії, m - маса. Якщо Λ великий (наприклад, у гелії),

Параметр де Бура () - це безрозмірна величина, що визначає роль квантових ефектів у кристалах, показуючи відношення енергії нульових коливань до енергії зв'язку.

Основні аспекти:

• **Нульові коливання:** Це коливання квантовомеханічної системи у стані з мінімальною енергією (основному стані), які не зникають навіть при абсолютному нулі температури (К). Вони зумовлені принципом невизначеності Гейзенберга: частинка не може одночасно мати точну координату та імпульс, тому вона «розмазана» навколо мінімуму потенціальної енергії.

Значення параметра де Бура:

Малий: Класичні кристали (наприклад, аргон), де нульові коливання незначні.

Великий: Квантові кристали (наприклад, гелій, водень), де нульові коливання настільки великі, що розмивають вузли кристалічної ґратки.

• **Зв'язок із плавленням:** Існує критичне значення параметра де Бура, при якому температура плавлення стає рівною нулю, тобто кристал взагалі не утворюється

Нормальні коливання кристалічної ґратки

За рахунок теплової енергії атоми кристалу здійснюють коливання навколо свого положення рівноваги. Причому за рахунок сил зв'язку між атомами коливання передаються від одного атома до іншого. Таким чином цей колективний рух атомів охоплює увесь кристал у вигляді пружних коливань різних частот і довжин хвиль.

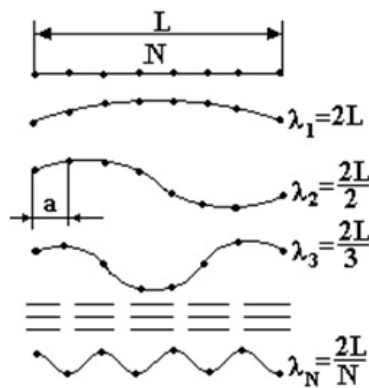


Рисунок 3.4

Знайдемо частоти і довжини хвиль цих нормальних коливань. Розглянемо одномірний ланцюг довжиною L із N атомів, відстань між якими a . Вияснимо, які довжини хвиль можуть в ньому виникати. Як видно з рис.3.4 можливий цілий набір довжин хвиль від $2L$ до $2L/N$, причому існує мінімальне значення $\lambda_{\min} = 2L/N = 2a$. Цій мінімальній довжині хвилі відповідає максимальна циклічна частота коливань, яка названа частотою Дебая,

$$\omega_{\max} = \omega_D = \frac{2\pi\nu}{\lambda_{\min}} = \frac{\pi\nu}{a}. \quad (3.4)$$

У формулу (3.4) входять характерні для кожної речовини величини: a – міжатомна відстань і ν – швидкість поширення пружних коливань, тобто швидкість звуку. Тому для кожної речовини частота Дебая різна і являється її характерним параметром. Наприклад, для міді $a=3,6 \times 10^{-10}$ м,

$$\nu = 3550 \text{ м/с}, \quad \omega_D = 3 \times 10^{13} \text{ Гц.}$$

Для більш наглядної оцінки частоти Дебая вводиться характеристична температура Дебая θ_D , при якій теплова енергія $k \times \theta_D$ дорівнює енергії коливань $\hbar \times \omega_D$, тобто

$$\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k}, \quad (3.5)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi},$$

де h стала Планка.

Виходячи із означення, слід відмітити, що температура Дебая це така температура, вище якої в кристалі збуджуються всі можливі частоти коливань. При менших температурах теплового збудження зазнають низькочастотні коливання, а високочастотні ні. По мірі зростання температури частотна межа збуджених і не збуджених коливань зростає, наближаючись до свого граничного значення – частоти Дебая. Таким чином температура Дебая поділяє температурну шкалу на область низьких ($T < \theta_D$) і високих ($T > \theta_D$) температур, в яких властивості речовин суттєво різні. В табл.3.1 приведені значення температури Дебая для деяких речовин.

Таблиця.3.1

Речовина	Fe	Al	Si	Ge
θ_D, K	467	418	658	366

При певній температурі в кристалі збуджуються коливання з різними частотами і енергіями. Порція (квант) енергії $\hbar \omega$, на яку змінюється енергія нормальних коливань кристалічної ґратки називається фононом. Ці квазічастинки введені для спрощення фізичної моделі твердого тіла. По фононній моделі тверде тіло розглядається як посудина, обмежена поверхнею кристалу, що заповнена фононним газом, який має властивості бозонів. Спін фононів дорівнює нулю. Це дає можливість застосувати до твердого тіла математичний апарат фізичної статистики з використанням функції розподілу Бозе-Ейнштейна

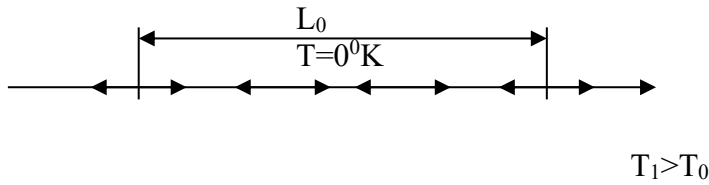
$$f_{B-E}(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}. \quad (3.2)$$

Густина квантових станів для фононів, як функція циклічної частоти, має вигляд

$$g(\omega) = 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3}. \quad (3.3)$$

ЛЕКЦІЯ 4 ТЕПЛОВЕ РОЗШИРЕННЯ ТВЕРДИХ ТІЛ

Дослідження показали, з підвищенням температури відбувається теплове розширення тіл, тобто об'єм кристалів збільшується при збільшенні середній відстані між частинами.



Кількісно теплове розширення характеризують коефіцієнтом лінійного розширення :

$$L = \left(\frac{d\ell}{d} \right)_{p=const}$$

коефіцієнт об'ємного розширення :

$$L_v = \frac{\ell}{v_0} \cdot \left(\frac{dv}{d} \right)_{p=const}$$

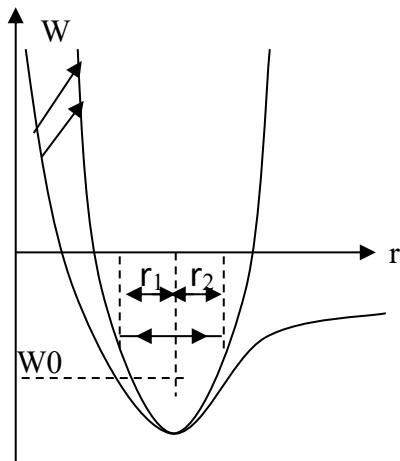


Рисунок 4.1- Залежність потенційної енергії взаємодії двох атомів від відстані між ними.

Ми розглянемо закони теплового розширення. Пружні деформації зв'язані з розширенням тіла. Розглянемо два атоми:

Сила дії на атом

$$F = -gradU$$

r_0 – рівнов. стан атомів.

Для потенційної енергії :

$$\Delta U = \frac{1}{2} c \Delta q^2$$

c – коефіцієнт упр. зв'язків

Якщо будемо нагрівати, кількість тепла піде на зміну внутрішньої енергії U . Закон коливання атомів не пояснює теплового розширення.

$$U(r) = U(n_0) + \frac{1}{2} \cdot cr^2$$

$$U(x) = U(x_0) + \frac{1}{2} \cdot cx^2 - \frac{1}{3} \cdot gx^3 + \frac{1}{4} \cdot px^4$$

Розглянемо лінійний ланцюжок однакових атомів масою m , що розташовані на відстані a . Припустимо, що n -ий атом зміщений із положення рівноваги на відстань u_n . Якщо відхилення атомів u мале, то сили взаємодії можна розглядати як квазіпружні, тобто пропорційні відхиленню (закон Гука).

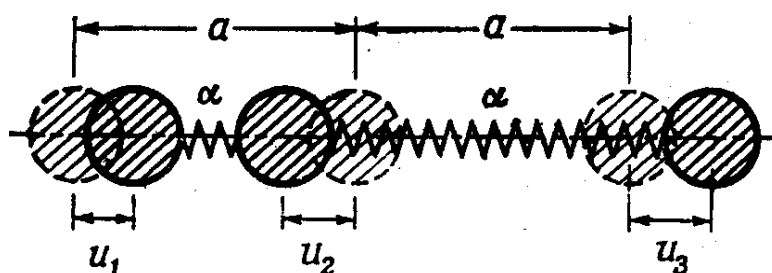


Рисунок 4.2

Тому при урахування лиш найближчих сусідів сила F_n буде дорівнювати сумі сил, що діють із сторони атомів $n-1$ та $n+1$.

$$F_n = -\beta(u_n - u_{n+1}) - \beta(u_n - u_{n-1}) = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n),$$

де β - коефіцієнт квазіпружної сили.

Через те, що сила $F_n = -\frac{\partial U}{\partial u_n}$, то для потенційної енергії U :

$$U = U_0 + \frac{\beta}{2} \sum_{n=1}^N (2u_n - u_{n+1} - u_{n-1})^2 = - \int F_n du_n.$$

Нехтуючи U_0 і замінюючи $(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1})$ на $\frac{1}{2}x^2$, отримаємо:

$$U = \beta x^2.$$

Це гармонічне наближення! В ангармонічному наближенні

$$U = \beta x^2 - \gamma x^3, F = -\frac{dU}{dx} = -2\beta + 3\gamma x^2.$$

Згідно Больцмана, ймовірність відхилення атома від положення рівноваги на величину x дорівнює:

$$f(x) = A e^{-\frac{U}{k_B T}}.$$

У цьому випадку відстань між атомами (середнє зміщення), що коливаються:

$$\bar{x} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} xf(x)dx}{\int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx} = 1$$

Для гармонічних коливань $\bar{x}=0$, тому що у чисельнику інтегрується добуток нечетної функції x та четної

$$f(x) = Ae^{-\frac{\beta x^2}{k_B T}}$$

Для ангармонічного наближення можна використати розкладення в ряд Тейлора

$$e^{\frac{\gamma x^3}{k_B T}} \cong 1 + \frac{\gamma x^3}{k_B T}. \text{ Тоді} \quad f(x) \cong Ae^{-\frac{\beta x^2}{k_B T}} \left(1 + \frac{\gamma x^3}{k_B T}\right).$$

$$\bar{x} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta x^2}{k_B T}} \left(x + \frac{\gamma x^4}{k_B T}\right) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta x^2}{k_B T}} \left(1 + \frac{\gamma x^3}{k_B T}\right) dx} = \frac{\frac{\gamma}{k_B T} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{k_B T}{\beta}\right)^{\frac{5}{2}}}{\left(\frac{\pi k_B T}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{3\gamma k_B T}{4\beta^2}.$$

Лінійне теплове розширення визначається формулою

$$l_t = l_0(1 + \alpha t),$$

α - визначає подовження на одиницю довжини і на 1 °С.

$$\alpha = \frac{\bar{x}}{aT} = \frac{3k_B \gamma}{4a\beta^2},$$

де a – параметр ґратки.

Теплове розширення твердих кристалів знаходить фізичне пояснення на основі форми кривій потенц. енергії взаємодії частин твердого тіла. Теплове розширення твердих тіл є результатом ангармонічності коливання частин, що обумовлена асиметрією потенційної кривій. Коли кристали нагрівають на ΔT , те кожний з його атомів одержують енергію :

$$\varepsilon_i = k\Delta T,$$

і ця енергія розходиться на усі великі відстані між атомами.

$$k \sigma T = \sigma w,$$

де σ - ефективна напруга, w – об'єм на один атом. За законом Гука :

$$\begin{aligned} \sigma &= E\varepsilon \\ k \sigma T &= E \sigma W \end{aligned}$$

Ангармонізм та теплове розширення.

$$U(x) = \frac{\beta x^2}{2} - \frac{\gamma x^3}{3} \quad (4.1)$$

описує асиметричну криву 2 рис. 4.1. Дійсно, знак другого доданку (4.1) змінюється у відповідності із знаком x . При відхиленні вліво $x < 0$ і графік іде вище квадратної параболи, при відхиленні вправо $x > 0$ і крива іде нижче параболи.

Знайдемо коефіцієнт α теплового розширення, як відносну зміну геометричного розміру при зміні температури на 1К

$$\alpha = \frac{1}{r_0} \cdot \frac{d\bar{x}}{dT} \quad (\text{K}^{-1}). \quad (4.2)$$

Середнє зміщення \bar{x} знаходимо усереднивши силу у виразі (4.3). Ясно, що середнє значення сили дорівнює нулю

$$\bar{F}(x) = -\beta\bar{x} + g\bar{x}^2 = 0. \quad (4.3)$$

Середнє значення потенціальної енергії дорівнює половині повної енергії ґратки, тобто

$$\bar{U}(x) = \frac{E_{\text{гр}}}{2} = \frac{\beta\bar{x}^2}{2} - \frac{g\bar{x}^3}{3} = \frac{\beta\bar{x}^2}{2}. \quad (4.4)$$

Тут враховано, що середнє значення $\bar{x}^3 = 0$, так як в процесі коливань x змінює знак. Із (4.2) знаходимо

$$\bar{x}^2 = \frac{E_{\text{гр}}}{\beta},$$

підставляємо в (4.9). Одержуємо

$$\bar{x} = \frac{g}{\beta^2} E_{\text{гр}}.$$

Тоді із (4.8) маємо

$$\alpha = \frac{1}{r_0} \cdot \frac{d\bar{x}}{dT} = \frac{g}{r_0\beta^2} \cdot \frac{dE_{\text{гр}}}{dT} = \frac{g}{r_0\beta^2} \cdot C \sim C. \quad (4.2)$$

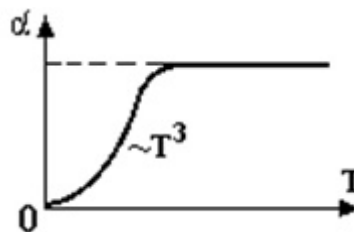


Рисунок 4.3

Отже температурна залежність коефіцієнта теплового розширення аналогічна рис.4.1 температурній залежності теплоємності ґратки. Для більшості металів коефіцієнт теплового розширення знаходиться в межах

$$10^{-4} \div 10^{-5} \text{ K}^{-1}.$$

Зміна геометричних розмірів твердих тіл при зміні температури називається тепловим розширенням. Для пояснення природи цього явища розглянемо залежність потенціальної енергії U взаємодії між атомами від відстані r між ними (рис. 4.4, суцільна крива 2). Вона відображає крайні положення r_1 і r_2 частинки, яка здійснює ангармонічні (негармонічні) коливання відносно положення рівноваги r_0 при температурі відмінній від 0К. Ця крива асиметрична відносно лінії $r = r_0$.

Ліва вітка іде крутіше, ніж права. Тому відхилення частинки вліво

$$x_1 = r_0 - r_1$$

менше, ніж вправо

$$x_2 = r_2 - r_0. \text{ Середня відстань } \bar{r} \text{ (точка A) більша від рівноважної } r_0.$$

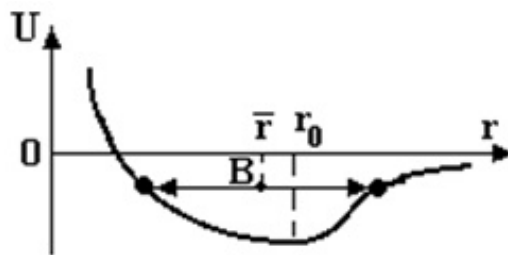


Рисунок 4.4

А це й означає розширення кристалу r_0 . А це й означає розширення кристалу. У випадку протилежної асиметрії кривої потенціальної енергії (рис.3.4) кристал з ростом температури буде стискуватись.

Для кількісного описання явища теплового розширення лінійного наближення залежності сили F взаємодії від зміщення

$$x = r - r_0,$$

яке приймається в законі Гука, в теорії теплоємності, тепер уже недостатньо. Дійсно, в лінійному наближенні сила

$$F = -\beta x,$$

а потенціальна енергія

$$U(x) = -\int_0^x F(x) \cdot dx = \int_0^x \beta x \cdot dx = \frac{\beta x^2}{2} \quad (4.3)$$

уявляє собою квадратну параболу (рис. 4.4, крива 1), симетричну відносно положення рівноваги. Тому середня відстань не змінюється. Отже, в ряді розкладення сили по степеням x враховується і квадратичний член з коефіцієнтом ангармонічності g

$$F(x) = -\beta x + gx^2. \quad (4.4)$$

ЛЕКЦІЯ 5 ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ КРИСТАЛІЧНОЇ ГРАТКИ

Теплопровідність кристалічної ґратки. Теплопровідність електронного газу (металів). Теплопровідність. Фонони та рівняння Больцмана. N та U процеси. Другий звук. Теплопровідність ідеальних та неідеальних кристалів, аморфних тіл, розсіювання фононів на поверхнях нанокристалітів. Термодинаміка твердих тіл. Рівняння стану твердих тіл. Термодинамічний опис термопружних властивостей. Теплопровідність та в'язкість твердих тіл. Рівняння теплопровідності у твердих тілах, теплопровідність кристалів. Механізми теплопровідності в діелектриках та металах.

Явище теплопровідності - передача теплоти від більш нагрітих до менш нагрітих частин системи. У фононній моделі твердого тіла передача теплової енергії здійснюється фононами. Чим більша температура тим більша енергія і концентрація фононів. За рахунок наявності градієнта концентрації відбувається „дифузія” фононів у напрямку зменшення температури, тобто в напрямку зменшення енергії фононів. Анегармонічний характер коливань атомів твердого тіла являється причиною взаємодії одна з одною негармонічних пружних хвиль. Або другими словами, фонони розсіюються на фононах аналогічно зіткненню між молекулами газу. Фонон-фононна взаємодія викликає появу так званого теплового опору, і чим він більший, тим гірше передається тепло. За відсутності такої взаємодії тепло передавалося б із швидкістю звуку.

Якщо в твердому тілі існують більш нагріті і менш нагріті області, то як і у газах, і в рідинах, у твердому тілі будуть відбуватись процеси, кінцевим результатом яких буде вирівнювання температури.

На відміну від газів і рідин, де тепло переносилось за рахунок конвекції (тобто переносилась маса разом із теплом), у твердому тілі тепло переноситься виключно за рахунок теплопровідності.

Кількісно перенос тепла у твердому тілі записується тим же, добре знайомим рівнянням Фур'є, яким ми користувались для газів : кількість теплоти Q , що переноситься за одиницю часу через одиничну площу поверхні

$$q = \frac{Q}{St}, \quad (5.1)$$

тобто тепловий потік, пропорційний градієнту температури

$$q = -\chi \frac{dT}{dx}. \quad (5.2)$$

Хоч візуально це те саме рівняння, воно у випадку твердого тіла має інший фізичний зміст. Коефіцієнт теплопровідності не може бути так просто розрахований, як для газу. Механізм теплопровідності твердих тіл ґрунтується на положеннях квантової механіки.

У реальних кристалах теплові коливання атомів є зв'язаними через значні сили міжатомної взаємодії. За таких обставин коливання передаються від одних атомів до інших, поширюючись у вигляді пружних хвиль по всьому кристалу приблизно із швидкістю звуку. Частоти коливань атомів можуть мати лише дискретні значення, тому спектр енергії хвиль теплових коливань також є дискретним.

За квантовою теорією кожна хвиля зіставляється із фіктивною частинкою, яка має назву фонон (тому, що розповсюджується із швидкістю звуку). Фонони рухаються, взаємодіють між собою і з кристалічною ґраткою, розсіюються, тобто поведуться як реальні частинки, хоч насправді є абстракцією. Енергія кожного фонона дорівнює $h\nu$, або $\hbar\omega$, а енергетичний спектр має вигляд

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (5.3)$$

Характерною ознакою фононів є те, що вони не можуть існувати у вакуумі, лише у межах кристалу. Тому введення фононів дозволяє розглядати тверде тіло як посудину, що містить газ із фононів. Тоді за аналогією із газом, коефіцієнт теплопровідності твердого тіла можна записати як

$$\chi_L = \frac{1}{3} v \lambda \rho c_V \quad (5.4)$$

де v — швидкість поширення пружної хвилі (швидкість звуку); λ — середня довжина вільного пробігу фонона; ρ — густина матеріалу кристалу; c_V — його питома теплоємність.

Цей вираз для теплопровідності справедливий для речовини, що не містить вільних носіїв заряду, наприклад, для діелектриків. Довжина вільного пробігу фононів у діелектриках за високих температур є обернено пропорційною до температури, отже

$$\chi_L \sim \frac{1}{T} \quad (5.5)$$

Така залежність пояснюється збільшенням розсіяння фононів на фононах, концентрація яких зростає з підвищенням температури. Мається на увазі, що із збільшенням температури атоми речовини інтенсивніше коливаються у кристалічній ґратці.

У загальному випадку переніс тепла в твердому тілі може здійснюватися за рахунок:

$$\chi = \chi_L + \chi_{e-h} + \chi_p + \chi_{ph} \quad (5.6)$$

коливань ґратки (фононна частина теплопровідності χ_L), вільних носіїв заряду χ_{e-h} — електронів або дірок, електронно-діркових пар за їх наявності (χ_p), випромінювання (фотонна теплопровідність χ_{ph}), хоча зазвичай останніми трьома доданками нехтують.

Знайдемо коефіцієнт теплопровідності і проаналізуємо його залежність від температури, скориставшись аналогією фононної моделі твердого тіла і молекулярного газу. Рівняння теплопровідності має вигляд

$$q = -\chi \frac{dT}{dz} \Delta S, \quad (5.7)$$

де q – теплова енергія, яка переноситься за одиницю часу через одиничну площу, перпендикулярну до напрямку градієнта температури $\frac{dT}{dz}$, ΔS – площа, χ – коефіцієнт теплопровідності

$$\chi = \frac{1}{3\mu} \rho v \lambda_{\Phi} C. \quad (5.8)$$

Тут: μ – молярна маса, ρ – густина, v – швидкість руху фононів, тобто швидкість звуку, λ_{Φ} – довжина вільного пробігу фононів, C – молярна теплоємність твердого тіла. Із усіх цих величин залежними від температури є теплоємність і довжина вільного пробігу, яка, подібно до вільного пробігу молекул газу, обернено пропорційна концентрації фононів.

Таким чином,

$$\chi(T) \sim \lambda_{\Phi}(T) C(T) \sim \frac{C(T)}{n_{\Phi}(T)}. \quad (5.9)$$

Область високих температур $T \gg \theta_D$. У цій області енергія фононів досягає свого максимального значення $k\theta_D$. Енергію ґратки можна знайти як енергію усіх фононів, а враховуючи (5.1), можна записати

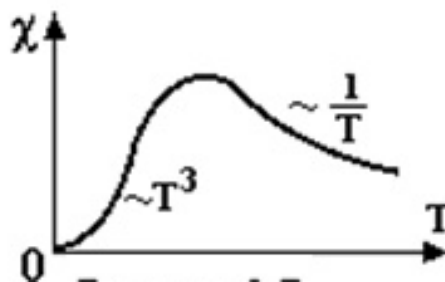


Рисунок 5.1

$$E_{гр} = 3RT = n_{\Phi} V k \theta_D, \quad ,$$

звідки

$$n_{\Phi} = \frac{3RT}{V k \theta_D} \sim T \quad (5.10)$$

концентрація фононів пропорційна температурі. Теплоємність, згідно з (5.12), не залежить від температури. Таким чином, одержуємо, що коефіцієнт теплопровідності обернено пропорційний температурі рис. 5.1.

В області низьких температур $T < \theta_D$ енергія ґратки, згідно з (5.13) пропорційна T^4 , а енергія фононів $E_f = kT$ пропорційна температурі. Тому концентрація фононів пропорційна T^3 . Теплоємність також $\sim T^3$. Тому коефіцієнт теплопровідності від температури не залежить.

В області наднизьких температур $T \ll \theta_D$ концентрація фононів стає настільки малою, що вони уже між собою не взаємодіють, а розсіюються тільки на поверхні кристалу. (Цей стан аналогічний стану вакууму для газів). Теплоємність у цій області, а отже і коефіцієнт теплопровідності $\sim T^3$.

Теплопровідність електронного газу (металів)

Електронні стани кристалів. Моделі вільних електронів. Зонна структура енергетичного спектру кристалів. Провідники, напівпровідники та діелектрики.

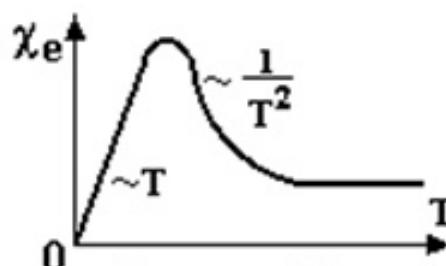
Електронна складова теплопровідності в металах характеризується коефіцієнтом теплопровідності

$$\chi_e = \frac{1}{3\mu} \rho v_F \lambda_e C_e . \quad (5.26)$$

Тут v_F – швидкість теплового руху електронів, яка відповідає енергії Фермі і від температури не залежить. Тому

$$\chi_e(T) \sim \lambda_e(T) \cdot C_e(T) .$$

Теплоємність C_e пропорційна температурі $\sim T$. Довжина вільного пробігу електронів визначається розсіюванням їх на фононах і на домішкових атомах.



В області високих температур $T \gg \theta_D$ основним механізмом розсіювання електронів є їхня взаємодія з фононами, концентрація яких $n_f \sim T$. А так як $\lambda_e \sim 1/n_f$, то $\lambda_e \sim 1/T$. $C_e \sim T$. Тому коефіцієнт теплопровідності $\chi_e \sim T^0$ від температури не залежить рис.5.8.

В області низьких температур $T < \theta_D$ концентрація фононів

$$n_f \sim T^3 . \text{ Тому } \lambda_e \sim 1/T^3, \text{ а } \chi_e \sim T^{-2} .$$

В області наднизьких температур $T \ll \theta_D$ концентрація фононів стає настільки малою, що електрони розсіюються на домішкових атомах. А так як концентрація останніх від

температури не залежить, то і довжина вільного пробігу електронів перестає залежати від температури. Тому коефіцієнт теплопровідності $\chi_e \sim C_e \sim T$.

Вияснимо, який механізм теплопровідності металів домінуючий: фононний чи електронний? Для цього оцінимо відношення коефіцієнтів теплопровідності із формул (5.23) і (5.26)

$$\frac{\chi_e}{\chi} = \frac{v_F \lambda_e C_e}{v \lambda_\phi C} \quad (5.27)$$

Прийmemo такі числові значення: , відоме по експериментальним вимірюванням питомої електропровідності, міжатомна відстань, закон Дюлонга і Піті. Одержуємо

$$\frac{\chi_e}{\chi} = \frac{v_F \lambda_e C_e}{v \lambda_\phi C} \approx \frac{10^6 \cdot 10^{-8} \cdot 0,015 \cdot R}{3 \cdot 10^3 \cdot 5 \cdot 10^{-10} \cdot 3 \cdot R} \approx 330.$$

Отже теплопровідність металів в основному зумовлена електронами.

ЛЕКЦІЯ 6 ТЕОРІЯ ТЕПЛОЄМНОСТІ ТВЕРДИХ ТІЛ

Класична теорія теплоємності твердих тіл. Закон Дюлонга і Пті. Протиріччя класичної теорії теплоємності твердих тіл.

Теплові властивості діелектриків. Теплоємність, модель Ейнштейна та Дебая. Ангармонічні взаємодії у кристалах. Теплоємність аморфних речовин. Теплоємність електронного газу.

Квантові кристали та рідини. Параметр де Бюра. Нульові коливання. Фазова діаграма квантових рідин. Методи одержання низьких температур. Експериментальна фізика низьких температур. Кріостати на відкачуванні парів кріогенних рідин, кріостати розчинення та розмагнічування. Властивості твердих тіл за низьких температур. Перенесення тепла та теплоізоляція. Основи вимірювання температура та температурні шкали. Первинні та вторинні температурні шкали. Реперні точки. Практичні методи виміру температури.

Молярною теплоємністю називається кількість теплоти, яку необхідно передати 1 молю речовини, щоб температура збільшилась на 1К. Передану теплоту поглинають молекули і атоми, тобто відбувається зміна внутрішньої енергії U_M за рахунок теплопередачі. Отже молярна теплоємність знаходиться за формулою

$$C = \frac{dU_M}{dT}, \quad (6.1)$$

де U_M – внутрішня енергія 1 моля твердого тіла.

В молекулярно-кінетичній теорії було введено поняття степенів вільності і встановлено, що N – атомна молекула має 3 поступальних, 3 обертальних і $3N^6$ коливальних степенів вільності. Розглядаючи властивості твердих тіл ми маємо системи з величезною кількістю частинок. Так в 1 см^3 металу міститься приблизно 10^{22} атомів. Тому коливальних степенів вільності 3×10^{22} набагато більше, ніж поступальних і обертальних, якими можна знехтувати. Таким чином у класичній теорії теплоємності тверде тіло розглядається як система з $3N$ коливальними степенями вільності, на кожному з яких, згідно з відомим законом про рівномірний розподіл енергії по степеням вільності, припадає енергія kT . Тоді внутрішня енергія 1 моля твердого тіла

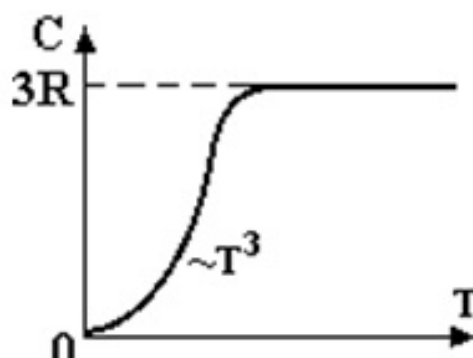
$$U_M = 3N_A kT = 3RT, \quad (6.2)$$

де N_A – число Авогадро, k – стала Больцмана, $N_A \times k = R$ – газова стала.

Із (6.1) і (6.2) одержуємо

$$C = \frac{dU_M}{dT} = \frac{d(3RT)}{dT} = 3R \approx 25 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}. \quad (6.3)$$

З формули (6.3) видно, що молярна теплоємність твердих тіл не залежить від температури і для всіх тіл однакова. Цей закон був у 1819 році експериментально встановлений французькими вченими Дюлонгом і Пті.



Але, як показали подальші експерименти, при охолодженні теплоємність твердих тіл зменшується до нуля пропорційне T^3 (рис.6.1). Причому це зменшення починалось для різних речовин при різній температурі. Вона була названа температурою Дебая в честь німецького фізика П.Дебая (1884-1966), який розробив квантову теорію теплоємності, яка не суперечить експериментові. Розглянемо цю теорію в наступних двох параграфах

Закон Дюлонга-Пті

Амплітуда коливань атомів $\sim 1-5\%$ від середньої відстані між ними.

В класичній теорії теплоємності однорідне тверде тіло розглядається як сукупність абсолютно незалежних один від одного часток, що здійснюють коливання з одною і тою ж частотою ν . Кожна така частка має 3 ступеня вільності, на кожному з яких приходиться у середньому $\frac{1}{2}kT$ від кінетичної і потенційної енергії (теорема рівно розподілення енергії по ступеням вільності для ідеального газу).

Тому для N часток $E = 3kTN$.

Якщо $N = N_A$, то $E_A = 3kTN_A = 3R$.

Мольна теплоємність дорівнює

$$C_V = \frac{dE_A}{dT} = 3R \quad \text{закон Дюлонга-Пті (1819р.)}$$

$R = 8,3 \cdot 10^3 \text{ Дж/К} \cdot \text{кмоль}$, $C_V \cong 2,5 \cdot 10^4 \text{ Дж/К} \cdot \text{кмоль}$.

Для алмазу – аномалія. Для усіх речовин при $T \rightarrow 0$ $C_V \rightarrow 0$, тоді як по Дюлонгу-Пті $C_V = \text{const} \neq f(T)$.

Недоліки теорії:

1. Незалежність коливань атомів.
2. Атом, що коливається, слід розглядати не як класичний осцилятор, а як квантовий, що має дискретний спектр енергії.

Щоб їх подолати треба згадати, що

• Середнє значення енергії такого осцилятора виражається через формулу Планка, яка замінює закон рівномірного розподілу енергії по ступеням вільності.

Квантова теорія теплоємності твердих тіл. Теорія Ейнштейна

Носіями енергії рівноважного теплового випромінювання згідно концепції Планка є стоячі (електромагнітні) хвилі. При цьому енергія для кожної частоти відмірюється “порціями”, квантами $h\nu$, кількість яких визначається розподілом Больцмана:

$$N_n = N_0 \exp\left(-\frac{nh\nu}{kT}\right) \quad (6.4)$$

І вельми цікаво, що в зовсім іншій задачі, задачі про теплоємність кристалічних ґрат знову-таки “проходить” такий же підхід. Проте, спочатку потрібно сказати декілька слів

про історію питання. Що містить N атомів кристал має $3N$ ступенів свободи - стільки значень координат необхідні для опису положення атомів. Згідно класичним уявленням на кожний ступінь свободи повинна доводитися енергія kT : по $kT/2$ на кінетичну і на потенційну енергію. Звідси слідує закон Дюлонга і Пті згідно якому мольна теплоємність C_m всіх кристалів однакова:

$$C_m = \frac{d}{dT} (3N_A kT) = \frac{d}{dT} (3RT) = 3R \quad (6.5)$$

Тут N_A - число Авогадро, R - універсальна газова постійна.

І дійсно, при достатньо високих температурах цей закон виявляється справедливим, але він порушується при низьких температурах.

Причина в тому, що при низьких температурах і при достатньо високих частотах коливань виявляється $\hbar\omega > kT$ а тим часом величина $\hbar\omega$ - мінімальна порція енергії на частоті ω . Значить, при низькій температурі неможлива енергія kT на ступінь свободи.

Поправити справу спробував Ейнштейн. Він ввів квантування для енергій коливань окремих атомом кристала ($3N$ осциляторів), для кожного середню енергію

$$E_n = nh\omega \quad (6.6)$$

При цьому розподіл осциляторів по енергіях він вважав тим, що підкоряється розподілу Больцмана. Отримане їм вираз якісно вірно описував поведінку теплоємності і поблизу нульової температури. Але багато більш точний результат був отриманий Дебаєм. Дебай порахував, що коливання окремих атомів не є незалежними - коливання одного атома вимушують коливання сусідніх атомів. Інакше кажучи, коливання є стоячими хвилями. Цікаво але кількість можливих стоячих хвиль повинна співпадати з числом ступенів свободи - $3N$. Власне, міркування Дебая в основному повторюють міркування Планка. Вибравши якийсь об'єм у вигляді прямокутного паралелепіпеда $V=abd$, підраховується кількість можливих стоячих хвиль. Умови існування стоячої хвилі залишається колишнім: твір складової хвильового вектора на відповідний розмір тіла повинен бути рівний цілому числу π .

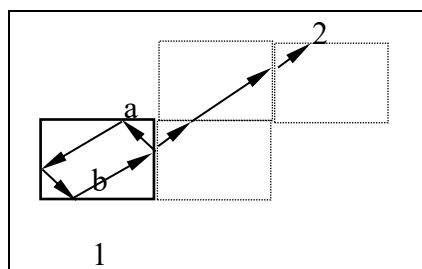
Для струни це зводиться до умови кратності її довжини довжині напівхвилі:

$$L = n \frac{\lambda}{2} = n \frac{1}{2} \frac{2\pi}{k}; \quad kL = n\pi \quad (6.7)$$

Для прямокутної пластини площею $S=ab$ необхідна умова буде:

$$ak_x = n_x\pi; \quad bk_y = n_y\pi \quad (6.8)$$

При такій умові що вийшла з деякої крапки хвиля після віддзеркалень від країв пластини повертається в те ж крапку з тією ж фазою.



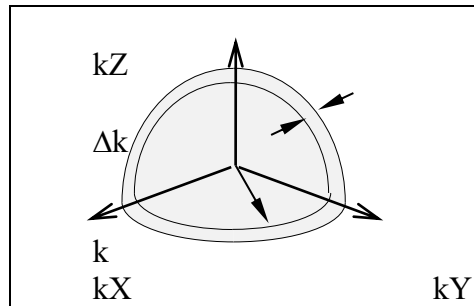
Пояснення цьому твердженню дається малюнком. Введемо радіус-вектор, що сполучає крапки 1 і 2

$$\vec{r}_{12} = \vec{e}_x 2a + \vec{e}_y 2b \quad (6.9)$$

Рух хвилі уздовж цього радіус-вектора еквівалентно розповсюдженні хвилі в межах пластини. І оскільки

$$\left(\vec{k} \vec{r}_{12} \right) = 2ak_x + 2bk_y = 2\pi(n_x + n_y), \quad (6.10)$$

хвиля з крапки 1 в крапку 2 прийде із зміна фази на ціле число 2π . Значить, це твердження справедливо і для розповсюдження хвилі в межах пластини з крапки 1 і, - після віддзеркалень, знову в крапку 1.



Перейдемо тепер до тривимірного кристала розмірами $a \cdot b \cdot d$. При цьому додається ще умова

$$dk_z = n_z \pi$$

На малюнку схематично показано 1/8 частину сфери радіусу k в просторі k -векторів і відповідна частина сферичного шару завтовшки Δk . На один кінець k -вектора доводиться об'єм

$$\Delta V_k = \pi^3 / (abd) \quad (6.11)$$

Отже кількість k -векторів з модулем в межах від k до $k + \Delta k$ і позитивними проекціями на осі буде

$$\Delta N = \frac{1}{8} \frac{4\pi k^2 \Delta k}{\pi^3} (abd) \quad (6.12)$$

Ми враховуємо тільки k -вектори з позитивними проекціями на осі. Зміна знака однієї з проекцій відбувається при віддзеркаленні хвилі, але це та ж хвиля, повторно враховувати її не слід. Кількість таких k -векторів на одиницю об'єму кристала

$$\Delta n = \frac{k^2 \Delta k}{2\pi^2} \quad (6.13)$$

Оскільки $k=\omega/v$, ми можемо перейти в цьому виразі до частот. Крім того, необхідно ще додати множник 3, оскільки пружні коливання можуть відбуватися у напрямі розповсюдження хвилі і в двох взаємно перпендикулярних поперечних напрямках. Таким чином, переходячи до диференціалів, одержуємо

$$dn_{\omega} = \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v^3}. \quad (6.14)$$

Така густина стоячих хвиль в кристалі. Проте з підрахунком енергії коливань тут виникають деякі особливості, про які мова піде нижчим. Тут ми проведемо деякі підрахунки, повторюючи проведені при висновку формули Планка. Перш за все запишемо вирази для кількості стоячих хвиль з енергією

$$\varepsilon_n = nh\omega \quad (6.15)$$

і для їх енергій:

$$N_n = A \exp(-nh\omega/kT); \quad nh\omega N_n = nh\omega A \exp(-nh\omega/kT). \quad (6.16)$$

Середня енергія

$$\langle \varepsilon_n \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\omega N_n}{\sum_{n=0}^{\infty} N_n} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\omega \exp(-nh\omega/kT)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-nh\omega/kT)}. \quad (6.17)$$

Введя змінну $\xi = h\omega/kT$, перепишемо цей вираз у вигляді

$$\langle \varepsilon_n \rangle = -h\omega \frac{d}{d\xi} \ln \left(\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\xi) \right) = -h\omega \frac{d}{d\xi} \ln \left(\frac{1}{1 - \exp(-\xi)} \right). \quad (6.18)$$

При перетвореннях ми скористалися виразом для суми членів нескінченної геометричної прогресії. Нарешті, виконавши диференціювання, одержуємо потрібний вираз:

$$\langle \varepsilon_n \rangle = h\omega \frac{d}{d\xi} \ln(1 - \exp(-\xi)) = h\omega \frac{\exp(-\xi)}{1 - \exp(-\xi)} = \frac{h\omega}{\exp(h\omega/kT) - 1}. \quad (6.19)$$

Підрахуємо тепер теплову енергію моля кристалічної речовини. При висновку формули Планка не існує обмеження на максимальну частоту ω . У випадку ж кристала не має сенсу говорити про хвилю, довжина якої менше відстані між атомами. А кажучи інакше, кількість стоячих хвиль повинна дорівнювати числу ступенів свободи $3N_A$. Це дозволяє визначити максимальне значення частоти ($V_{\text{моль}}$ - об'єм моля речовини):

$$V_{\text{моль}} \int dn_{\omega} = V_{\text{моль}} \int_0^{\omega_m} \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v^3} = V_{\text{моль}} \frac{\omega_m^3}{2\pi^2 v^3} = 3N_A; \quad (6.20)$$

$$\omega_m = v \sqrt[3]{6\pi^2 N_A / V_{\text{МОЛЬ}}}$$

Для підрахунку теплової енергії, запасеної молям речовини, нам треба узяти інтеграл:

$$E_T = V_{\text{МОЛЬ}} \int_0^{\omega_m} \langle \varepsilon_n \rangle \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v^3} = V_{\text{МОЛЬ}} \frac{3h}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_m} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp(h\omega/kT) - 1} \quad (6.21)$$

При високій температурі

$$h\omega/kT < 1 \quad (6.22)$$

і експоненту в знаменнику підінтегрального виразу можна розкласти в ряд, обмежившись першим членом розкладання:

$$\exp(h\omega/kT) - 1 \approx 1 + h\omega/kT - 1 = h\omega/kT \quad (6.23)$$

Крім того, куб швидкості в знаменнику можна представити у вигляді:

$$v^3 = \frac{V_{\text{МОЛЬ}}}{N_A} \frac{\omega_m^3}{2\pi^2} \quad (6.24)$$

Тоді для E_T ми отримаємо:

$$E_T = V_{\text{МОЛЬ}} \frac{3h}{2\pi^2} \frac{2\pi^2 N_A}{V_{\text{МОЛЬ}} \omega_m^3} \int_0^{\omega_m} \frac{kT}{h} \omega^2 d\omega = \frac{3h}{2\pi^2} \frac{2\pi^2 N_A}{\omega_m^3} \frac{kT}{h} \frac{\omega_m^3}{3} = 3N_A kT \quad (6.25)$$

Таким чином, при високій температурі мольна теплоємність кристала

$$C_m = \frac{d}{dT} (3N_A kT) = 3R \quad (6.26)$$

і ми одержуємо закон Дюлонга і Пті. Цей вираз справедлив лише при достатньо високій температурі, коли можливо розкладання експоненти в ряд з обмеженою кількістю членів розкладання. Аналізувати поведінку теплоємності при низьких температурах ми не будемо. Відзначимо тільки, що як “гранична температура” вводиться так звана температура Дебая θ , яка визначається умовою:

$$k\theta = h\omega_m \quad (6.27)$$

При температурах

$$T < \theta$$

необхідно враховувати ефекти квантування енергії. Маємо N незалежних квантових осциляторів.

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (6.28)$$

$$E_A = 3N_A \langle E \rangle = 3N_A \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \quad (6.29)$$

$\Theta = \frac{h\nu}{k_B}$ - характеристична температура тіла, яка безпосередньо пов'язана з частотою коливання усіх (однакових) квантових осциляторів і тому є константою для даного тіла.

$$E_A = 3R \frac{\Theta}{\exp\left(\frac{\Theta}{T}\right) - 1} \quad (6.30)$$

$$C_V = \frac{dE_A}{dT} = 3R \frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1\right)^2} \quad (6.31)$$

Аналіз:

При $T \ll \Theta$, $e^{\Theta/T} \gg 1$

$$C_V = 3R \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{-\frac{\Theta}{T}} \quad (6.32)$$

При $T \rightarrow 0$ $\left(\frac{\Theta}{T}\right) \rightarrow \infty$ а $e^{-\frac{\Theta}{T}} \rightarrow 0$ через те, що $e^{-\frac{\Theta}{T}}$ убуває значно швидше $\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2$, то $\lim_{T \rightarrow 0} C_V \rightarrow 0$.

В області високих температур переходять в закон Дюлонга-Пті. Блискуче і якісне описання, але не кількісне в області низьких температур.

Теорія Дебая

Коливання N-атомів не є незалежними. Припустимо, що тіло ізотропне. В ізотропному твердому тілі можливе розповсюдження поздовжніх звукових хвиль (швидкість яких позначимо u_l) і поперечних хвиль з двома незалежними напрямками поляризації (і однаковою швидкістю розповсюдження u_t). Частота цих хвиль пов'язана з абсолютною величиною хвильового вектора \vec{k} лінійним співвідношенням $\omega = u_l k$ або $\omega = u_t k$.

Число власних коливань в спектрі звукових хвиль в інтервалі dk і даної поляризації є:

$$dZ = V \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3}, \quad (6.33)$$

де 2π - площа елементарної комірки у фазовому просторі хвильових векторів і координат, V - об'єм тіла.

Тепер усього в інтервалі $d\omega$ відбувається наступна кількість коливань:

$$dZ = V \frac{\omega^2 d\omega}{2\pi^2} \left(\frac{1}{u_l^3} + \frac{2}{u_t^3} \right) = 3 \frac{4\pi V}{u^3} \nu^2 d\nu. \quad (6.34)$$

Уведемо деяку середню швидкість звука \bar{u} :

$$\frac{3}{\bar{u}^3} = \frac{2}{u_t^3} + \frac{1}{u_l^3}. \quad (6.35)$$

Тоді

$$Z = \int_0^{\omega_m} \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 \bar{u}^3} \cdot V = 4\pi V \frac{\nu_m^3}{\bar{u}^3}. \quad (6.36)$$

Число коливань для системи із $3N$ ступенів вільності дорівнює $3N$, максимальну частоту коливань можна визначити із виразу:

$$Z \frac{v_{max}^3}{\bar{u}^3} \quad (6.37)$$

звідси

$$v_m = \bar{u} \sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi V}} = \bar{u} \sqrt[3]{\frac{3n}{4\pi}}, \quad (6.38)$$

де n – концентрація атомів.

Енергію dZ коливань, що мають частоти в інтервалі від ν до $\nu+d\nu$, отримуємо множенням $\langle E \rangle$ на dZ :

$$\langle E \rangle dZ = \frac{3 \cdot 4\pi V}{\bar{u}^3} \frac{h\nu}{e^{k_B E} - 1} \nu^2 d\nu \quad (6.39)$$

Енергія всього тіла:

$$\langle E_N \rangle = \int \langle E \rangle dZ = \int_0^{v_{max}} \frac{3 \cdot 4\pi V}{\bar{u}^3} \frac{h\nu}{e^{k_B E} - 1} \nu^2 d\nu \quad (6.40)$$

Тепер зробимо деякі математичні дії: Введемо позначення

$$\begin{aligned} x &= \frac{\theta}{T} \\ \text{Тепер} \quad \frac{(h\nu)\nu^2 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} &= \frac{x k_B T \cdot \frac{x^2 (k_B T)^2 (k_B T)}{h^2} dx}{e^{x-1}} = \frac{(k_B T)^4}{h^3} \frac{x^3 dx}{e^{x-1}}. \end{aligned} \quad (6.41)$$

$$\text{Тому що} \quad v_m = \bar{u} \sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi V}}, \quad v_m^3 = \bar{u}^3 \frac{3N}{4\pi V} \quad (6.42)$$

$$\frac{4\pi V}{u^3} = \frac{3N}{v_m^3} = \frac{3Nh^3 \cdot k_B^3}{(h\nu_m)^3 k_B^3} = \frac{3Nh^3}{k_B^3} \frac{1}{\theta_m^3} \quad (6.43)$$

Тепер маємо

$$\frac{4\pi V}{\bar{u}^3} \frac{h\nu\nu^2 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} = \frac{3Nh^3}{k_B^3 \theta_m^3} \cdot \frac{(k_B T)^4}{h^3} \cdot \frac{x^3 dx}{e^{x-1}} = 3Nk_B T \left(\frac{T}{\theta_m}\right)^3 \frac{x^3 dx}{e^{x-1}} \quad (6.44)$$

$$\langle E_N \rangle = \int \langle E \rangle dZ = \int_0^{v_{max}} 3RT \cdot 3 \left(\frac{T}{\theta_m}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_m}{T}} \frac{x^3 dx}{e^{x-1}} \quad (6.45)$$

Використовуючи визначення

$$C_V = \frac{d\langle E_N \rangle}{dT}$$

ми маємо змогу провести розрахунки. Для цього треба використовувати добре відому формулу похідної інтегралу по параметру $a \equiv T$:

$$\frac{d}{da} \int_0^{\phi(a)} f(x) dx = f(a) \frac{d\phi(a)}{da} + \int_0^{\phi(a)} \frac{d}{da} f(x) dx. \quad (6.46)$$

Це дає

$$\frac{d}{dT} \int_0^{\frac{\Theta_m}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\left(\frac{\Theta_m}{T}\right)^3}{e^{\frac{\Theta_m}{T}} - 1} \cdot \left(-\frac{\Theta_m}{T^2}\right) \quad (6.47)$$

Тепер кінцевий результат виглядає як

$$C_V = \frac{d\langle E_N \rangle}{dT} = 3R \left[12 \left(\frac{T}{\Theta_m}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_m}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{3\left(\frac{\Theta_m}{T}\right)}{e^{\frac{\Theta_m}{T}} - 1} \right] \quad (6.48)$$

Формула Дебая

Аналіз:

1. $T \gg \Theta$ $e^x = 1 + x + \dots, e^{\frac{\Theta}{T}} = 1 + \frac{\Theta}{T} + \dots$

$$C_V = 3R \left[12 \left(\frac{T}{\Theta_m}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_m}{T}} x^2 dx - 3 \right] = 3R \left[12 \left(\frac{T}{\Theta_m}\right)^3 \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_m}{T}\right) - 3 \right] = 3R$$

співпадає з законом Дюлонга і Пті !

2. $T \ll \Theta$ Верхню межу інтегрування можна замінити нескінченністю:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15},$$

$$C_V = 3R \left[12 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \frac{\pi^4}{15} - \frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1} \right]$$

При $T \rightarrow 0$ другий член швидше наближається до нуля і їм можна знехтувати, тоді

$$C_V \rightarrow \frac{12\pi^4 R}{5\Theta^3} T^3 = \beta T^3.$$

$\beta = \frac{12\pi^4 R}{5\Theta^3}$ - величина, постійна для кожного тіла.

$C_V \sim T^3$ - співпадає з експериментом (Рис.6.1).

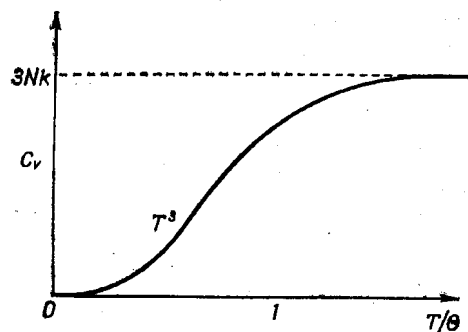
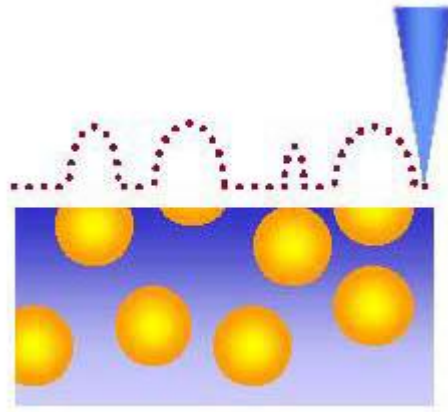
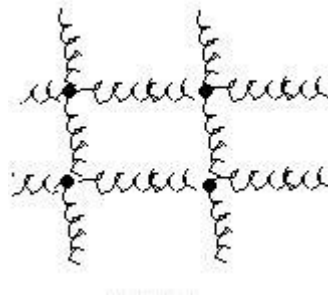


Рисунок 6.1



Звичайно, ці осцилятори не можуть бути незалежними. Реальна модель така: ми маємо атоми, зв'язані пружинами, звичайно вони можуть коливатися, але це не незалежні осцилятори. Це представляється жахливою справою, але насправді це вирішувана задача. Ми ж ще спростимо картину. Моделлю нашого твердого тіла буде суцільне пружне тіло. Тоді теплове обурення представлится розповсюдженням обурення, тобто стоячими звуковими хвилями.



Електромагнітному полю ставляться у відповідність частинки фотони так само звуковим хвилям в цьому пружному середовищі ставляться у відповідність частинки фонони з енергією

$$E_{\text{фонон}} = \eta \omega$$

і імпульсом

$$\vec{p}_{\text{фонон}} = \eta \vec{k}$$

Подібно тому як електромагнітним хвилям ставиться у відповідність ідеальний фотонний газ збудженню звукових хвиль в твердому тілі ставиться у відповідність ідеальний фононний газ. І тоді справедлива формула

$$dE_{\omega} = \frac{3}{2} \frac{V \omega^2}{\pi^2 c_{\text{зв}}^3} \frac{\eta \omega}{e^{\frac{\eta \omega}{kT}} - 1} d\omega \quad (6.49)$$

В твердому тілі, на відміну від електромагнітних хвиль, які мають два стани поляризації, може йти подовжня хвиля і поперечна з двома станами поляризації, тому з'явився

множник $\frac{3}{2}$. Для фонона

$$\frac{\omega}{k} = c_{3\epsilon}$$

І ще одна тонкість - для фонона три стани хвилі мають різні швидкості, але ми вважаємо, що вони однакові. Тоді внутрішня енергія кристала зобразиться як інтеграл:

$$U = \int_0^{\omega_{\max}} dE_{\omega} = \int_0^{\omega_{\max}} \frac{3}{2} \cdot \frac{V\omega^2}{\pi^2 c_{3\epsilon}^3} \cdot \frac{\eta\omega}{e^{\frac{\eta\omega}{kT}} - 1} d\omega \quad (6.50)$$

Для фотонів верхня межа була, а тут ми маємо справу з кристалом, там довжина хвилі менше ніж атомні відстані, значить треба десь обірвати інтеграл ω_{\max} ми визначимо з умови, що повне число станів повинне дорівнювати $3N$ числу власних коливань.

$$\frac{3}{2} \frac{V}{\pi^2 c_{3\epsilon}^3} \int_0^{\omega_{\max}} \omega^2 d\omega = 3N \Rightarrow \omega_{\max}^3 = \frac{6\pi^2 c_{3\epsilon}^3 N}{V} \quad (6.51)$$

Спробуємо знайти класичну межу (класична механіка завжди є граничним випадком квантової).

$$U = \frac{3}{2} \frac{V\eta}{\pi^2 c_{3\epsilon}^3} \left(\frac{kT}{\eta}\right)^4 \int_0^{\theta/k} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (6.52)$$

тут $x = \frac{\eta\omega}{kT}$, а $\theta = \frac{\eta\omega_{\max}}{k}$ – дебаєвська температура. При $T \rightarrow 0$ $\frac{\theta}{T} \rightarrow \infty$ $U = const T^4$ відповідно теплоємність

$$C = \frac{dU}{dT} = const T^3$$

перше підтвердження теорії. При великих температурах

$$U = \frac{3}{2} \frac{V\eta}{\pi^2 c_{3\epsilon}^3} \left(\frac{kT}{\eta}\right)^4 \int_0^{\theta/k} x^2 dx = \frac{3}{2} \frac{V\eta}{\pi^2 c_{3\epsilon}^3} \left(\frac{kT}{\eta}\right)^4 \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{\theta}{T}\right)^3 \quad (6.53)$$

$x \ll 1$ і ми одержуємо $= 3T\eta N = 3RT$.

В молекулярно-кінетичній теорії було введено поняття степенів вільності і встановлено, що N – атомна молекула має 3 поступальних, 3 обертальних і $3N$ коливальних степенів вільності. Розглядаючи властивості твердих тіл ми маємо системи з величезною кількістю частинок. Так в 1 см^3 металу міститься приблизно 10^{22} атомів. Тому коливальних степенів вільності 3×10^{22} набагато більше, ніж поступальних і обертальних, якими можна знехтувати. Таким чином у класичній теорії теплоємності тверде тіло розглядається як система з

$3N$ коливальними степенями вільності, на кожному з яких, згідно з відомим законом про рівномірний розподіл енергії по степеням вільності, припадає енергія kT . Тоді внутрішня енергія 1 моля твердого тіла

$$U_M = 3N_A kT = 3RT, \quad (6.54)$$

де N_A – число Авогадро, k – стала Больцмана, $N_A \times k = R$ – газова стала.
Із (6.1) і (6.2) одержуємо

$$C = \frac{dU_M}{dT} = \frac{d(3RT)}{dT} = 3R \approx 25 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}. \quad (6.55)$$

З формули (6.3) видно, що молярна теплоємність твердих тіл не залежить від температури і для всіх тіл однакова. Цей закон був у 1819 році експериментально встановлений французькими вченими Дюлонгом і Пті.

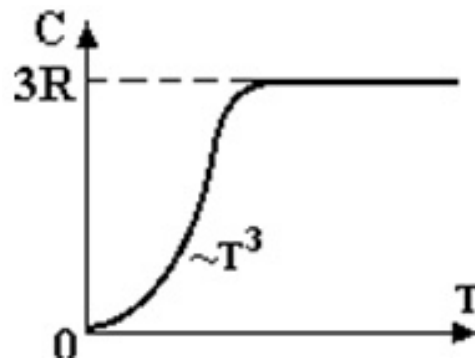


Рисунок 6.2

Але, як показали подальші експерименти, при охолодженні теплоємність твердих тіл зменшується до нуля пропорційно T^3 (рис.6.1). Причому це зменшення починалось для різних речовин при різній температурі. Вона була названа температурою Дебая в честь німецького фізика П.Дебая (1884-1966), який розробив квантову теорію теплоємності, яка не суперечить експериментові.

Теплоємність електронного газу

Із розглянутої вище теорії теплоємності Дебая випливає висновок, що теплоємність металів і діелектриків однакова. На перший погляд таке твердження здається дивним. Адже в металах, на відміну від діелектриків, існує система вільних електронів з досить великою концентрацією, порівнянною з концентрацією атомів. При нагріванні металів вони теж повинні поглинати енергію і тому, розглядаючи електронний газ як одночастинний газ, молярна теплоємність якого дорівнює $1,5 \times R$, теплоємність металів повинна була б бути більшою від теплоємності діелектриків на цю величину і складати $4,5 \times R$. Це протиріччя пояснюється тим, що електронний газ в металах вироджений і тому в поглинанні енергії приймають участь не всі електрони, а тільки невелика їх частка. Ця доля, як показано, не перевищує $1 \div 2\%$. Отже, тепла енергія поглинута електронами одного моля речовини, враховуючи (6.13), дорівнює

$$E_e = kT \cdot \Delta N_M = kT \frac{N_A kT}{2E_F} = \frac{RkT^2}{2E_F}, \quad (6.56)$$

а теплоємність електронного газу

$$C_e = \frac{dE_e}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{RkT^2}{2E_F} \right) = \frac{kT}{E_F} R \sim T. \quad (6.58)$$

)

При кімнатній температурі 300 К енергія $kT \approx 0,025$ еВ, а енергія Фермі $E_F \approx 1,5$ еВ. Тому теплоємність електронного газу $C_e \approx 0,015 \times R \ll 3 \times R$. Тому вона не вносить помітного вкладу в загальну теплоємність твердих тіл. Співвідношення (6.58) показує, що теплоємність електронного газу завжди пропорційна абсолютній температурі, а теплоємність ґратки при низьких температурах пропорційна кубу температури. Тому в області наднизьких температур C_e стає більшою, ніж $C_{гр}$. На рис.6.3 у збільшеному масштабі показана початкова ділянка рис. 6.1.

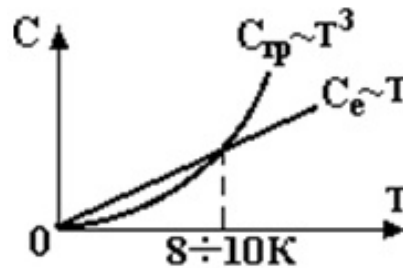


Рисунок 6.2

Видно, що електронна складова теплоємності грає переважну роль при температурах порядку 10 К.

В завершення, слід зауважити, що електронна теплоємність у напівпровідниках, а тим більше в діелектриках, не проявляється, так як концентрація електронів у них набагато менша, ніж в металах.

Квантова теорія теплоємності твердих тіл була розроблена у 1912 році німецьким фізиком Дебаєм в рамках фононної моделі твердого тіла. Термодинамічна енергія кристалу складається із енергії нормальних коливань. Знайдемо коливальну енергію $E_{гр}$ кристалічної ґратки як енергію усіх фононів із врахуванням розподілу по частотам (енергіям), аналогічно, як це робилося в розділі 1.5 (див. чисельник формули (1.14))

$$E_{гр} = \int_0^{\infty} \hbar \omega \cdot f_{B-E}(\omega) \cdot g(\omega) \cdot d\omega. \quad (6.59)$$

Підставимо в (6.59) вирази (6.58) і (6.57), а також замінимо верхню межу інтегрування з ∞ на ω_D , тому що більшої частоти коливань у кристалі не виникає. Одержимо

$$E_{\text{гр}} = \int_0^{\omega_D} \hbar\omega \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \cdot 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3} \cdot d\omega. \quad (6.60)$$

Для взяття інтегралу виконаємо такі заміни:

$$\frac{\hbar\omega}{kT} = x; \quad \omega = \frac{kT}{\hbar} x; \quad d\omega = \frac{kT}{\hbar} dx; \quad \text{при } \omega = 0; \quad x = 0;$$

$$\text{при } \omega = \omega_D \quad x_{\text{верх}} = \frac{\hbar\omega_D}{kT} = \frac{k\theta_D}{kT} = \frac{\theta_D}{T}. \quad (6.61)$$

Після підстановок і спрощень, враховуючи, що $\hbar\omega_D = k\theta_D$, одержуємо

$$E_{\text{гр}} = \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} \cdot 9N \frac{(kT)^4}{(\hbar\omega_D)^3} \cdot dx = 9Nk \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \theta_D \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (6.62)$$

Інтеграл (6.62) і молярну теплоємність знайдемо для двох температурних інтервалів, врахувавши, що

$$N = N_A, \text{ а } C = \frac{dE_{\text{гр}}}{dT}.$$

Область високих температур $T \gg \theta_D$. Для таких температур $\hbar\omega \ll kT$, тобто $x \ll 1$, внаслідок чого в степеневому ряді

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots$$

можна обмежитись першими двома членами, так як наступні набагато менші від них. Тоді енергія ґратки

$$E_{\text{гр}} = 9N_A k \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \theta_D \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} x^2 dx = 3N_A kT = 3RT, \quad (6.63)$$

а молярна теплоємність

$$C = \frac{dE_{\text{гр}}}{dT} = 3R. \quad (6.64)$$

Таким чином, в області високих температур теорія Дебая дає відомий закон Дюлонга і Пті.

Область низьких температур $T \ll \theta_D$. Для таких температур верхню межу $\frac{\theta_D}{T}$ інтеграла (6.10) можна замінити нескінченністю. Враховуючи, що

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} \quad (6.65)$$

є табличним, одержуємо

$$E_{\text{гр}} = 9N_A k \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \theta_D \frac{\pi^4}{15} \quad i$$

$$C = \frac{dE_{\text{гр}}}{dT} = \frac{12\pi^4 R}{5\theta_D} T^3 \sim T^3. \quad (6.66)$$

В області низьких температур молярна теплоємність пропорційна кубу абсолютної температури (6.63). Це закон Дебая, який добре узгоджується з експериментом.

ЛЕКЦІЯ 7 ТЕПЛОПЕРЕДАЧА ПЛОСКОЇ СТІНКИ ПРИ ГРАНИЧНИХ УМОВАХ ПЕРШОГО РОДУ

Кількість теплоти, що переноситься за одиницю часу через всю поверхню тіла, називають тепловим потоком Q . Тепловий потік вимірюється у джоулях за секунду або ватах ($\text{Дж/с} = \text{Вт}$). Тепловий потік, який віднесено до одиниці поверхні тіла, називають поверхневою густиною теплового потоку q (чи просто густиною теплового потоку). Густина теплового потоку вимірюється у ватах на метр у квадраті (Вт/м^2). Величина q є вектором, напрямком якого є протилежним напрямку градієнта температури, тому що тепла енергія самостійно поширюється завжди тільки убік убування температури.

Досліджуючи явища теплопровідності у твердих тілах, Фур'є встановив, що тепла потужність, яка передається теплопровідністю, пропорційна на градієнту температури

$$q = -\lambda \text{grad } t \quad (7.1)$$

Рівняння (7.1) називається основним рівнянням теплопровідності або законом Фур'є. Мінус у правій частині рівняння показує, що в напрямку теплового потоку температура убуває, а градієнт температури спрямований у протилежну сторону – вбік зростання температури. Коефіцієнт пропорційності λ , що входить до рівняння (7.1), називається коефіцієнтом теплопровідності. Він характеризує здатність речовини, з якої складається розглянуте тіло, проводити теплоту. Коефіцієнт теплопровідності λ , який вимірюється у ватах на квадратний метр-градус Цельсія, визначає *кількість теплоти, що проходить за одну секунду через один квадратний метр ізотермічної поверхні за умов, що градієнт температури дорівнює одиниці*.

Граничні умови можуть бути задані декількома способами.

1. Граничні умови першого роду. При цьому задається розподіл температури на поверхні тіла для кожного моменту часу. В окремому випадку, для стаціонарного режиму, температура на поверхні є постійною протягом усього часу протікання процесів теплообміну.

2. Граничні умови другого роду. При цьому задаються величини теплового потоку для кожної точки поверхні тіла і будь-якого моменту часу. У найпростішому випадку густина теплового потоку поверхнею тіла із часом залишається постійною.

3. Граничні умови третього роду. При цьому задаються температура навколишнього середовища $t_{\text{рід}}$ і закон теплообміну між поверхнею тіла і навколишнім середовищем. Граничні умови третього роду характеризують закон теплообміну між поверхнею і навколишнім середовищем. Розглянемо однорідну й ізотропну стінку товщиною δ з постійним коефіцієнтом теплопровідності λ . На зовнішніх поверхнях стінки підтримуються постійні температури t_{cm1} і t_{cm2} , що співпадає з граничними умовами першого роду.

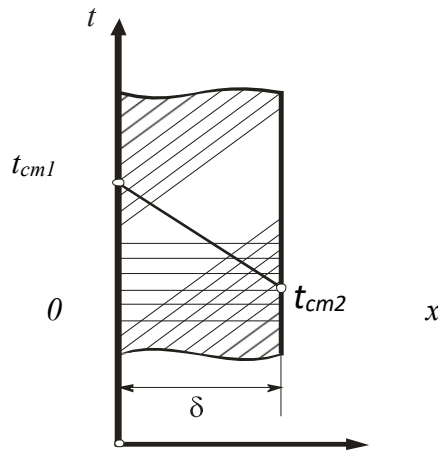


Рисунок –7.1 Теплопровідність через однорідну плоску стінку.

При заданих умовах температура буде змінюватися тільки в напрямку, перпендикулярному площині стінки (рис. 7.1). В результаті рішення диференціального рівняння теплопровідності з урахуванням граничних умов ми отримаємо рівняння (7.2)

$$q = -\lambda dt/dx = -\lambda \text{grad } t \quad (7.2)$$

З рівняння (7.2) випливає, що кількість теплоти, що проходить через одиницю поверхні стінки за одиницю часу, прямо пропорційна коефіцієнту теплопровідності λ , різниці температур на зовнішніх поверхнях стінки ($t_{cm1} - t_{cm2}$) і обернено пропорційна товщині стінки δ . Варто вказати, що тепловий потік визначається не абсолютним значенням температур, а їх різницею $t_{cm1} - t_{cm2} = \Delta t$, яку прийнято називати температурним напором.

$$q = -\lambda dt/dx = -\lambda (t_{cm1} - t_{cm2}) / \delta \quad (7.3)$$

Відношення λ/δ називається тепловою провідністю стінки, а зворотна величина δ/λ – тепловим чи термічним опором стінки. Останнє являє собою падіння температури у стінці на одиницю густини теплового потоку. Знаючи питомий тепловий потік, легко вчислити загальну кількість теплоти Q_τ , що передається через поверхню стінку площею F за проміжок часу τ

$$Q_\tau = -(\lambda / \delta)(t_{cm1} - t_{cm2}) F \tau \quad (7.4)$$

Зміст роботи полягає у розрахунках характеристик теплообміну згідно із завданням з використанням приведених формул:(7.1-7.4).

КОНВЕКТИВНИЙ ТЕПЛОБМІН

Засвоєння основних положень та напрацювання навиків проведення розрахунків і розв'язування задач конвективного теплообміну. Конвективним теплообміном називається процес переносу теплоти між поверхнею твердого тіла і рідким середовищем або газом, при якому перенос теплоти здійснюється одночасною шляхом теплопровідності і конвекції. З іншого боку цей процес також називають тепловіддачею.

Інтенсивність конвективного теплообміну характеризується коефіцієнтом тепловіддачі α , який визначається за рівнянням Ньютона-Ріхмана

$$q = \alpha (t_{ст} - t_{сер}), \quad (7.5)$$

де α – коефіцієнт тепловіддачі, Вт/м²К, $(t_{ст} - t_{сер})$ – різниця температур між стінкою та середовищем

Фактори, що впливають на процес тепловіддачі, і відповідно на коефіцієнт тепловіддачі умовно можна поділити на наступні групи.

Природа виникнення руху середовища (рідини чи газу) уздовж стінки. У залежності від причин, які сприяють руху рідини, розрізняють два види руху – вільний (природний) і вимушений.

Режим руху рідини. Рух рідини (газу) може мати ламінарний чи турбулентний характер.

Англійський фізик Рейнольдс встановив, що при русі рідини у трубах перехід з ламінарного режиму в турбулентний визначається значенням безрозмірного комплексу

$$Re = \omega l / \nu, \quad (7.6)$$

де ω – середня швидкість рідини (газу), м/с;

l – характерний розмір, м;

ν – коефіцієнт кінематичної в'язкості рідини, м²/с.

Цей комплекс називають числом Рейнольдса і позначають символом Re . При $Re < 2300$ рух рідини у трубах має ламінарний характер, а при $Re > 10\,000$ – турбулентний. У більшості випадків, що зустрічаються в теплотехніці, $Re > 10\,000$, і рух рідини чи газу являється турбулентним.

Фізичні властивості рідини (газу). На процес тепловіддачі безпосередньо впливають теплопровідність λ , питома теплоємність C , густина ρ , а також в'язкість і температуропровідність.

Форма, розміри і стан поверхні стінки, яка омивається рідиною (газом).

Найбільш точно коефіцієнт тепловіддачі α можна визначити практичним шляхом. У даний час практичне визначення коефіцієнта тепловіддачі проводиться, як правило, не на самих теплових пристроях, а на їх спрощених моделях, які є більш зручними для проведення експерименту. Результати експериментів, проведених на моделях, узагальнюють, використовуючи теплову теорію подоби.

Теорія подоби – це наука про подібні явища. Поняття подоби може застосовуватися до таких фізичних явищ, котрі якісно однакові як за формою, так і за змістом, тобто мають одну фізичну природу, розвиваються під дією однакових сил і описуються однаковими за формою диференціальними рівняннями і крайовими умовами.

Таким чином, для всіх подібних систем існують безрозмірні комплекси величин, що зберігають своє числове значення. Ці комплекси називають інваріантами, що означає «незмінні», чи критеріями подоби. Звичайно критерії подоби прийнято позначати двома першими

буквами прізвищ учених, що багато зробили для розвитку відповідних галузей знання, наприклад Re (Reynolds), Nu (Nusselt) і т. ін.

При розгляді конвективного теплообміну використовуються наступні критерії подоби: число Нуссельта, число Рейнольдса, число Прандтля, число Грасгофа.

Число Нуссельта

$$Nu = \alpha L / \lambda, \quad (7.7)$$

де α – коефіцієнт тепловіддачі, Вт/(м² К);

L – характерний розмір, м;

λ – коефіцієнт теплопровідності газу чи рідини, Вт/(м·К), наводиться у довідниках (додатки Б, В).

Число Нуссельта – це безрозмірний коефіцієнт тепловіддачі, який виражає відношення термічного опору теплопровідності R_λ шару рідини (газу) товщиною l до термічного опору тепловіддачі R_α

і характеризує інтенсивність конвективного теплообміну між рідиною (газом) і поверхнею твердого тіла

Число Рейнольдса

$$Re = \omega l / \nu, \quad (7.8)$$

де ω – середня швидкість рідини (газу), м/с;

l – характерний розмір, м;

ν – коефіцієнт кінематичної в'язкості рідини, м²/с (додатки Б, В).

Число Рейнольдса Re виражає відношення сил інерції (швидкісного напору) до сил в'язкого тертя. При малих числах Re переважають сили в'язкості, і режим течії рідини (газу) являється ламінарним. При турбулентній течії переважають сили інерції, тому інтенсивно розвиваються завихрення.

Число Прандтля

$$Pr = \nu / a$$

де ν – коефіцієнт кінематичної в'язкості рідини (газу), м²/с;

a – коефіцієнт температуропровідності, м²/с.

Число Прандтля Pr складається з величин, що характеризують тепло-фізичні властивості речовини, і встановлює співвідношення між товщиною динамічного і теплового граничних шарів, які утворюються при русі рідини (газу). Критеріальні рівняння конвективного теплообміну наведені у таблиці 7.1

Таблиця 7.1

Вид теплообміну	Сфера застосування	Критеріальні рівняння
Вимушений рух		
Течія рідини в трубах	$Re < 2000$	$Nu = 0,15 Re^{0,33} Pr^{0,43} Gr^{0,1} (Pr/Pr_{ст})^{0,25}$
Течія повітря в трубах	$Re < 2000$	$Nu = 0,13 Re^{0,33} Gr^{0,1}$
Течія рідини в трубах	$Re > 10\ 000$	$Nu = 0,021 Re^{0,8} Pr^{0,43} (Pr/Pr_{ст})^{0,25}$
Течія газу в трубах	$Re > 10\ 000$	$Nu = 0,018 Re^{0,8}$
Поперечне обтікання труби рідиною	$Re < 1000$	$Nu = 0,5 Re^{0,5} Pr^{0,38} (Pr/Pr_{ст})^{0,25}$
Поперечне обтікання труби повітрям	$Re < 1000$	$Nu = 0,43 Re^{0,5}$
Поперечне обтікання труби рідиною	$Re > 1000$	$Nu = 0,25 Re^{0,6} Pr^{0,38} (Pr/Pr_{ст})^{0,25}$
Поперечне обтікання труби повітрям	$Re > 1000$	$Nu = 0,216 Re^{0,6}$
Обтікання пластини рідиною	$Re < 100\ 000$	$Nu = 0,76 Re^{0,5} Pr^{0,43} (Pr/Pr_{ст})^{0,25}$
Обтікання пластини повітрям	$Re < 100\ 000$	$Nu = 0,66 Re^{0,5}$
Обтікання пластини рідиною	$Re > 100\ 000$	$Nu = 0,037 Re^{0,8} Pr^{0,43} (Pr/Pr_{ст})^{0,25}$
Обтікання пластини повітрям	$Re > 100\ 000$	$Nu = 0,032 Re^{0,8}$
Природна конвекція		
Природна конвекція	$Gr Pr < 500$	$Nu = 1,18 (Gr Pr)^{0,125}$
Природна конвекція	$500 \leq Gr Pr < 2 \cdot 10^7$	$Nu = 0,54 (Gr Pr)^{0,25}$
Природна конвекція	$Gr Pr \geq 2 \cdot 10^7$	$Nu = 0,135 (Gr Pr)^{0,33}$

ТЕПЛОПЕРЕДАЧА ПРИ ГРАНИЧНИХ УМОВАХ ТРЕТЬОГО РОДУ

Передача тепла від одного середовища (рідини чи газу), що рухається, до іншої через однорідну чи багат шарову тверду стінку будь-якої форми називається теплопередачею. Прикладом теплопередачі є передача теплоти з приміщення в навколишнє середовище.

Розглянемо теплопередачу через однорідну плоску стінку. Плоска однорідна стінка має товщину δ (рис. 7.8) і коефіцієнт теплопровідності λ . Навколишні середовища мають температури t_1 і t_2 і коефіцієнти тепловіддачі α_1 і α_2 відповідно. Поверхні стінки мають температури t_{cm1} і t_{cm2} .

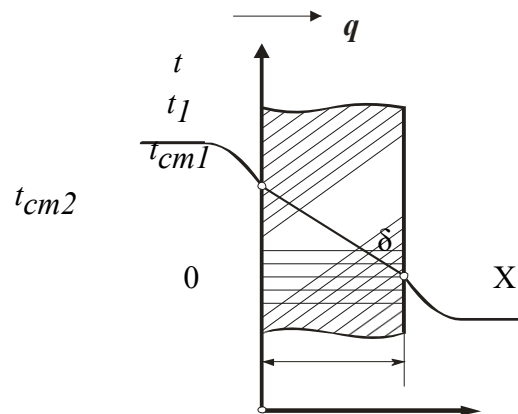


Рисунок 7.2 . Теплопередача через однорідну плоску стінку

Теплопередача являє собою складний процес, який можна розглядати як суму трьох етапів.

Перший етап – тепловіддача від гарячого середовища з температурою t_1 до стінки з температурою t_{cm1} . Цей процес описується рівнянням Ньютона-Ріхмана (див. рівняння (7.39))

$$q = \alpha_1 (t_1 - t_{ст1}). \quad (7.10)$$

Другий етап – теплопровідність через плоску стінку від поверхні з температурою t_{cm1} до поверхні з температурою t_{cm2} :

$$q = \lambda (t_{ст1} - t_{ст2}) / \delta, \quad (7.11)$$

Третій етап – тепловіддача від зовнішньої поверхні стінки з температурою t_{cm2} до холодного теплоносія з температурою t_2 . Як і в першому етапі цей процес описується рівнянням Ньютона-Ріхмана

$$q = \alpha_2 (t_{ст2} - t_2). \quad (7.12)$$

Будемо вважати, що величини t_1 , t_2 , α_1 і α_2 є постійними і не змінюються вздовж поверхні. Це дозволяє розглядати зміну температури середовища і стінки тільки в напрямку, перпендикулярному площині стінки. В результаті сумісного рішення рівнянь (7.1) – (7.3) ми отримуємо рівняння для визначення густини теплового потоку

$$q = \frac{t_1 - t_2}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (7.13)$$

Рівняння (7.13) можна записати

$$q = k (t_1 - t_2) \quad (7.14)$$

де k називається коефіцієнтом теплопередачі:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (7.15)$$

Величина коефіцієнта теплопередачі k має ту ж саму розмірність, що й α (Вт/м²·К). Коефіцієнт теплопередачі характеризує інтенсивність передачі теплоти від одного середовища до іншого через стінку і чисельно дорівнює кількості теплоти, що передається через одиницю поверхні стінки за одиницю часу при різниці температур між середовищами в один градус.

З рівняння (7.15) видно, що повний термічний опір складається зокремих термічних опорів $1/\alpha_1$, δ/λ і $1/\alpha_2$, причому $1/\alpha_1 = R_{a1}$ – термічний опір тепловіддачі від гарячого середовища до поверхні стінки; $\delta/\lambda = R_\lambda$ – термічний опір теплопровідності стінки або внутрішній термічний опір; $1/\alpha_2 = R_{a2}$ – термічний опір тепловіддачі від поверхні стінки до холодного середовища. Крім того суму $1/\alpha_1 + 1/\alpha_2$ називають зовнішнім термічним опором R_a .

ЛЕКЦІЯ 8 ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ І ГАЛЬВАНОМАГНІТНІ ЯВИЩА

Електрони провідності, які за класичною теорією електропровідності утворюють, так званий, „електронний газ”, беруть участь у тепловому русі. Внаслідок того, що електрони провідності утримуються всередині металу, можна стверджувати, що поблизу поверхні металу на них діють сили, направлені всередину металу. Електрон тільки тоді може покинути поверхню металу, коли зможе виконати роботу A проти цих сил. Цю роботу називають **роботою виходу**.

Якщо електрон вилетів з металу, то на поверхні металу він індукує позитивний заряд, який за законом Кулона взаємодіє з вилетівши електронем і повертає його назад. Робота проти цієї сили взаємодії є частиною роботи виходу. Найшвидші електрони в своєму тепловому русі можуть віддалитися від поверхні металу на декілька міжмолекулярних відстаней. Так біля поверхні металу утворюється хмара, що складається з електронів. Густина цієї хмари швидко зменшується з віддаленням від поверхні, яка стає позитивно зарядженою.

Позитивно заряджена поверхня металу і негативно заряджена хмара утворюють „конденсатор” (дві обкладки, одна з яких заряджена позитивно, а інша – негативно). Поле буде зосереджене між цими „обкладками”. В зовнішньому електричному просторі електричного поля не буде. Для того, щоб електрон пройшов цей подвійний шар, він повинен виконати роботу, тобто повна робота виходу обумовлена двома вказаними причинами.

Між поверхнею і хмарою виникає різниця потенціалів $\Delta\phi$. Цю різницю потенціалів називають *потенціальним бар'єром*. Він протидіє наростанню процесу вильоту, оскільки потрібно виконати певну роботу виходу, щоб подолати потенціальний бар'єр при відділенні електрону з металу.

Якщо всередині металу електрон має кінетичну енергію E_k , то він може покинути поверхню металу за умови, що

$$E_k = \frac{mV^2}{2} > A$$

Робота виходу визначається за формулою:

$$A = e\Delta\phi \quad (8.1)$$

Роботу виходу виражають в електрон-вольтах (eВ). 1 eВ – енергія, набута електронем, який пройшов різницю потенціалів 1В.

$$1eV = 1V \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} Кл = 1,6 \cdot 10^{-19} Дж.$$

При кімнатній температурі кількість електронів, що мають швидкість, достатню для вильоту з металу дуже мала, оскільки робота виходу з металів має порядок кількох електрон-вольт, а кінетична енергія електрона, яка визначається енергією його теплового руху при такій температурі ($t \approx 300^0 K$):

$$kT = 1,38 \cdot 10^{-23} (Дж/К) \cdot 300(K) = 4,15 \cdot 10^{-21} Дж = 0,026 eV.$$

Робота виходу електрона з міді становить 4,2 eВ, з вольфраму – 4,5 eВ, з літію – 2,3 eВ, з платини – 6,3 eВ.

Термоелектронна емісія

Термоелектронна емісія – це явище виходу електронів з речовини під дією температури, що виникає за рахунок енергії теплового збудження.

Для кожного електрона, що виходить з поверхні металу можна зобразити залежність потенціальної енергії від термоелектронної емісії (рис.8.2).

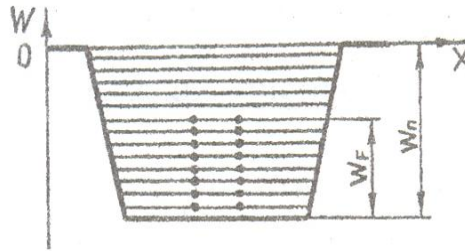


Рисунок 8.2

Всередині металу на електрон не діють ніякі сили, тому потенціальна енергія не змінюється. Складаючи повну діаграму потенціальної енергії для металу слід мати на увазі, що:

- границя вакуум–метал представляє собою потенціальний бар'єр;
- метал в цілому для електрона представляє собою потенціальну яму глибиною W_n ;
- дозволені значення потенціальної енергії всередині металу представляють собою дуже близько розташовані дискретні рівні.

При температурі $T=0\text{ K}$ електрони заповнюють попарно найнижчі рівні в потенціальній ямі до деякого верхнього рівня. Цей рівень називають *рівнем Фермі*, а енергію, яка відповідає найвищому заповненому рівню – *енергією Фермі* (W_F). Таким чином при $T=0\text{ K}$ енергія електрона знаходиться в межах:

$$- W_F \leq E \leq (W_n - W_F)$$

Очевидно, що при таких умовах електрон не здатен покинути метал, але якщо електрону надати деяку додаткову енергію ΔE (наприклад, опроміненням світлом), то він зможе вийти за межі металу. Ця додаткова енергія ΔE повинна бути не менша різниці $(W_n - W_F)$, тобто мінімальна енергія, необхідна для виходу електрона з металу називається *роботою виходу*:

$$W = (W_n - W_F)$$

При $T>0\text{ K}$ рух електронів активніший за рахунок енергії теплового збудження, електрони перерозподіляються по рівням. В окремих випадках електрони отримують від решітки додаткову енергію, більшу за роботу виходу і здатні самостійно покинути метал. Це явище називається *термоелектронною емісією*. *Енергія Фермі* – це енергія, яку має електрон при температурі 0 K .

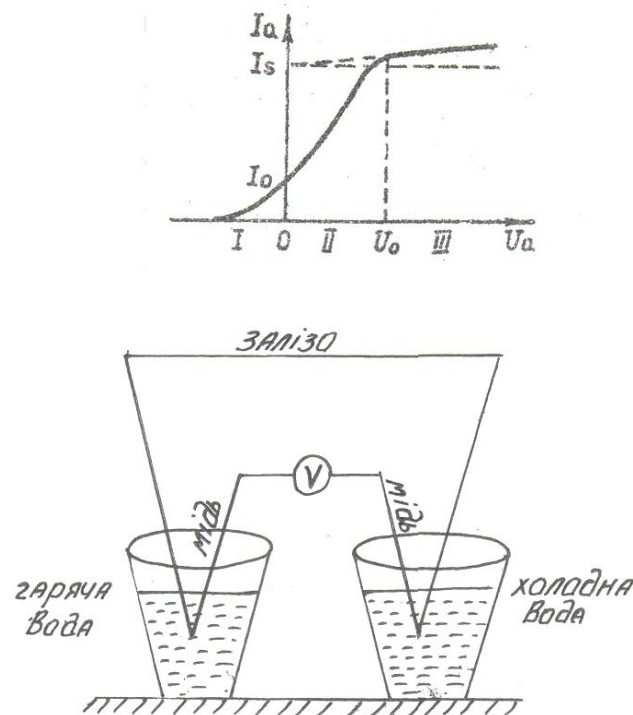


Рисунок 8.3

Явище термоелектронної емісії використовують в діодах. Якщо у вакуумному електронному просторі, що охоплює нагрітий метал існує поле, направлене від поверхні металу, то воно буде захоплювати електрони і через вакуум потече струм. Такий струм називається *термо-електричним*.

Щорічне світове споживання енергії еквівалентно 13 ТВт (ТW). До кінця цього століття, прогнозована чисельність населення та економічне зростання підвищиться більше ніж у три рази, що призведе до відповідного збільшення світового споживання енергії. Термоелектрична генерація є одним із перспективних, а в деяких випадках єдино доступним джерелом перетворення теплової енергії в електричну. Генератори, створені на основі термоелектричного ефекту, використовують не лише для перетворення сонячного тепла в електрику, але й тепла, яке виділяється від багатьох інших джерел, як наприклад, автомобільних відпрацьованих газів, термальних вод, промислових процесів агрегатів, навіть людського тіла чи окремих його органів. З іншого боку, термоелектричні модулі можуть бути використані для систем охолодження, в тому числі, холодильників. Враховуючи вкрай високу надійність термоелектричних пристроїв (твердотільні пристрої без рухомих частин), вони мають широке застосування в якості охолоджувачів інфрачервоних датчиків, комп'ютерних процесорів, тощо.

- I. Термоелектричні явища
 - Ефект Зеебека в однорідних матеріалах
 - Ефект Пельтьє
 - Ефект Томсона
- II. Об'ємні термоелектричні ефекти
- III. Параметри термоелектричних матеріалів
- IV. Ефективність термоелектричного перетворення енергії
- V. Нанодоти.
- VI. Надгратки квантових точок.

Нанокompозити

Однією із найбільш актуальних проблем нашого часу є пошук екологічно чистих альтернативних джерел енергії. Термоелектрика – це явище, яке описує перетворення теплової енергії в електричну, та навпаки. Вона заснована на трьох найважливіших транспортних ефектах: ефект Зеебека, ефект Пельтьє та ефект Томсона. Основним принципом термоелектрики є виробництво "чистої" електроенергії, а також виконання функції охолодження. Серед інших переваг, термоелектричні пристрої відзначаються безшумною роботою (відсутність рухомих частин) та багаторічним стабільним функціонуванням. Енергетична ефективність термоелектричних пристроїв термоелектричних матеріалів, з яких вони виготовлені, визначається якістю Мініатюризація та зменшення енергозатрат сучасної електроніки сприяють підвищенню інтересу до новітніх технологій відновлювальної енергетики, які зможуть забезпечити роботу повністю автономних датчиків та мікросистем. Тим не менш, термоелектричні технології дуже рідко використовуються для великих масштабів кондиціонування чи охолодження повітря. Це, в основному, зумовлено їх відносно низькою ефективністю у порівнянні із традиційними компресорними системами. З іншої сторони, термоелектричні системи мають всі передумови стати більш економічно конкурентоздатними та являються повністю екологічно безпечними. Часто також використовують так звані «гібридні» чи «інтегровані» системи, які для підвищення ефективності поєднують у собі як традиційні, так і термоелектричні пристрої. Перевага тут у тому, що ефективність термоелектричних систем визначають певними режимами роботи, наприклад, при необхідності створення малих потужностей. В інших випадках здійснюється додаткове підключення традиційних джерел енергії. Очікується найвища продуктивність таких гібридних систем з метою їх застосування для кондиціонування чи охолодження приміщень великих об'ємів. Термоелектричний генератор, який працює на основі ефекту Зеебека, забезпечує пряме перетворення теплової енергії (тепла) за рахунок градієнта 2 температур в електричну. Робота таких термогенераторів базується на основі переносу носіїв заряду (електронів), який описується фундаментальними законами термодинаміки та дещо нагадує цикл звичайного теплового двигуна. Основним недоліком термоелектричних генераторів потужності є їх відносно низька ефективність перетворення (зазвичай ~ 5-8 %). Це була основна причина обмеження їх масового практичного використання на сьогодні. Однак, за останні десятиліття термоелектричні генератори стали ключовими елементами для пристроїв військової, медичної та аерокосмічної техніки. Також, сучасні дослідження вказують, що величезна кількість тепла викидається в навколишнє середовище Землі, причому більша частина його має занадто низькі температури для відновлення цієї енергії за допомогою звичайних електричних генераторів. Важливою для екології та зменшення використання видобувного палива є можливість відбору тепла відпрацьованих газів транспортних засобів, які працюють на двигунах внутрішнього згорання (автомобілі, морський та авіа транспорт). В останні роки виник новий напрям покращення термоелектричних характеристик матеріалів, в якому було досягнуто прогресу і який дав новий імпульс відповідним дослідженням у цій області. Даний підхід полягає у використанні просторово-неоднорідних структур із включеннями, розміри яких порівняльні з характерними довжинами хвиль електронів і фононів, тобто знаходяться у нанометровій області. Зменшення розмірів системи до нанометрового масштабу викликає різкі відмінності в густині електронних станів, що створює нові можливості для варіації S , σ і k квазінезалежно. Складові нанометрового розміру спричинюють квантово-розмірний ефект (КРЕ), який підвищує коефіцієнт потужності $S^2\sigma$, а компонування внутрішніх границь в наноструктурі дозволяє зменшити теплопровідність в порівнянні з електропровідністю, що базується на відмінностях між фононою і електронною довжинами розсіювання. На цій основі створюють системи з квантовими ямами, дротами, точками та різноманітні композити з невпорядкованими включеннями нанометрового розміру.

За останні десятиліття в різних промислово розвинених країнах були розроблені, випробувані і поставлені на серійне виробництво термоелектричні генератори (ТЕГ)

потужністю від декількох мікроват до десятків кіловат. Більшість ТЕГ призначені для так званої «малої енергетики». Вони володіють такими унікальними якостями, як повна автономність, висока надійність, простота експлуатації, безшумність та довговічність. ТЕГ використовуються для енергопостачання об'єктів, віддалених від ліній електропередачі, а також при цілому ряді умов, коли вони є єдиною можливим джерелом електричної енергії. ТЕГ можна застосовувати при різних перепадах температур, хоча часто вважають, генератор буде економічно ефективним, якщо різниця температур буде не нижчою за 50 градусів. Але для важко доступних місць цей критерій є далеко не визначальним. Зовсім недавно практичне застосування отримали пристрої, які утилізують енергію теплових потоків при перепаді температур менше 10°C. Використання ж невисоких різниць температур стає актуальним, якщо врахувати, що до 90 % теплової енергії виділяється на промислових об'єктах та устаткуванні при температурі поверхонь до 300°C (рис. 8.1).

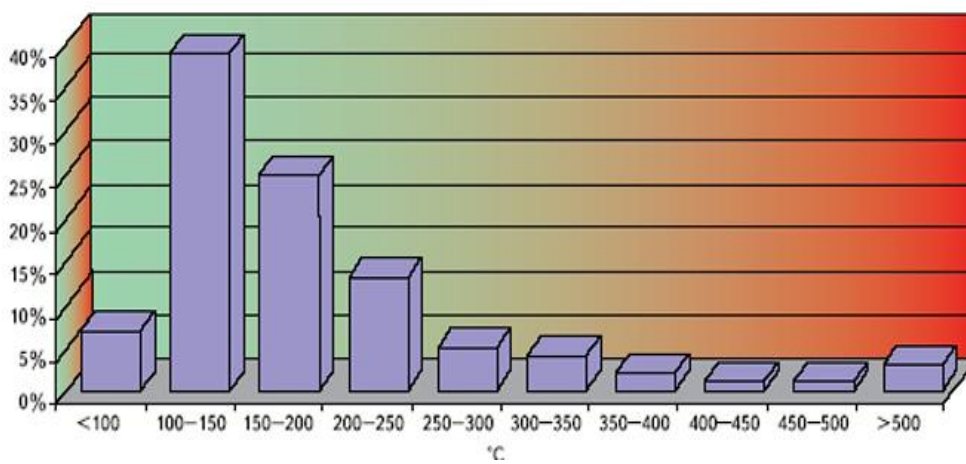


Рис. 8.1. Розподіл температур на поверхні промислових агрегатів.

Таким чином, для вироблення достатньої кількості електричної енергії потрібна значна різниця температур (великі ΔT). Необхідну температуру гарячої сторони термоелемента може забезпечити використання інфрачервоної області сонячного спектра. Це важливе по тій причині, що ІЧ-випромінювання може виробляти тепло у звичайному напівпровіднику на основі сонячних фотоелементів.

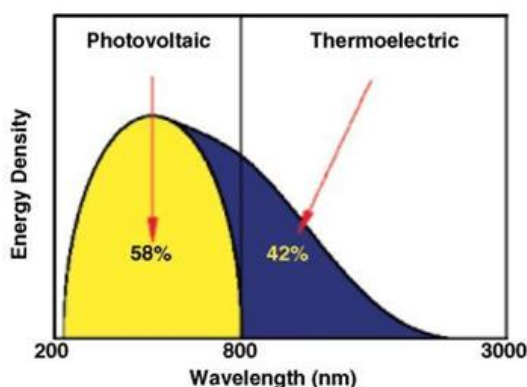


Рис. 8.2. Енергія сонячного випромінювання при 6000°C для абсолютно чорної батареї із розділенням частин енергії в ультрафіолетовій та інфрачервоній областях спектра.

Таблиця 8.1. Співвідношення між фотоелектричною та термоелектричною частинами (у %) випромінюваного сонячного тепла.

	Довжина хвилі	Спектр	%
Фотоелектричне перетворення	~200-800 нм	Ультрафіолетове та видиме світло	58
Термоелектричне перетворення	~800-3000 нм	Інфрачервоний діапазон	42

Слід зазначити, що існують області, де термоелектрика є необхідною та незамінною. Такі перетворювачі використовуються як джерела електрики на космічних апаратах, застосовуються в портативних холодильних агрегатах у побуті, в електронному, медичному й науковому устаткуванні, зокрема для охолодження інфрачервоних приймачів і оптоелектронних обладнань, для отримання корисної енергії за рахунок відпрацьованих газів в автомобілях. Однак для нових та економічно вигідних промислових застосувань термоелектричних перетворювачів енергії необхідно істотне підвищення їх ефективності. Узагальнений перелік практичного використання термоелектричних перетворювачів:

- використання корабельних та ін.); відпрацьованого тепла двигунів (автомобільних,
- автономні джерела електроенергії для забезпечення роботи котелень, установок з переробки відходів та ін.;
- джерела живлення для катодного захисту нафто-і газопроводів; перетворення тепла природних джерел (наприклад, геотермальних вод) в електричну енергію;
- вимірювання теплових потоків (теплоти);
- забезпечення автономним живленням малопотужних електронних пристроїв (бездротові датчики) за рахунок накопичуваної енергії, яка збирається за наявності мінімальних перепадів температур (менше 10°C);
- отримання електричної енергії на сонячних концентраторах за рахунок різниці температур гарячого і охолодженого теплоносія в контурі.

I. Термоелектричні явища

1.1. Ефект Зеебека

Як сьогодні добре відомо, існують три важливі ефекти, які закладені в основу термоелектричних явищ: Зеебека, Пельтьє та Томсона. У 1821 році Зеебек провів досліди, за результатами яких у 1822 р. опублікував у доповідях Пруської академії наук свої наукові результати, де було відзначено, що при замиканні кола, яке складалося із двох різнорідних металічних провідників, що підтримувалися при різних температурах, магнітна стрілка поводить себе так само, як і за наявності магніту. Зеебек розрахував, що кут, на який повертається стрілка, пов'язаний із величиною різниці температур у колі. Це явище отримало назву «ефекту Зеебека» і математично його можна записати у вигляді:

$$E_{AB} = S_{AB} \cdot \Delta T \quad (8.1)$$

де S_{AB} – коефіцієнт термо-ЕРС (коефіцієнт Зеебека), ΔT – градієнт температури.

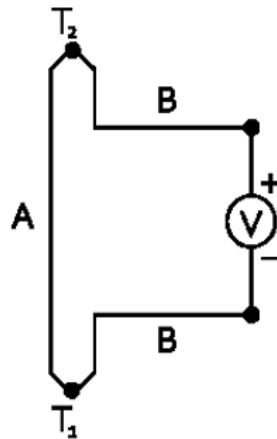


Рисунок 8.3. Принципова схема ефекту Зеебека.

Однак, сам вчений не погоджувався поєднати до цього явища виникнення струму. У статті «До питання про магнітну поляризацію деяких металів та руд, яка виникає за наявності різниці температур» було наведено пояснення, згідно якого, різниця температур викликала намагнічування матеріалів. Відповідно, він ввів термін «термомагнетизм». Термін «термоелектрика» вперше ввів датський фізик Ганс Крістіан Ерстед, який крім того також створив перший термоелемент та винайшов першу термоелектричну батарею (генератор) на основі пари металів плюмбум-бісмут.

Вироблена напруга в ефекті Зеебека є пропорційною до різниці температур між двома переходами. Коефіцієнт пропорційності (S або α) відомий як коефіцієнт Зеебека. Часто його називають термо-Е.Р.С., хоча більше він відноситься до потенціалу, ніж сили. У 1851 році Густав Магнус відкрив, що напруга Зеебека не залежить від розподілу температури між контактами металів, що свідчило про те, що термо-Е.Р.С. є термодинамічною функцією стану (рис. 8.4). Це стало фізичною основою для створення термопар, які активно використовують для вимірювання температури.

$$V = \alpha (T_h - T_c) \quad (8.2)$$

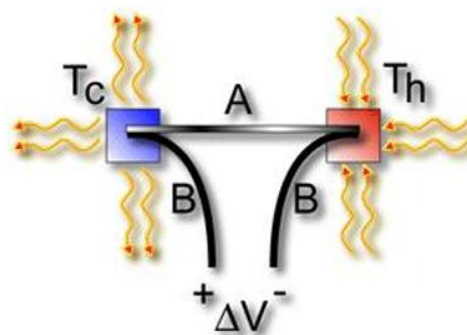


Рис. 8.4. Різниця потенціалів, V , яка виникає на розімкнутому кінці кола, що складається із двох різнорідних металів А і В, місця контакту яких знаходяться при різних температурах, прямо пропорційна різниці між гарячою та холодною температурами переходу $T_h - T_c$.

Якщо диференційний коефіцієнт Зеебека між А і В (S_{AB}) позитивний, через спай 1 до 2 по провіднику А (за годинниковою стрілкою) протікає струм $I = \frac{\Delta V}{R_{AB}}$. У випадку розімкнутого кола, як показано на рис. 8.5, виробляється напруга (ΔV) між а і б.

$$\Delta V = V_a - V_b = \int_{T_2}^{T_1} S_{AB} dT - \int_{T_2}^{T_1} (S_A - S_B) dT \quad (8.3)$$

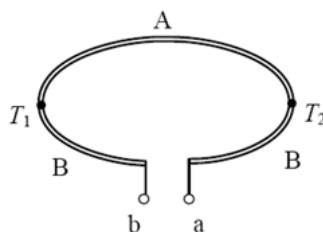


Рис. 8.5. Ефект Зеебека у розімкнутому колі. а і b – два розімкнуті кінці кола. Тут S_A та S_B – коефіцієнти Зеебека (абсолютні) матеріалу А і В, відповідно, а T_1 і T_2 – температури на спаях 1 і 2. 1.2.

У 1823 р. Т. Зеебек встановив, що в колі, що складається з двох різнорідних провідників 1 і 2, виникає електрорушійна сила V_T , якщо контакти цих провідників А і В підтримуються при різних температурах T_2 і T_x (рис. 8.1, б). Ця ЕРС називається *термоелектрорушійною силою*. Як показує експеримент, у відносно неширокому діапазоні температур вона пропорційна різниці температур контактів А і В:

$$V_T = a(T_T - T_x) \quad (8.1)$$

Коефіцієнт пропорційності

$$a = dV_T / dT \quad (8.2)$$

називають *диференціальною* або *питомою* термо-ЕРС. Вона залежить від природи дотикових провідників і від температури.

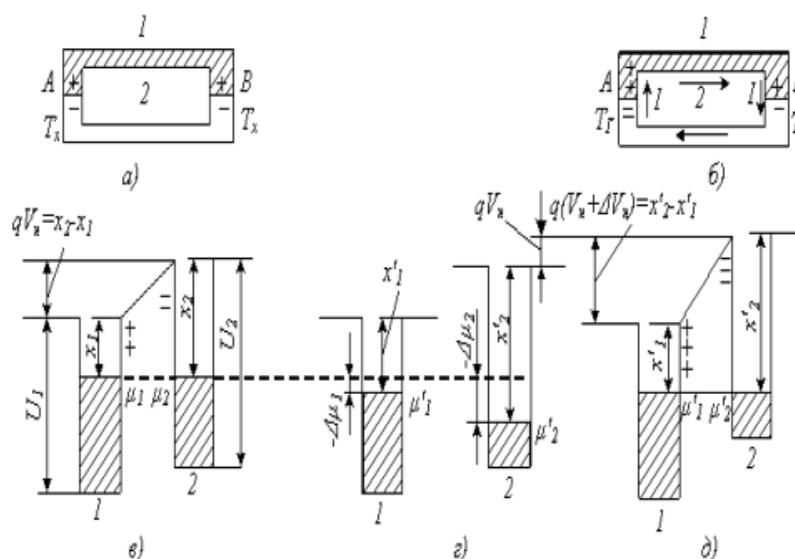


Рисунок 8.1 – Виникнення термоелектрорушійної сили.

Існує два основні джерела виникнення термо-ЕРС: зміна контактної різниці потенціалів з температурою (контактна складова V_k) і утворення направленого потоку носіїв в провіднику за наявності градієнта температури (об'ємна складова $V_{зв}$). Розглянемо фізичну природу цих складових.

Контактна складова термо-ерс. На рис. 8.1, а показано електричне коло, що складається з двох різнорідних провідників, які знаходяться в контакті один з одним при температурі T_x ; на рис. 8.1, в – зони провідності цих провідників в рівноважному стані. Рівні Фермі μ_1 і μ_2 встановлюються на одній висоті і між провідниками виникає контактна різниця потенціалів

$$\Delta V_k = (1/q)(x_2 - x_1)$$

де x_2, x_1 – термодинамічні роботи виходу електронів з провідників.

При однаковій температурі контактів А і В різниці потенціалів однакові за величиною і направлені назустріч одна одній. Тому вони врівноважують одна одну і результуюча напруга рівна нулю.

Нагріватимемо тепер контакт А до температури $T_2 > T_x$, залишаючи контакт В при температурі T_x . В нормальних металах і електронних напівпровідниках підвищення температури викликає зниження рівня Фермі. Позначимо це положення провідника 1 через $-\Delta\mu_1$, у провідника 2 через $\Delta\mu_2$. Зміна положення рівня Фермі приводить до зміни термодинамічної роботи виходу, яка в провіднику 1 стає рівною

$$x'_1 = x_1 - \Delta\mu_1,$$

у провіднику 2

$$x'_2 = x_2 - \Delta\mu_2.$$

Якщо $\Delta\mu_1 \neq \Delta\mu_2$ то при цьому рівні Фермі у провідників 1 і 2 в гарячому контакті виявляються не на одній висоті, що свідчить про порушення рівноваги в цьому контакті, сталому при температурі T_x (рис. 8.1, г). Нова рівновага досягається за рахунок перетікання електронів з першого провідника в другий до встановлення рівнів Фермі на одній висоті (рис. 8.1, д). Виникаюча контактна різниця потенціалів тепер буде рівна

$$V_k + \Delta V_k = (1/q)(x'_2 - x'_1) = \left(\frac{1}{q}\right)(x_2 - x_1) - \left(\frac{1}{q}\right)(\Delta\mu_2 - \Delta\mu_1).$$

Вона більша, ніж в контакті В, що знаходиться при температурі $T_x < T_2$, на величину

$$\Delta V_k = -(1/q)(\Delta\mu_2 - \Delta\mu_1). \quad (8.3)$$

Таким чином, підвищення температури одного з контактів приводить до зміни контактної різниці потенціалів в ньому і виникненню між гарячим і холодним контактами різниці потенціалів ΔV_k , яка і є контактною складовою термо-ерс.

Позначимо різницю температур між контактами через ΔT , Тоді

$$\Delta\mu_1; \Delta\mu_2$$

можна подати таким чином:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1 &= (d\mu_1/dT)\Delta T, \\ \Delta\mu_2 &= (d\mu_2/dT)\Delta T. \end{aligned}$$

Підставляючи це в (8.3), одержуємо

$$\Delta V_k = -\frac{1}{q} \left[\frac{d\mu_2}{dT} - \frac{d\mu_1}{dT} \right] \Delta T. \quad (8.4)$$

Звідси легко визначити контактну складову питомої термоерс кола, що складається з провідників 1 і 2 (рис. 8.1, б):

$$a_k^{2,1} = \frac{dV_k}{dT} = \frac{1}{q} \left[\frac{d\mu_2}{dT} - \frac{d\mu_1}{dT} \right]. \quad (8.5)$$

Вона рівна різниці контактних складових

$$a_k = \frac{1}{q} \frac{d\mu}{dT} \quad (8.6)$$

окремих провідників, створюючих це коло.

Для металів згідно з (8.6) енергія μ рівна

$$\mu(T) = \mu(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left[\frac{-kT}{\mu(0)} \right]^2 \right],$$

де $\mu(0)$ – енергія Фермі при ^0K . Диференціюючи це за T і підставляючи $\frac{d\mu}{dT}$ у (8.6), знаходимо

$$a_k = -\frac{\pi^2 k^2}{6q\mu(0) T}. \quad (8.7)$$

Для невироджених напівпровідників n -типу енергія Фермі рівна

$$\mu_n = kT \ln \frac{n}{N_c} = kT \ln \frac{nh^3}{2(2\pi\mu_0 kT)^{3/2}}.$$

Диференціюючи μ за T і підставляючи в (8.6), одержуємо

$$a_k = \frac{k}{q} \left[\frac{\mu_n}{kT} + T \frac{d(\ln n)}{dT} - \frac{3}{2} \right]. \quad (8.8)$$

Об'ємна складова термо-ерс

Концентрація носіїв заряду в провіднику залежить від температури. У металів ця залежність дуже слабка і обумовлена термічним розширенням, що викликає зміну об'єму провідника. У напівпровідників, навпаки, із збільшенням температури концентрація носіїв може збільшуватись дуже сильно. Тому на гарячому кінці напівпровідника концентрація носіїв заряду може виявитися вищою, ніж на холодному, внаслідок чого від гарячого кінця до холодного виникає дифузійний потік, що приводить в n -напівпровіднику до появи на холодному кінці негативного об'ємного заряду, на гарячому – позитивного заряду. Ці заряди створюють різницю потенціалів V_0 , яка і є об'ємною складовою термо-ерс.

У стаціонарному стані в кожній точці провідника дифузійний потік носіїв врівноважується дрейфовим потоком, викликаним різницею потенціалів $V_{зв}$ і направленим від гарячого кінця до холодного. Для n -напівпровідника дифузійний потік електронів дорівнює

$$-Dn(dn/dx)$$

де Dn – коефіцієнт дифузії електронів; dn/dx – градієнт їх концентрації; дрейфовий потік рівний

$$nv_d = -nu_n e,$$

де v_d – дрейфова швидкість; un – рухливість електронів; e – напруженість поля, що виникло в напівпровіднику. В стаціонарних умовах

$$nu_n e + D_n(dn/dx) = 0. \quad (8.9)$$

Розв'язання цього рівняння приводить до такого результату для об'ємної складової термо-ЕРС, обумовленою дифузією носіїв заряду, що виникає унаслідок зміни їх концентрації з температурою:

$$a_{зв} = \frac{dV_{зв}}{dT} = -\frac{k}{q} T \frac{d(\ln n)}{dT}. \quad (8.10)$$

Підкреслимо ще раз, що у металів, у яких концентрація носіїв надзвичайно слабо залежить від температури, ця складова практично рівна нулю; вона буде мала також в напівпровідниках в температурному інтервалі виснаження домішок.

Існує ще одна причина виникнення об'ємної складової термо-ерс – інтенсифікація теплового руху носіїв заряду з підвищенням температури. Збільшення температури викликає збільшення середньої енергії носіїв, а отже, і зміна їх довжини вільного пробігу l , яка таким чином пов'язана з енергією носіїв E :

$$l \sim E^r \quad (8.11)$$

Показник r залежить від механізму розсіювання: при розсіюванні носіїв на теплових коливаннях ґраток $r = 0$, при розсіюванні на іонізованих домішках $r = 2$ і т.п.

З (8.11) видно, що збільшення температури провідника, що викликає підвищення енергії носіїв, повинно приводити в загальному випадку до збільшення довжини їх вільного пробігу, а отже, і до зміни коефіцієнта дифузії, пропорційного l . Тому від гарячого кінця до холодного встановиться термодифузійний потік носіїв, що приводить до формування додаткової різниці потенціалів V_{zv} . Розрахунок показує, що для невідроджених напівпровідників n -типу термодифузійні складові термо-ЕРС:

$$a'_{об} = - \left(\frac{k}{q} \right) (r + 1/2). \quad (8.12)$$

Складаючи (8.8), (8.10) і (8.12), одержуємо результуючу питому термо-ЕРС напівпровідника n -типу

$$a_n = \left(\frac{k}{q} \right) \left(r + 2 - \frac{\mu_n}{kT} \right). \quad (8.13)$$

Аналогічно для напівпровідника p -типу

$$a_p = \left(\frac{k}{q} \right) \left(r + 2 - \frac{\mu_p}{kT} \right), \quad (8.14)$$

де через μ_p позначена відстань від рівня Фермі до валентної зони.

У металів термодифузійна складова термо-ЕРС також не рівна нулю. Враховуючи її і контактну складову (8.7) одержуємо такий вираз для питомої термо-ЕРС металу з параболічною залежністю енергії від хвильового вектора:

$$a_{M=} = - \frac{\pi^2}{3q} (r + 1) \frac{kT}{\mu}. \quad (8.15)$$

Оцінимо величину a_m і a_n р. Для типових металів, наприклад, для міді, $\mu \approx 7$ еВ; при $T=300K$ $kT = 0,025$ еВ. Підставляючи це в (8.15) і вважаючи $r = 2$, одержуємо $a_M \approx 5$ мВ/К, що задовільно узгоджується з експериментом.

Для n -напівпровідника, наприклад, для n -Si, з концентрацією донорної домішки $N_D = 10^{20} \text{ M}^{-3}$ при $T=300K$ $\mu_n \gg -0,25$ еВ. Підставляючи це в (8.14), знаходимо $a_n \gg 1$ мВ/К, що приблизно на 3 порядки вища, ніж у металів. Тому для об'єкта, що складається з напівпровідника і металу, частиною, що вноситься в термо-ЕРС металом, можна нехтувати і вважати, що вся термо-ЕРС обумовлена напівпровідником.

Слід помітити, що r , що входить в (8.15), може бути і величиною негативною. В цьому випадку із зростанням температури довжина вільного пробігу носіїв не збільшується, а, навпаки, зменшується, внаслідок чого термодифузійний потік направлений не від гарячого до холодного, а від холодного до гарячого кінця провідника і обумовлена ним різниця потенціалів направлена протилежно контактній складовій термо-ерс. В цьому випадку

результуюча термо-ЕРС може виявитися рівною нулю або навіть змінити свій напрям. Така картина спостерігається, зокрема, у ряді перехідних металів і сплавів (ніхром, хромель і ін.).

Для напівпровідників із змішаною провідністю, в яких електричний струм переноситься одночасно електронами і дірками, термо-ЕРС знаходиться таким співвідношенням:

$$a_{\text{тп}} = (a_n \mu_n n + a_p \mu_p p) / (n \mu_n + p \mu_p). \quad (8.16)$$

Для напівпровідників з власною провідністю $n = p = ni$ і

$$a_i = (a_n \mu_n + a_p \mu_p) / (\mu_n + \mu_p). \quad (8.17)$$

Нехтуючи у виразах (8.13) і (8.14) доданками $(r + 2)$ згідно з рівнянням $c - m/kT$ і пам'ятаючи, що у напівпровіднику з власною провідністю $\mu_i \approx -E_g/2$ одержуємо

$$a_i \approx - \frac{E_g}{2qT} \frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_n + \mu_p}. \quad (8.18)$$

Оскільки звичайно $\mu_n > \mu_p$ то a_i у власному напівпровіднику є величиною негативною. В акцепторному напівпровіднику при переході до власної провідності відбувається зміна позитивного знака термо-ЕРС на негативний.

На рис. 8.2 показана залежність термо-ЕРС акцепторного напівпровідника від температури. В області низьких температур, в якій рівень Фермі відносно слабо змінюється з температурою, величина $-\mu_p/kT$ буде приблизно обернено пропорційна температурі T . Тому і питома термо-ЕРС $a_p \sim 1/T$ (ділянка *аб* кривої рис. 8.2). В області виснаження домішки

$$-\frac{\mu_p}{kT} = \ln \left(\frac{N_n}{N_a} \right) = \ln N_n - \ln N_a. \quad (8.19)$$

Так $N_n \sim T^{3/2}$, то в цій області a_p злегка збільшується з підвищенням температури (ділянка *бв*).

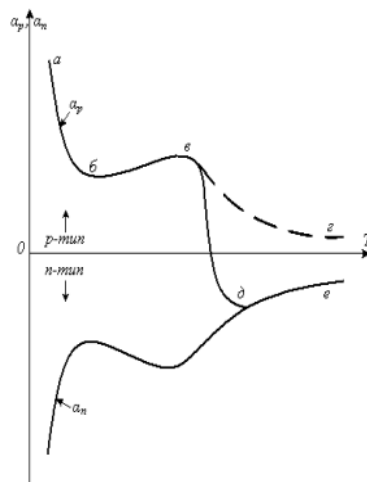


Рисунок 8.2 – Залежність термо-ерс акцепторного і донорного напівпровідників

від температури

Нарешті в області переходу до власної провідності μ стає величиною практично постійною і рівною ρ_i тому ρ знову зменшується з підвищенням температури і крива повинна б була йти так, як показано відрізком bc на рис. 8.2. Насправді ж внаслідок того, що в цій області концентрації електронів і дірок практично порівнюються, термо-ЕРС, різко зменшуючись, проходить через нуль і стає негативною (відрізок bd).

З подальшим підвищенням температури абсолютна величина термо-ЕРС згідно з формулою (7.18) зменшується (крива de для власного напівпровідника).

У нижній частині рис. 8.2 показана крива зміни термо-ЕРС. донорного напівпровідника з температурою. В області власної провідності вона зливається з кривою для р-напівпровідника.

Термоелектричний ефект одержав широке практичне застосування, у тому числі і в радіоелектроніці. Він дозволяє безпосередньо перетворювати теплову енергію в електричну, що використовується в термогенераторах. Теорія таких генераторів була розроблена А. Ф. Іоффе. Згідно з цією теорією к. п. д. перетворення теплової енергії в електричну визначається величиною

$$a2s/K,$$

де K – коефіцієнт теплопровідності напівпровідника; s – питома електропровідність.

Це можна зрозуміти з таких міркувань. В термогенераторах намагаються одержати найбільший перепад температур між гарячим і холодним кінцями напівпровідника при найменшій витраті теплової енергії. Чим нижча теплопровідність напівпровідника, тим більша величина термо-ЕРС. При цьому зменшувати теплопередавання від гарячого кінця до холодного за рахунок подовження напівпровідника не можна, оскільки при цьому збільшуватиметься внутрішній опір термогенератора і к. п. д. зменшуватиметься. З цієї ж причини вигідно мати максимальну питому електропровідність s напівпровідника. Оскільки із збільшенням ступеня легування напівпровідника a зменшується, а K і s збільшуються, то для кожного напівпровідника існує оптимальний ступінь легування, що забезпечує максимальну величину

$$a^2s / K, \quad (8.20)$$

а отже, і к. п. д.

Перші термогенератори були розроблені перед Великою Вітчизняною війною і під час війни використовувалися для живлення радіоапаратури. В 1953 р. для живлення ряду батареїних радіоприймачів був випущений промисловий зразок термогенераторів потужністю приблизно 1 кВт і вище.

У середині 70-х років з'явилися термогенератори, які використовують тепло, що виділяється при радіоактивному розпаді хімічних елементів. Прикладом такого генератора служить установка «Бета-1» потужністю 150 – 200 Вт, працююча на радіоактивному ізотопі цезію 144. Вона призначена для живлення радіоелектронної апаратури автоматичних радіометеорологічних станцій, штучних супутників Землі і т.п.

У 1964 р. був побудований експериментальний атомний реактор-перетворювач «Ромашка» потужністю 500 Вт, в якому теплова енергія безпосередньо перетворюється в електричну.

К. п. д. напівпровідникових термогенераторів досягає 15%, і в найближчому майбутньому він, мабуть, перевищить 20%.

Термоелектричний ефект використовується також для вимірювання температур (термопар), і при інших вимірюваннях, які можуть бути зведені до вимірювання температури. В теплових фотоприймачах (термоелементах) світло поглинається зачорненою

приймальною площадкою, до якої приєднаний спай термопари, і нагріває їх. За величиною виникаючої термо-ЕРС можна визначити потужність світлового потоку. В теплових амперметрах струм пропускається через спай термопари і нагріває його. За величиною виникаючої при цьому термо-ЕРС визначається сила струму. У вакууметрах через металевий провідник, до середини якого приєднаний спай термопари, пропускається фіксований струм. Температура спаю буде різною залежно від теплопровідності навколишнього газу. Остання ж визначається тиском газу. Тому, вимірюючи виникаючу термо-ЕРС, можна визначити тиск газу. Цим методом зручно вимірювати тиск в діапазоні

$$100^{-1} - 10 \text{ Па.}$$

У техніці вимірювання електрофізичних параметрів напівпровідників термоелектричний ефект використовується для визначення переважаючого типу провідності (за знаком термо-ЕРС) і ширини забороненої зони (за формулою(7.18).

Спиновый эффект Зеебека

Спиновый эффект Зеебека (англ. *Spin Seebeck effect*) - физический эффект, в котором градиент температуры вдоль ферромагнитного проводника создаёт ненулевой потенциал спинового тока

$$\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow} \mu_{\uparrow, \downarrow} \quad (8.21)$$

- электрохимические потенциалы для электронов с основным и неосновным направлениями спинов. Присутствие в ферромагнетике двух групп электронов с противоположными направлениями спинов позволяет рассмотреть эквивалентную схему ферромагнитного проводника как термопару, аналогичную используемой в классическом эффекте Зеебека. Градиент температуры ∇T вдоль ферромагнетика будет создавать неоднородное распределение электрохимического потенциала для электронов с основным и неосновным направлением спинов вдоль него. Спиновый потенциал при этом будет равен

$$\nabla(\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow}) = eS_S \nabla T \quad (8.22)$$

где $\mu_{\uparrow, \downarrow} e$ - заряд электрона, S_S .

Ефект Рігі–Ледюка - це термомагнітний ефект, при якому коли провідник із температурним градієнтом поміщається у постійне магнітне поле, перпендикулярне тепловому потоку, виникає вторинна різниця температур, перпендикулярна магнітному полю та тепловому потоку. Ефект Рігі–Ледюка, як і інші термомагнітні явища, зумовлений тим, що траєкторії носіїв заряду в магнітному полі викривляються під впливом сили Лоренца. За відсутності магнітного поля тепловий потік спрямовується від гарячого кінця зразка до холодного. Коли магнітне поле вмикається, дифузійний потік відхиляється силою Лоренца на певний кут, і виникає поперечний температурний градієнт S

$$\nabla_y T = S B_z \nabla_x T \quad (8.23)$$

Згідно з найпростішими ідеями,

$$S = \frac{e\tau}{m^*c},$$

τ - час вільного пробігу носіїв, e - електричний заряд, m^* - ефективна маса.

Оскільки напрямок сили Лоренца у певному напрямку дифузії залежить від знаку носіїв заряду, знак буде відрізнятися для носіїв різних знаків. Для S електронів $S > 0$, для дірок $S < 0$ S і постійна Холла R

$$S = \sigma R,$$

де σ - питома електропровідність.

Ефект Пельтьє

Протилежним до ефекту Зеебека є «ефект Пельтьє», відкритий французом Жаном-Шарлем Пельтьє (1785-1845 р.) у 1834 році. *Явище Пельтьє* полягає в тому, що якщо через термопару, спаї якої мають однакову температуру, від зовнішнього джерела пропускати електричний струм, то температура одного спаю буде збільшуватися, а температура іншого – зменшуватися.

При проведенні одного із експериментів він пропустив електричний струм через вісмут з приєднаними до нього мідними провідниками (Рис. 8.6). В ході експерименту було виявлено, що один спай вісмут-мідь нагрівається, тоді як інший – охолоджується. Природу цього явища пояснив у 1838 р. російський фізик Еміль Ленц, який експериментував з краплею води, поміщеною на межі двох провідників – вісмуту та сурми. При пропусканні струму в одному напрямку крапля води замерзала, а в іншому напрямку струму – випарувалася. Тим самим було встановлено поглинання чи виділення тепла при проходженні струму через контакт двох провідників. Це явище було названо «ефектом Пельтьє». Класична теорія пояснює «ефект Пельтьє» тим, що при переході електронів провідності із одного металу в інший їх рух прискорюється або сповільнюється через наявність внутрішньої контактної різниці потенціалів між металами. У випадку прискорення, кінетична енергія електронів збільшується, що проявляється у вигляді тепла. У протилежному випадку кінетична енергія зменшується, при цьому енергія поповнюється за рахунок енергії теплових коливань атомів другого провідника і починається процес охолодження. При більш повному розгляді враховується зміна не тільки потенціальної, але й повної енергії.

Уже в XX столітті було показано, що ефект Пельтьє значно сильніше проявляється на спаєх різних типів напівпровідників. Залежно від напрямку протікання електричного струму через р-п-переходи внаслідок взаємодії електронів (n) і дірок (p), а також їх рекомбінацію, енергія або поглинається, або виділяється, в зв'язку із чим поглинається або виділяється тепло. Системи напівпровідникових пар р- та n-типу дозволяють створювати охолоджуючі елементи – термоелектричні модулі Пельтьє достатньо великої потужності. У 1938 році Еміль Ленц на ефекті Пельтьє досліджував поглинання та виділення тепла при пропусканні струму через контакт двох матеріалів.

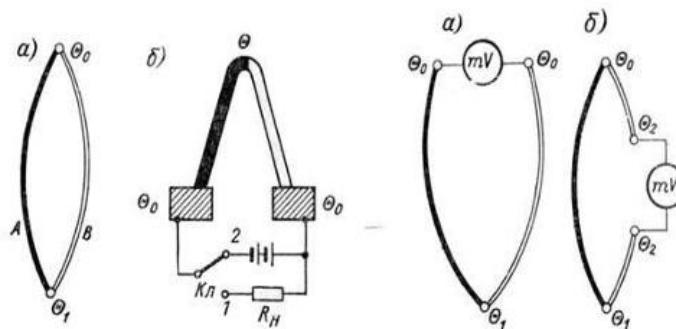


Рис. 8.6. Демонстрація термоелектричного охолодження (ефект Пельтьє, 1834 р.).

На відміну від тепла Джоуля-Ленца, яке пропорційно квадрату сили струму ($= 2 Q IRt$), тепло Пельтьє пропорційне силі струму і може бути виражене формулою:

$$Q_P = P \cdot q, \quad (8.24)$$

де q – заряд, який проходить через контакт, P – коефіцієнт Пельтьє, який визначається природою матеріалів на контакті та їх температурами. Нагрівання (охолодження) контакту можна розглядати з точки зору поглинання енергії (рис. 8.6) або задавати як потік електронів, що рухаються із напівпровідника в металічні електроди (і навпаки) у кожен такий контакт, як показано на рис. 8.10

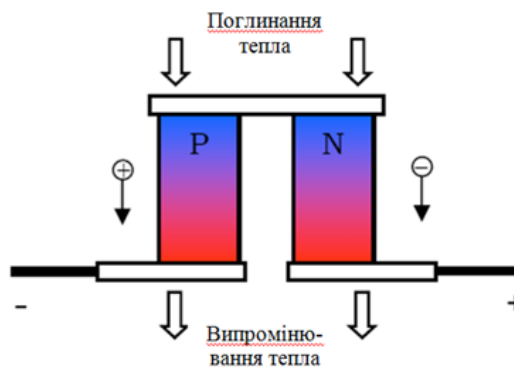


Рис. 8.7. Схема поглинання і випромінювання енергії на контактах двох напівпровідників.

Ефект Томсона складається в поглиннанні або виділенні тепла в обсязі провідника зі струмом при існуванні в ньому градієнта температури. Розглянемо діаграму рис. 7. З огляду на нахилу енергетичних зон рівноважна енергія електронів у гарячого кінця вище, ніж у холодного. Тому переміщуючись від холодного кінця до гарячого, електрони повинні звідкись купувати додаткову енергію - по суті має місце розподілений по довжині додатковий ефект Пельтьє. Частина необхідної енергії електрони отримують, розганяючись в електричному полі термо-ЕРС. Якщо цієї енергії виявляється недостатньо, електрони відбирають енергію від кристалічної решітки, яка при цьому охолоджується. Якщо ж, навпаки, енергія, придбана електронами в поле термо-ЕРС, занадто велика, надлишок її виділяється у вигляді тепла. При протилежному напрямку струму процеси протікають у зворотному напрямку.

Ефект Томсона названо на честь Вільяма Томсона, пізніше відомого, як лорд Кельвін. Він визначає тепло, що виділяється або поглинається у провіднику зі струмом, вздовж якого прикладено градієнт температури. Такі метали, наприклад, як цинк та мідь мають більш високий потенціал на гарячому кінці та значно нижчий на холодному. Коли струм протікає від гарячого кінця до холодного, то він при цьому проходить від високого до низького потенціалу, тобто, спостерігається виділення тепла. Це називається позитивним ефектом Томсона. Такі ж метали, як кобальт, нікель, залізо, навпаки, мають більш високий потенціал на холодному кінці та нижчий на гарячому. Тому, якщо струм протікає від гарячого кінця до холодного, то він проходить від низького до високого потенціалу, що супроводжується поглинанням тепла. Це називається негативним ефектом Томсона. Для деяких матеріалів, наприклад, свинцю, ефект Томсона є приблизно нульовим.

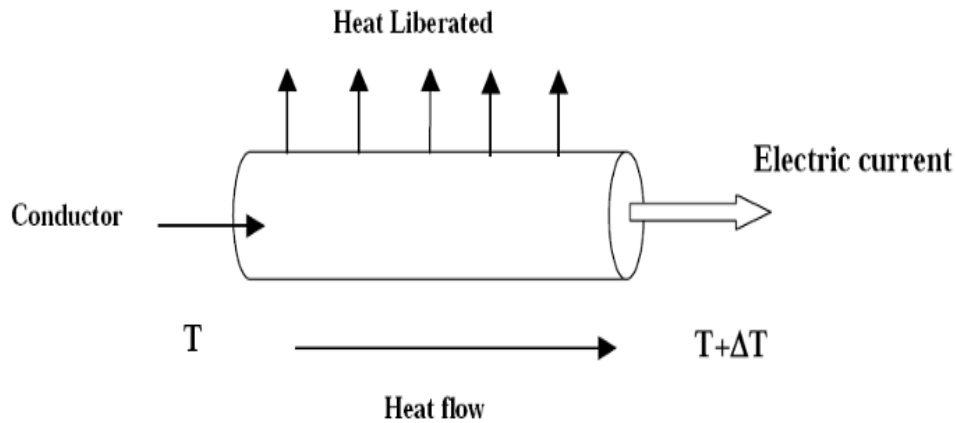


Рис. 8.8. Схема дослід, який демонструє ефект Томсона.

Якщо через однорідний провідник протікає струм, густиною J то на одиницю об'єму виділяється тепло Q :

$$Q = \rho J^2 - \mu J \frac{dT}{dx} \quad (8.25)$$

де ρ – опір матеріалу, dT/dx – градієнт температури вздовж провідника, а μ – коефіцієнт Томсона. Перший доданок у формулі (8.5)

$$\rho J^2 = RI^2 / V$$

є теплом Джоуля на одиницю об'єму. Воно не може мати негативного знаку. Другий доданок

$$\mu J \frac{dT}{dx}$$

– тепло Томсона, яке може змінювати свій знак, якщо J змінює напрям. Абсолютний коефіцієнт Зеебека S , коефіцієнт Пельтьє Π та коефіцієнт Томсона μ пов'язані один із одним співвідношеннями Томсона:

$$S = \frac{\Pi}{T},$$

$$\frac{dS}{dT} = \frac{\mu}{T}.$$

Об'ємні термоелектричні ефекти

Класичні термоелектричні ефекти Зеебека і Пельтьє виникають на контактах різних однорідних середовищ. Об'ємно-градієнтні термоелектричні ефекти Зеебека і Пельтьє виникають всередині неоднорідних середовищ. Так, за наявності на ділянці dx градієнта

температури dT , в об'ємі dN виникає об'ємно градієнтна термо-ЕРС ($dE = dS \cdot dT$), зумовлена зміною коефіцієнта термо-ЕРС dS на цій ділянці (рис. 8.9)

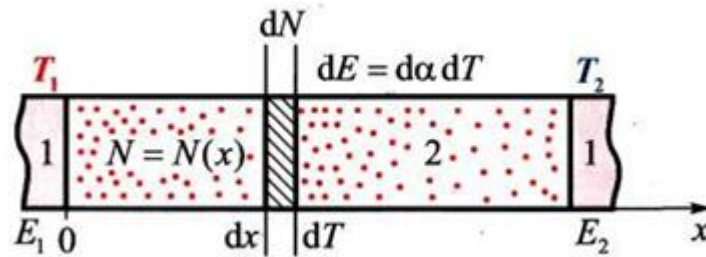


Рис. 8.9. Об'ємна термо-ЕРС в неоднорідній вітці термоелемента: 1 – електричний контакт, 2 – неоднорідний термоелектричний матеріал.

Об'ємний, або так званий розподілений ефект Пельтьє, виникає в неоднорідній вітці при пропусканні через неї електричного струму густиною j . У цьому випадку в об'ємі dV поглинається або виділяється тепло Пельтьє dQ_P , яке призводить до виникнення градієнту температур ΔT на цій ділянці (рис. 8.9). Об'ємні термо-ЕРС або тепло Пельтьє можуть підсилювати звичайні контактні ефекти, підвищуюючи тим самим ефективність термоелектричного перетворення енергії.

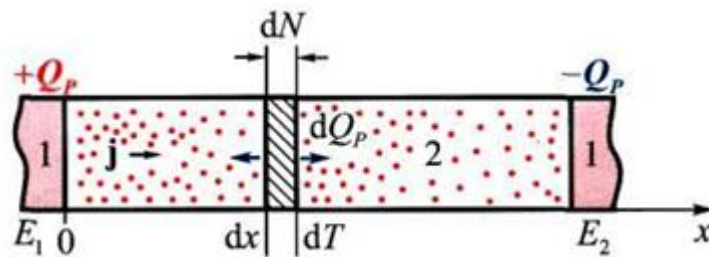


Рисунок 8.10. Об'ємний ефект Пельтьє в неоднорідній вітці термоелемента: 1 – електричний контакт, 2 – неоднорідний термоелектричний матеріал.

Теоретичні основи термоелектричних ефектів на неоднорідностях матеріалів відносяться до початку 50-х років двадцятого століття. А.Г. Самойлович і Л.Л. Коренбліт у своєму огляді вивели закон збереження енергії ϵ для термоелектричного середовища із врахуванням того, що коефіцієнт Пельтьє Π залежить як від координат, так і від температури:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \text{div}(\kappa \nabla T) + \frac{e^2 j^2}{\sigma} - e(\nabla \Pi_T j) - e \left(\frac{d\Pi}{dT} - \alpha \right) (j \nabla T), \quad (8.26)$$

(e – заряд електрона).

Тут перший доданок визначає виділення енергії внаслідок теплопровідності; другий – тепло Джоуля; третій – тепло Пельтьє, а останній, четвертий – тепло Томсона. У цьому законі (8) множник

$$Q_p = -(\nabla \Pi_T j) \quad (8.27)$$

визначає об'ємний ефект Пельтьє. Об'ємний ефект Пельтьє ще прийнято називати неперервним або розподіленим ефектом Пельтьє. Об'ємне тепло Пельтьє Q_P пропорційне зміні коефіцієнта термо-ЕРС. Таким чином, цей ефект зумовлює будь-яка неоднорідність, яка призводить до залежності коефіцієнта термо-ЕРС від координати, Ефект Зеебека у неоднорідному напівпровіднику вперше розглянув Таук:

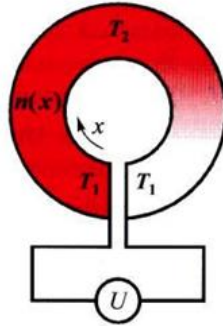


Рис. 8.11. Кільце з неоднорідного напівпровідника. x – координата, $n(x)$ – зміна концентрації носіїв струму, $(T_2 - T_1)$ – перепад температури, U – термоелектрорушійна сила.

Таук визначає неоднорідний напівпровідник як такий, в якому концентрація носіїв струму $n(x)$ залежить від координати x безпосередньо, а не лише внаслідок її залежності від температури. Термо-ЕРС U неоднорідного кільця може визначатися виразами:

$$\varepsilon = -\frac{1}{e} \int \frac{S}{T} dT,$$

$$\varepsilon = \frac{1}{e} \int T \frac{d}{dx} \left(\frac{S}{T} \right) dx$$

де S – коефіцієнт термо-ЕРС

На основі цих виразів зроблено висновок, що термо-ЕРС відмінна від нуля лише у випадку, коли у напівпровіднику наявний перепад температур і зміна величини S/T залежить від x .

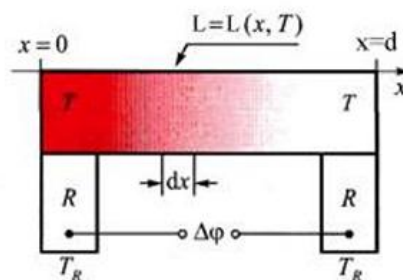


Рис. 8.12. Різниця потенціалів $\Delta\varphi$ у хімічно неоднорідному напівпровіднику. R – однорідний провідник, x – неоднорідний провідник, L – перенесення ентропії, $(T_R - T)$ – різниця температур.

Пізніше було розглянуто різницю потенціалів в ізотропній дротині із неоднорідного матеріалу (рис. 10), визначивши її як:

$$\Delta\varphi = -\frac{1}{e} \int_0^L L(x, T) \frac{dT}{dx} dx, \quad (8.28)$$

де перенесення ентропії L залежить від координати і температури. Враховуючи, що ентропія L відповідає коефіцієнту Зеебека S , формула (12), по суті, визначає об'ємно-градієнтну термо-ЕРС, яка виникає у неоднорідному середовищі внаслідок об'ємного ефекту Зеебека.

Фізична сутність ефектів Пельтьє, Зеебека і Томсона.

Використовуючи наведені вище уявлення фізики твердого тіла, розглянемо фізичні процеси, що призводять до виникнення термоелектричних ефектів Пельтьє, Зеебека, Томсона. У сучасних термоелектричних пристроях охолодження використовується *ефект Пельтьє* на контакті металу з домішковим напівпровідником n - або p -типу. Зонні діаграми таких контактів показані на рис. 8.2. У стані рівноваги рівень Фермі представляється єдиною горизонтальною лінією, що проходить через метал і напівпровідник.

Розглянемо спочатку напівпровідник n -типу (рис. 8.2, а). При пропущенні через контакт струму зазначеної полярності електрони з металу входять в напівпровідник. Однак такий перехід виявляється можливим не для всіх електронів. Дійсно, в металі середня енергія електронів, що створюють струм, відповідає рівню Фермі. У напівпровіднику ж електрони перебувають в зоні провідності і повинні мати енергію, велику на величину E_f (Рівень Фермі в напівпровідниках n -типу відраховується від дна зони провідності і тому негативний). Крім того, електрони, що створюють струм через напівпровідник, знаходяться в тепловому русі і мають запас теплової енергії. Таким чином, з металу в напівпровідник йдуть тільки найшвидші електрони, енергія яких перевищує середнє значення.

Надходять ж на їх місце з глибини металу нові електрони перебувають найчастіше на енергетичному рівні Фермі і, природно, не можуть заповнити убитку енергії електронного газу поблизу контакту - електронний газ охолоджується. Тим самим порушується його теплова рівновага з кристалічною решіткою металу. Стикаючись з атомами, електрони будуть поглинати енергію більше, ніж віддавати. В результаті тепла енергія атомів і температура решітки знизяться - метал у контакту з напівпровідником охолоне.

При зворотному напрямку струму електрони з напівпровідника переходять в метал, зберігаючи свою енергію E . Ця енергія більше рівноважної для металу (енергія Фермі) і віддається атомам при зіткненні їх з електронами на відстані декількох довжин вільного пробігу від контакту. Метал у контакту нагрівається.

Якщо напівпровідник p -типу (рис. 8.2), процес охолодження або нагрівання на контакті з металом протікає аналогічно. При аналізі зонної діаграми потрібно лише мати на увазі, що в металі дірки утворюються нижче рівня Фермі, причому енергія їх тим більше, ніж «глибше» вони знаходяться, тому енергія дірок, здатних перейти в напівпровідник, відраховується вниз від рівня Фермі.

Зонна діаграма контакту метал - напівпровідник, строго кажучи, відрізняється від наведеної на рис. 8.2. При зіткненні металу і напівпровідника, зважаючи на відмінність їх рівнів Фермі, виникає контактна різниця потенціалів, яка викривляє енергетичні зони. Наприклад, при контакті з напівпровідником n -типу, якщо рівень Фермі останнього нижче, ніж у металу, частина електронів з металу переходить в напівпровідник, в якому утворюється так званий антизапіраючий шар (рис. 8.3, а) - зони згинаються вниз. Такий контакт, очевидно, не представляє перешкоди для електронів, і картина ефекту Пельтьє подібна описаній вище.

Якщо ж вихідний рівень Фермі напівпровідника n -типу вище, ніж у металу, частина електронів переходить в метал, залишаючи в напівпровіднику замикаючий шар, збіднений електронами і має тому більш високий електричний потенціал (рис. 8,6). Замикаючий шар створює додатковий потенційний бар'єр для електронів, які переходять з металу в напівпровідник. Отже, ці електрони повинні володіти ще більшою, ніж зазначалося вище, енергією, їх догляд сильніше порушує теплова рівновага в металі і останній сильніше охолоджується. Однак з іншого боку замикаючого шару, в напівпровіднику, енергія перейшли електронів виявляється вже більше середньої енергії електронів напівпровідника. Надлишок енергії через зіткнення з атомами віддається решітці, так що напівпровідник відразу за замикаючим шаром нагрівається. В результаті сумарний охолоджуючий ефект Пельтьє залишається колишнім і визначається різницею середніх енергій електронів, що рухаються в металі і напівпровіднику. Товщина замикаючого і антізапіраючого шарів залежить від концентрації носіїв струму в напівпровіднику і зменшується з її зростанням.

У напівпровідникових матеріалах, що застосовуються в техніці термоелектрики, концентрація вільних носіїв настільки велика, що товщина шару стає мізерно малою. При цьому вступає в дію новий механізм провідності - тунельний ефект. Електрони, що переходять з металу в напівпровідник і назад, не долають потенційного бар'єра замикаючого шару, а пронизують цей бар'єр наскрізь. Внаслідок цього потенційний бар'єр вже не впливає на енергію переходять електронів і його можна не брати до уваги. Зонна діаграма спрощується і набуває вигляду, показаний на рис. 8.2.

Ефект Зеебека визначається як виникнення ЕРС в ланцюзі з послідовно з'єднаних різних матеріалів, якщо контакти мають різні температури. Розглянемо електричний ланцюг, що складається з напівпровідникового стрижня n -типу і двох металевих провідників (рис. 4). Контакти стержня з провідниками підтримуються при різних температурах T_1 і T_2 ($T_2 > T_1$). Внизу на рис. 8.4 наведена зонна діаграма такого ланцюга. Термо-ЕРС в розглянутій ланцюга може бути викликана низкою причин. Головні з них - наступні.

1. Якщо донорні рівні в напівпровіднику не зменшилась, то при підвищенні температури концентрація електронів в зоні провідності зростає. Тому на гарячому кінці напівпровідника число вільних електронів буде більше, ніж на холодному. Виникає градієнт концентрації електронів викличе їх дифузію від гарячого кінця стрижня до холодного. Вони будуть накопичуватися на холодному кінці, залишаючи некомпенсований позитивний заряд на гарячому. В результаті в стрижні виникне електричне поле і електричний струм, спрямований назустріч дифузійному. Напруженість поля зростає до тих пір, поки в стаціонарному стані обидва струму не зрівняються. Таким чином, між кінцями стержня встановиться різниця потенціалів.

2. Енергія електронів в зоні провідності пропорційна температурі. Тому електрони у гарячого кінця мають велику теплову енергію, ніж у холодного. Більш швидкі електрони дифундують від гарячого кінця до холодного, що також призводить до виникнення ЕРС.

Обидві ЕРС є наслідком руху електронів в обсязі напівпровідника і в сумі складають так звану об'ємну термо-ЕРС *Unpo*. Об'ємна термо-ЕРС підвищує електричний потенціал гарячого кінця стрижня, а отже, і потенційну енергію знаходяться тут електронів. На рис. 4 це відображено у вигляді нахилу енергетичних зон.

3. З огляду на відмінності вихідних положень рівнів Фермі напівпровідника і металу між ними виникає, як зазначалося, потенційний бар'єр і, отже, електрична контактна різниця потенціалів. Такі різниці потенціалів існують на обох контактах ланцюга і при однакових температурах контактів компенсують один одного. При підвищенні температури рівень Фермі в напівпровіднику зміщується. Це призводить до того, що обидві контактні різниці потенціалів вже не компенсуються і виникає результуюча контактна ЕРС. Повна термо-ЕРС ланцюга є сума об'ємної і контактної складових.

На рис. 8.4 рівень Фермі вже не зображується єдиної прямої в металі і напівпровіднику, як це має місце в рівноважному стані. При наявності градієнта температури і

електричного поля в напівпровіднику рівновагу виявляється порушеним. Нахил рівня Фермі якраз і відображає виникла різниця електричних потенціалів.

Параметри термоелектричних матеріалів

Показник добротності термоелектричного матеріалу визначається виразом:

$$Z = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa} \quad (8.29)$$

де S – коефіцієнт Зеєбека, σ – електропровідність, κ – коефіцієнт теплопровідності.

Оскільки Z має розмірність K^{-1} , часто використовують безрозмірну добротність ZT . Добротність ZT є стандартною мірою термоелектричної ефективності матеріалу. ZT безпосередньо пов'язана із ефективністю перетворення енергії η : вищі значення ZT призводять до більш ефективного перетворення енергії. Добротність Z вказує на можливості визначення потенційно ефективних термоелектричних матеріалів. Зручною для практичного використання є безрозмірна добротність ZT , де T – температура. Для спрощеної теоретичної моделі, яка враховує параболічні зони та одну сферичну долину, ZT можна записати у вигляді:

$$ZT = \frac{\left(\left(s + \frac{5}{2} \right) - \xi \right)^2}{\left(s + \frac{5}{2} \right) + (\beta \exp(\xi))^{-1}}, \quad (8.30)$$

де β визначається згідно виразу:

$$\beta = 5,74 \cdot 10^{-6} T^{3/2} \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2} \frac{\mu}{\lambda_L}, \quad (8.31)$$

ξ – енергії Фермі в одиницях kBT (EF/kBT), s – параметр розсіювання; m^* , m_0 , μ , λ_L , k_B – ефективна маса, маса вільного електрона, рухливість носіїв заряду, граткова складова теплопровідності та стала Больцмана, відповідно. β також використовують в якості індикатора ефективності термоелектричного матеріалу.

Таким чином, добрі термоелектричні матеріали володіють високим коефіцієнтом термоелектричної потужності ($S^2\sigma$) та низькою теплопровідністю. Існуючі теоретичні дослідження та експериментальні результати показали, що деякі напівпровідники добре відповідають поставленим до термоелектричних матеріалів вимогам. У порівнянні із металами, напівпровідниками мають вищі термо-ЕРС S , але нижчі значення електропровідності σ . Одним із способів збільшення електропровідності є легування матеріалів. Однак, сильне легування зменшує термо-ЕРС, оскільки рівень Фермі зміщується ближче до краю відповідної зони. Важливим є знаходження рівня легування, що відповідає оптимізованому коефіцієнту

термоелектричної потужності $S^2\sigma$. Ефективне легування дозволяє збільшити коефіцієнт потужності $S^2\sigma$, що необхідно для підтримки високої рухливості носіїв. Для зменшення теплопровідності поширеним підходом є введення додаткових розупорядкувань кристалічної структури. З іншої сторони, таке розупорядкування спричинює ускладнює у перенесенні заряду, що призводить до зменшення електропровідності. Щоб мінімізувати розсіювання носіїв, формують сполуки шляхом заміщення атомів на ізоелектронні елементи. Через різні розміри та маси, атоми заміщення ефективно розсіюють короткохвильові фонони, тим самим понижуючи теплопровідність твердих тіл. Однією із основних завдань підвищення ZT є зменшення теплопровідності за межу розплаву. Для збільшення ZT були запропоновані кілька ідей. Однієї із них є так звана концепція «електронний кристал – фононне скло» (ECPG). Це означає, що ідеальні термоелектричні матеріали повинні володіти чудовими електронними властивостями, але водночас, вести себе, як скло з точки зору передачі тепла. Теплопровідність ґратки можна зменшити без різкого пониження коефіцієнта термоелектричної потужності. Інший підхід полягає в збільшенні коефіцієнта потужності через регулювання густини електронних станів (DOS) з використанням низькорозмірних ефектів квантових обмежень у таких матеріалах, як надґратки квантових точок, нанонитки та квантові ями. Сучасні дослідження показали, що завдяки включенню наночастинок у сплави на основі халькогенідів свинцю можна суттєво понизити теплопровідність, що призводить до покращення ZT цих сполук. Серед інших термоелектричних матеріалів виділяються також і так звані скуттерудіти, такі як CoSb_3 , у яких подвійне заповнення «шумними» атомами призводить до такої же мети. Кліткоподібна структура скуттерудитів призводить до низької теплопровідності, так само, як це відбувається у рідкісноземельних сполуках на основі рутенію та германію. Ці матеріали теж можуть вважатися потенційно добрими для термоелектрики. Якщо акцентувати увагу на матеріалах, то до трьох найвідоміших груп термоелектричних матеріалів відносяться телуриди вісмуту, телуриду свинцю, а також сплави на основі кремнію чи германію.

Однак, ці всі матеріали суттєво відрізняються за величиною показника їх термоелектричної добротності для різних температурних діапазонів. Матеріали на основі телуриду вісмуту мають найвищі значення Z при кімнатній температурі, а сполуки на основі кремнію (германію) найвище значення мають при 1300 К. Для проміжного інтервалу температур (400–800 К) найкращими термоелектриками вважаються матеріали на основі телуриду свинцю. Однак, коли виражати ефективність матеріалу у безрозмірній добротності ZT , то їх значення будуть приблизно однаковими. Таким чином, безрозмірна добротність являє собою уніфіковану величину, яка виражає якість термоелектричного матеріалу. Однак, для виявлення потенційних термоелектричних матеріалів, часто у літературі відсутня необхідна інформація по всіх трьох параметрах α , σ та λ . У цьому випадку доцільно використовувати інше просте співвідношення E_g / λ_L для попереднього аналізу якості термоелектричного матеріалу. У цьому випадку необхідно знати ширину забороненої зони E_g . Якщо виразити λ_L у $\text{Вт} / \text{м}\cdot\text{К}$, а E_g в електрон-вольтах (eV), вказане співвідношення набуває майже однакове значення для сплавів на основі Bi_2Te_3 , PbTe та SiGe . Припускаючи, що ґраткова теплопровідність при кімнатній та вищих температурах змінюється як T^{-1} та нехтуючи зміною E_g із температурою, кращим параметром щодо вибору термоелектричного матеріалу може

$$\delta = \left(\sqrt{E_g} / \lambda_L T \right) \cdot 10^3$$

бути вибором може бути, який практично не залежить від температури. Більше того, параметр δ для кращих термоелектричних матеріалів наближається до одиниці знизу та дає добре узгодження із максимальними значеннями ZT для цих матеріалів. У таблиці 1 наведено значення E_g , λ_L та δ для деяких напівпровідників. Високими, близькими до одиниці значення δ , як правило, володіють якісні термоелектричні матеріали.

Таблиця 8.2. Значення ширини забороненої зони, ґраткової теплопровідності та параметра термоелектричного матеріалу δ при кімнатних температурах.

Матеріал	Ширина забороненої зони, еВ	ґраткова теплопровідність, Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	δ , еВ ^{1/2} Вт ⁻¹ м
GaSb	0,67	27	0,101
Bi ₂ Te ₃	0,15	1,6	0,81
Sb ₂ Te ₃	0,30	2,4	0,76
PbTe	0,32	2,0	0,94
PbSe	0,25	1,7	0,98
CdTe	1,50	7,5	0,54
InAs	0,35	29	0,068
InSb	0,17	15	0,092
ZnSb	0,6	17	0,16
InP	1,25	80	0,047
Ge	0,65	63	0,043
Si	1,15	113	0,032
Si-Ge ₁	0,97	7,6	0,0432
Si-Ge ₂	0,97	3,3	0,99
Mg ₂ Ge	0,60	13	0,20
Mg ₂ Si	0,70	10,5	0,26
Mg ₂ Sn	0,30	16	0,114
AgPb ₁₈ SbTe ₂₀	0,30	1,99	0,92
GaAs	1,42	37	0,107

Для простої теоретичної моделі, яка враховує параболічні енергетичні зони та описується сферичною одно долинною моделлю, зв'язок між коефіцієнтом Зеебека та електропровідністю можна виразити у вигляді:

$$\alpha = m(b - \ln \sigma) \quad (8.32)$$

$$m = k_B / e, \quad b \approx s + \ln \left[T^{3/2} (m^* / m_0)^{3/2} \mu \right]$$

де, m та m^* являють собою нахил та точку перетину по α точок $\ln \sigma$.

Було показано, що максимум коефіцієнта термоелектричної потужності залежить як від m , так і від b . Для побудови залежності α від $\ln \sigma$ потрібно мати лише експериментальні дані звичайного вимірювання α та σ замість m^* and μ , які необхідні для отримання ZT згідно (8.16). Непараболічності енергетичних зон дають значний внесок у величину m , яка суттєво залежить від ширини забороненої зони. Енергетичну залежність ефективної маси задають виразом:

$$m^* = m_0 (1 + 2\beta_g \eta) \quad (8.33)$$

$$\beta_g = k_B T / E_g \quad \text{та} \quad \eta = E / k_B T. \quad E \quad \text{та} \quad E_g$$

де E – енергія носіїв та ширина забороненої зони, відповідно. Коефіцієнти переносу можуть бути виражені через узагальнені інтеграли Фермі.

Зменшення електропровідності σ задається виразом:

$$\sigma' = \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \frac{T}{\lambda_1} = KN_V^0 L_{-2}^1 \frac{T}{[m_C^* \lambda_1]},$$

де N_V – число еквівалентних долин, m_C^* – ефективна маса провідності. Постійна K залежить від пружних постійних та акустичного деформаційного потенціалу:

$$\alpha = [\alpha_e \sigma_e + \alpha_h \sigma_h] / (\sigma_e + \sigma_h) \quad (8.34)$$

Сумарна теплопровідність задається співвідношенням

$$\lambda = \lambda_L + \lambda_e + \lambda_h + \lambda_b \quad (8.35)$$

Тут величини L , e , h та b відповідають гратковій, електронній, дірковій та електронно-дірковій складовій, відповідно. Електронну складову теплопровідності можна записати:

$$\lambda_e = KN_V^0 L_{-2}^1 \left(\frac{{}^2 L_{-2}^0}{{}^0 L_{-2}^1} - \left[\frac{{}^1 L_{-2}^1}{{}^0 L_{-2}^1} \right]^2 \right) \quad (8.36)$$

Граткова теплопровідність задається виразом:

$$\lambda_L = \left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^3 \frac{k_B}{2\pi^2 v_s} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \tau_c dx \quad (8.37)$$

Тут θ_D – температура Дебая. Зараз основним завданням термоелектрики є пошук матеріалів з високими значеннями Z або її безрозмірного аналога ZT для гілок n - і p -типу провідності. На рис. 8.12 наведено результати підвищення ZT , отримані за останні 70 років. З рисунку слідує, що ще у 50-70 роках минулого століття вдалося значно збільшити безрозмірну термоелектричну добротність кристалічних напівпровідників, використовуючи для цього класичні методи створення оптимальних концентрацій носіїв струму та збільшення внеску фононного розсіювання. Були досягнуті значення параметрів $ZT \sim 1.6 - 1.7$, однак, надалі темп підвищення добротності помітно знизився. Промислове застосування знайшли матеріали на основі систем $Bi-Te$, $Pb-Te$, $Ge-Si$, у яких значення добротності ZT дещо нижче, ніж отримані в лабораторіях.

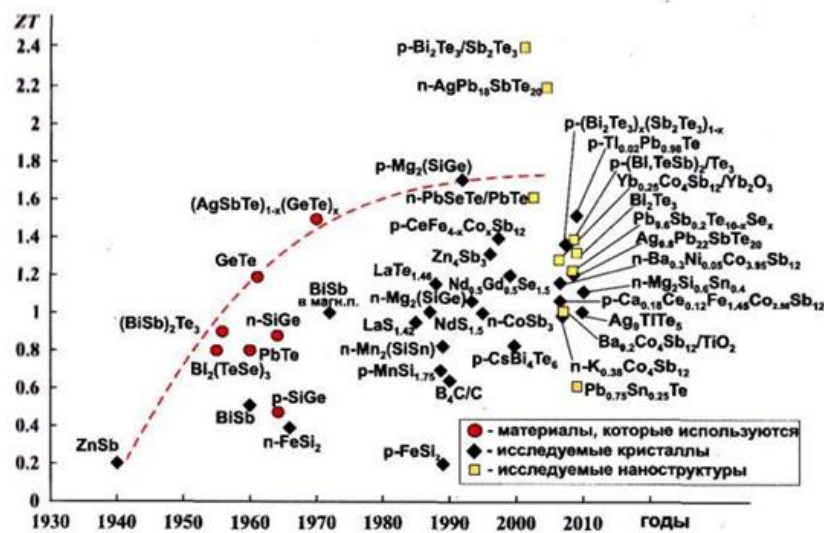


Рисунок 8.13. Безрозмірна добротність термоелектричних матеріалів.

Результати аналізу добротності однорідних кристалічних напівпровідникових структур, приводять до висновку про те, що найбільше значення термоелектричної добротності ZT , яке відповідає ідеальному поєднанню параметрів матеріалу, має межу в околі $(ZT)_{\max} < 3$. І, оскільки в реальних матеріалах таке ідеальне поєднання в повній мірі не реалізується, то межі покращення ZT , наведені на рис. 8.13, слід сприймати як близькі до максимально можливих для кристалічних матеріалів. У зв'язку із цим, в останні десятиліття все більше уваги приділяється термоелектричним матеріалам, структура яких відрізняється від кристалічної. До них відносяться композити, порошкові матеріали, структури на основі надграток, матеріали з квантовими ямами, органічні напівпровідники та ін. Особливі надії покладають на наноструктурні матеріали – наноплівки, нанодротини, наноккомпозити. Представлені на рис. 8.13 дані підтверджують, що значення добротності окремих наноструктурних матеріалів справді перевершують ZT об'ємних кристалів. Підвищення добротності наноструктур зумовлено двома основними факторами. Перший пов'язаний із зменшенням теплопровідності внаслідок зростання фононного розсіювання на границях шарів у наноплівці чи нанодроті або на межах зерен в об'ємних наноккомпозитах. Другий фактор зумовлений підвищенням значення термо-ЕРС квантово-розмірних наноструктур (наноструктур з квантовими ямами), яка залежить від зростання густини станів носіїв заряду у 2D-надгратках з

квантовими ямами, в 1D-квантових дротах та у наноконструкціях із 0D-квантовими точками. Незважаючи на значну кількість досліджень таких структур, спроби практичного використання цих матеріалів поки не дають очікуваних результатів. Проте, є й інший шлях підвищення ефективності термоелектричного перетворення енергії. Він заснований на включенні додаткових фізичних ефектів, які виникають в неоднорідних термоелектричних матеріалах. Це об'ємні ефекти Зеєбека і Пельтьє. При правильному виборі неоднорідності у вітках, ці об'ємні ефекти можуть покращити ККД термоелектричного перетворення енергії.

Очевидно, що така неоднорідність не може бути довільною. Для раціонального використання неоднорідних матеріалів слід знати, яка функція неоднорідності призводить до досягнення найкращих результатів. У термоелементах із однорідних матеріалів, об'єктом оптимізації є числа – величини концентрації носіїв струму чи ізовалентних атомів. В неоднорідних матеріалах об'єктом оптимізації стають функції, які описують зміни коефіцієнтів термо-ЕРС, електропровідності та теплопровідності вздовж напрямку векторів електричного струму і теплового потоку. Такі зміни можуть досягатися як відповідним розподілом концентрації домішок чи складу матеріалу, так і впливом на матеріал зовнішніх фізичних полів – магнітних, силових чи інших. Отримані таким чином матеріали прийнято називати функціонально градієнтними (ФГТМ). Залежно від конкретних завдань (досягнення максимального ККД, мінімальної температури охолодження, максимальної швидкодії, тощо), оптимальні функції неоднорідності матеріалів або зовнішніх впливів можуть бути різними. Пошуки оптимальних функцій є складними математичними завданнями. Вони вирішуються різними методами. Серед них ефективним є математичний метод оптимального керування.

Нанодроти – нова сторінка у термоелектриці

Теоретичний аналіз продемонстрував можливість суттєвого зменшення теплопровідності із зменшенням діаметру яке зумовлює зростання ZT (рис. 8.15). На межі сегментів із нанодротів халькогенідів свинцю через значне зонне зміщення має місце обмеження руху носіїв, що зумовлює зростання S і ZT. Так, зокрема, для довжини сегменту НТНД n-PbSe/PbS ~ 3 нм $ZT = 4.4 - 3.7$, а для p-PbSe/PbS – $ZT = 4.4 - 6.2$ (довжина сегмента 4 нм і 2 нм). Для НТНД ZT – має осцилюючий характер і для діаметра 5 нм ZT становить 6.4 та 8.1, а структури PbSe/PbTe володіють ще кращими характеристиками через більшу анізотропію і меншу ефективну масу носіїв.

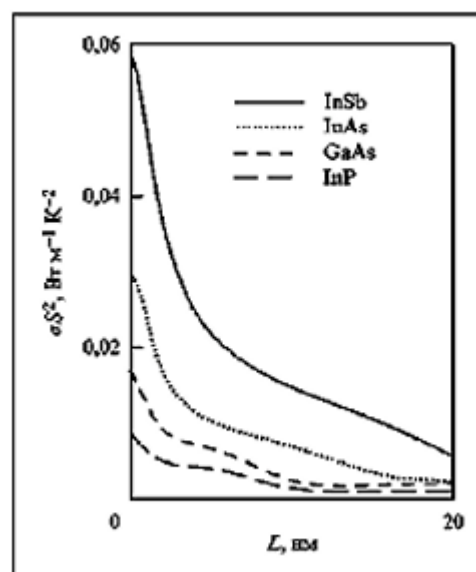


Рис. 8.15. Залежність коефіцієнта потужності нанодроту від його товщини при оптимальному легуванні для чотирьох матеріалів АІІ – ВІV при кімнатній температурі.

Видно, що при малих товщинах коефіцієнт потужності збільшується.

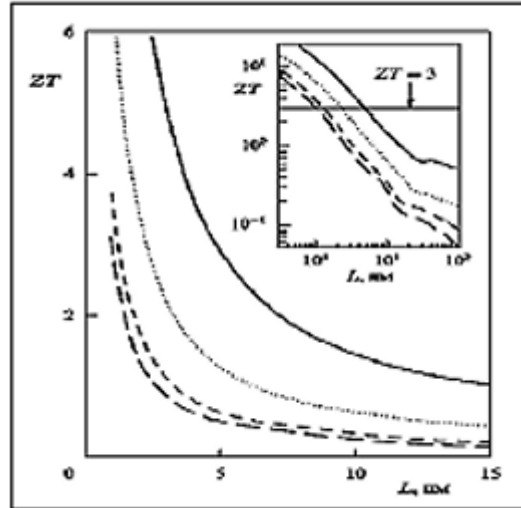


Рисунок 8.16. Залежність розрахованої добротності ZT від товщини квантового дроту при дифузному розсіянні фононів на його межах для дротів АІІ – ВІV.

Надгратки квантових точок

Надгратка квантових точок (Рис. 8.17) отримана у системі $\text{PbSe}_{0.98}\text{Te}_{0.02}/\text{PbTe}$ методом МПЕ, товщиною 100 нм на BaF_2 ($1,8 \times 1,8$ см²) вказує на значне збільшення ZT . Зауважимо, що отримані значення добротності НГКГ є значно більшими ніж у легованих кристалах. Зауважимо, що для НГКГ PbTe/PbTe у $\text{Sn}_y\text{Te}_{1-x}$ ($x=98\%$, $y=16\%$) $ZT=2$ при 300 К.

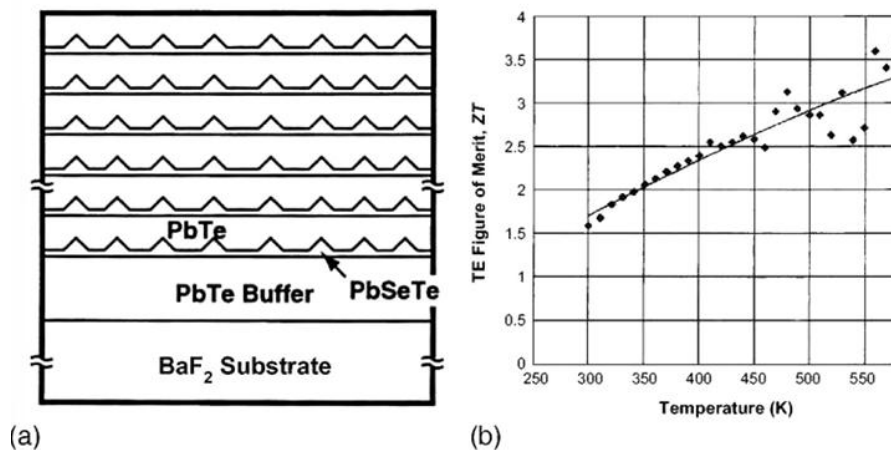
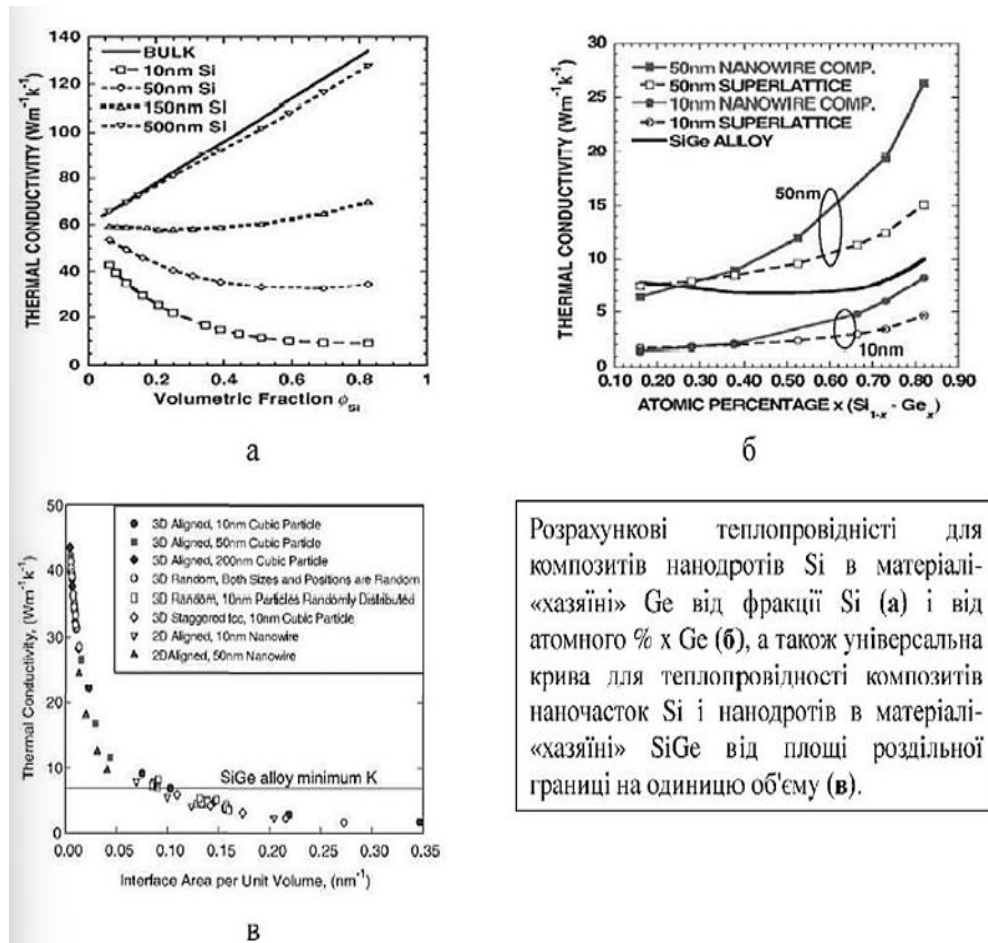


Рисунок 8.17. Схематичне зображення НРКТ (а) і характеристична залежність добротності від температури для зразка НРКТ n-типу $\text{PbSe}_{0.98}\text{Te}_{0.02}/\text{PbTe}$ (б).

Нанокompозити

Особливе місце серед нанотермоелектричних матеріалів займають композити. Це зумовлено тим, що формування періодичних структур не завжди є необхідним. Введення

багатьох поверхонь у матеріал-господар дозволяє значно зменшити теплопровідність, а через фільтрацію носіїв та КРЕ збільшити S , що зумовлює зростання ZT . Наночастинки ~ 10 нм значно зменшують величину теплопровідності (Рис. 8.18) ніж у надгратках SiGe, що замінює складну технологію. Тут визначальним є те, що короткохвильові фонони у нанокompозитах розсіюються на точкових дефектах, тоді як середньо- і довгохвильові – на наночастинках. Так зокрема виявлено значне розсіювання (коэф. роз. ~ 3) яке характерне у PbTe із металічними частинками ErAs 29 (збільшення ZT у 2 рази) $\chi=(5-6)$ Вт м-1К-1. Нанокompозитні термоелектричні матеріали вже зараз використовуються при виконанні спеціальних задач.



Розрахункові теплопровідності для композитів нанодротів Si в матеріалі-«хазяїні» Ge від фракції Si (а) і від атомного % x Ge (б), а також універсальна крива для теплопровідності композитів наночасток Si і нанодротів в матеріалі-«хазяїні» SiGe від площі роздільної границі на одиницю об'єму (в).

Рис.8.18. Термоелектричні властивості нанокompозитних структур на основі Ge і Si.

Висновок

Тепло грає важливу роль в світовому споживанні енергії. Тепло як саме по собі може бути кінцевим об'єктом використання енергії (наприклад, житлове опалення), так і побічним продуктом в процесі перетворення енергії, наприклад, у виробництві та передачі електроенергії. Понад 60% виробленої енергії, яка виділяється у вигляді тепла, ніколи не використовується у світі. Термоелектричні матеріали дозволяють здійснювати пряме перетворення між тепловою та електричною енергіями, тому вони можуть сприяти відновленню частини цієї втраченої енергії. Серед сучасних викликів, найбільші втрати тепла існують у транспортному секторі, де лише 20% енергії палива використовуються для вироблення корисної енергії. Теплова енергія є сполучною ланкою між багатьма видами енергії. Це означає, що ефективне перетворення теплової енергії в електричну створить новий крок щодо поліпшення використання енергії. Відновлення ж частини тепла є черговим кроком на

шляху до зменшення потреб людства у енергії. Поліпшення вказаної ефективності у раціональному використанні теплової енергії стає основним фактором для скорочення викидів вуглекислого газу. Прикладом високого споживання енергії з низькою ефективністю є автомобілі. Близько 75 % енергії, яка виробляється при спалюванні палива, витрачається через відпрацьовані гази та охолоджуючі рідини. Використовуючи частину цієї втраченої теплової енергії можна суттєво покращити економію пального, здійснювати зарядку акумулятора без використання генератора (що у свою чергу створює додаткові навантаження для двигуна). Загальна ж економія палива може бути збільшена приблизно на 10%. Крім того, термоелектричні генератори ідеально підходять для масового використання через свої невеликі розміри та відсутність рухомих частин. Так, на автомобілях Chrysler термоелектричні системи клімат-контролю впровадили ще у 1954 р. У даний час успішно працюють багато систем термоелектричного клімат-контролю для підігріву сидінь, які служать і як охолоджувачі, і як підігрівачі сидінь. Крім того, мільйони термоелектричних модулів використовують для охолодження напоїв. Також термоелектричні системи є ідеальним рішенням для невеликих будівель, наприклад, будинку для однієї сім'ї. Навіть не дивлячись на теперішню невисоку ефективність таких систем, у порівнянні із динамічними тепловими двигунами, електрика буде вироблятися із високою ефективністю (у співвідношенні електроенергія / додаткове споживання палива), оскільки не буде суттєвих нераціональних втрат тепла. Ще одним перспективним прикладом використання термоелектрики є наручні годинники Seiko і Citizen, а також біотермоелектричні кардіостимулятори, які сьогодні працюють на дуже незначній різниці температур всередині тіла людини або між тілом і навколишнім середовищем. Важливими здобутками термоелектрики, які потребують подальших досліджень і розвитку є застосування таких пристроїв у медицині. Саме термоелектричне охолодження сьогодні є пріоритетним у цій сфері. Серед переваг термоелектрики тут слід зазначити: - можливості практично миттєвої зміни режиму охолодження на режим нагрівання; - можливості досягати високих значень питомої холодопродуктивності через збільшення співвідношення S/L (тут S – площа термоелементу, L – висота його віток); - зниження теплової інерційності термоелектричних пристроїв простим зменшенням висоти віток термоелементів; - гранично просте управління процесами охолодження-нагріву через зміну струму енергоживлення. Завданнями, які окреслюються сьогодні в області термоелектрики для медицини є створення малогабаритних термоелектричних контейнерів із автономним живленням, а також, що можливо, найбільш актуальне, впровадженням у терапевтичну практику кріоакупунктури, оскільки переваги термоелектричних кріозондів стають незаперечними та практично монопольними. І, на кінець, враховуючи існуючу важливість застосування термоелектричних перетворювачів у космосі, потрібно здійснювати пошук нових високотемпературних термоелектричних матеріалів, оскільки, енергія, яка виділяється в результаті ядерних реакцій призводить до отримання високих температур і термоелектричні генератори тут можуть бути найбільш надійними перетворювачами. Однак, системи Si-Ge, які зараз вважаються найбільш високотемпературними термоелектриками температурами порядку 900°C . З характеризуються робочими точки ж зору теоретичних досліджень, майбутнє розширення використання перетворення енергії через термоелектричні технології пов'язане, у першу чергу, із підвищенням продуктивності саме матеріалів та покращеним управлінням тепловими потоками. Кращий термоелектричний матеріал повинен містити собі якості матеріалу типу «фононне-скло електронний-кристал», тобто, він повинен демонструвати мінімальний розкид електронів, що властиво кристалічній речовині та ефективно розсіювати фонони, що спостерігається в аморфній речовині. Дослідники матеріалів вивчають різні системи матеріалів, включаючи типові вузькощілинні напівпровідники, оксиди, та нові структури матеріалів (скуттерудіти і клатрати). Ефективними вважаються матеріали із пониженою розмірністю, у тому числі надгратки, квантові точки та нанодропи сипких матеріалів. Крім того, останні досягнення в області нанокompatитів чи суміші наноматеріалів, викликали значний інтерес та дали надії на перспективність цих матеріалів для

термоелектрики. Такі нанокompозити можуть мати більш високі значення ZT за рахунок пониження теплопровідності при збереженні високих електронних властивостей.

Рекомендована література

Базова

1. Чолпан П.П. Фізика: Підручник.-К.: Вища шк., 2003.- 567 с.: іл. ISBN 966-642-112-7
2. Зачек І. Р., Кравчук І. М., Романишин Б. М., Габа В. М., Гончар Ф. М. Курс фізики: Начальний підручник. – Львів: Видавництво “Бескид Біт”, 2002 р.– 376 с. ISBN 966-96071-1-6
3. Фізика для інженерних спеціальностей. Кредитно-модульна система: Навч. посібник. - У 2 ч. - Ч. 1./ В.В. Куліш, А.М. Соловійов, О.Я. Кузнецова, В.М. Кулішенко. - К.: НАУ, 2004.- 456 с.
3. Фізика для інженерних спеціальностей. Кредитно-модульна система: Навч. посібник.- У 2 ч.- Ч. 2.В.В. Куліш, А.М. Соловійов, О.Я. Кузнецова, В.М. Кулішенко.-К.: Книжкове вид-во НАУ, 2005.-380 с.
4. Бушок Г.Ф., Півень Г.Ф. Курс фізики: В 2-х ч.- 2-е ізд., пераб. і доп.- Київ: Вища школа. Головне видавництво. - 1983.
5. Кучерук І.М., Дущенко В.П. Загальна фізика. Оптика. Квантова фізика.-К.:Вища школа, 1991.-463 с.
6. Меньяйлов М.Е. Загальна фізика. Електрика і магнетизм.- К.: Вища шк., 1974.- 391 с.
7. Хмельюк К.Д., Цициліано Д.Д. Фізика атома і твердого тіла.- Київ: Вища школа, 1974.-231 с.
7. П'ятківська Н.А. Основні опорні поняття і закони елементарної фізики: Методичні рекомендації.-Київ: НМК ВО.- 1990.- 152 с.
8. Кучерук І.М., Горбачук І.Т., Луцік П.П. Загальний курс фізики, – Київ. Техніка. – 1999-2000, т.1,2,3.
9. Курс фізики (під редакцією Лопатинського І.Є.). – Львів. – ”Бескид Біт”. – 2002.
10. Бушок Г.Ф., Левандовський В.В., Півень Г.Ф.. Курс фізики. У 2 кн.: Кн.1. Фізичні основи механіки. Електрика і магнетизм. – К.:«Либідь», 2001. – 448с.
11. Бушок Г.Ф., Венгер Е.Ф. Курс фізики. Кн.2. Оптика. Фізика атома і атомного ядра. Молекулярна фізика і термодинаміка. К. «Либідь»2001. – 422 с.
12. Гаркуша І.П., Горбачук І.Т., Курінний В.П. та ін. Загальний курс фізики: Збірник задач – К.: «Техніка», 2004,– 560 с.
13. Гаркуша І.П., Курінний В.П. Фізика. Навчальний посібник у 7 частинах. Ч. 1. Механіка. Ч.2. Молекулярна фізика і термодинаміка. Ч.3. Електрика і магнетизм. Ч.4. Коливання і хвилі. Ч.5. Хвильова оптика. Ч.:6. Квантова фізика. Ч.7. Фізика атомного ядра і елементарних частинок.
14. Гаркуша І.П., Курінний В.П., Мостіпан Л.Ф. Фізика. Навчальний посібник для самостійної роботи студентів. – Дніпропетровськ: НГУ. 2011.
15. Гаркуша І.П., Мокляк З.П., Буслов Ю.О. Фізика. Задачі з розв'язаннями. – Дніпропетровськ. НГУ.2003.

Інформаційні ресурси

The WWW Virtual Library Physics <http://vlib.org/Physics>
<http://iv-k.ltd.ua/fiz.html>

http://www.abitura.com/happy_physics/kaganov1.html

<http://www.youtube.com/watch?v=mP5JgG1-0jg>

<http://sevntu-fizika.com.ua/?p=417>

Допоміжна:

1. Stark. Thermoelectric generators can enhance military medicine // Defense electronics, web-source: www.rfdesign.com, pp. 17-20 (2007).
2. S. Roundy, D. Steingart, L. Frechette, P.K. Wright, and J. Rabaey. Power Sources for Wireless Sensor Networks. 1st European Workshop on Wireless Sensor Networks, Berlin, pp. 1-17 (2004).

3. J. Paradiso, T. Starner. Energy Scavenging for Mobile and Wireless Electronics // IEEE Per-vaive Computing, 4(1), pp. 18-27 (2005).
4. Sakai Y., Yokohama I., Kano G., Sudo S. Frequency stabilized laser diode locked to acetylene gas absorption lines using fiber-pigtail-type acoustic optical modulator // Photonics Technology Letters, IEEE, 4(1), pp. 96-98 (1992).
5. Hee Jin Lee, Joon Shik Yoon and Charn-Jung Kim. Numerical analysis on the cooling of a laser diode package with a thermoelectric cooler // Heat Transfer-Asian Research, 30(5), pp. 357–370 (2001).
6. Pipe K.P., Ram R.J., Shakouri A. Internal cooling in a semiconductor laser diode // Photonics Technology Letters, IEEE, 14(4), pp. 453-455 (2002).
7. J.H. Seely, R.C. Chu. Heat transfer in microelectronic equipment. M. Dekker: Michigan Uni-versity, 350 p. (1972).
8. US Patent N 5 712 448. Cooling device featuring thermoelectric and diamond materials for temperature control of heat-dissipating devices. I.W. Vandersande, R. Ewell, J.-P. Fleurial, H.B. Lyon. USA (1998).
9. G. Maltezos, M. Johnston, A. Scherer. Thermal management in microfluidics using micro-Peltier junctions // Appl. Phys. Lett., 87, p. 154105 (2005).
10. S. Goktun. Optimal performance of a thermoelectric refrigerators // Energy Source, 18, pp. 531-536 (1996).
11. V. G. Okhrem. Some Models of Stationary Thermoelectric Refrigerators // Journal of Engi-neering Physics and Thermophysics, 74(5), pp. 1226-1231 (2001).
12. US Patent N 3 136 577. Seat temperature regulator. J.D. Richard. USA (1964).
13. Hyeung-Sik Choi, Sangkook Yun, Kwang-il Whang. Development of a temperature-controlled car-seat system utilizing thermoelectric device // Applied Thermal Engineering, 27(17), pp. 2841-2849 (2007).
14. M. Schmidt, J. Wiegelp. Evaluating the application of thermoelectric refrigeration to rail ve-hicles // Ki - Luft- und Kältetechnik, 17(1), pp. 11-12 (1981).
15. Bojic M. Savanovic G. Trifunovic N. Radovic L., Šaljic D. Thermoelectric Cooling of a Train Carriage by using a Coldness-Recovery Device // Energy-The International Journal, 22(5), pp. 493-500 (1997).
16. Varlamov S.A., Emelyanov V.V., Manko A.N., Kopylov S.A. Thermoelectric air conditioner for railways - modifications, results, prospects // Proceedings ICT '02. Twenty-First International Conference on Thermoelectrics, (2002).
17. Stockholm J.G., L. Pujol-Soulet, P. Sternat. Prototype thermoelectric air conditioning of a pas-senger railway coach. 4th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion, Arling-ton, Texas, IEEE, Catalog number 82CH1793-2, pp. 136-141, 10-12 March (1982).
18. Buffet J.P., J.G. Stockholm. Thermoelectric air conditioning with water heat rejection, 5th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion, Arlington, Texas, pp. 95-101, 14-16 March (1984).
19. F. Wicks, T. Griffin, A. Thomas. Design and performance evolution of a residential size Peltier effect regrigerator. In IECEC-93. Proceedings of the 28th Intersociety Energy Conversion, Engi-neering Conference. Washington, DC: American Chem. Soc., pp. 1039–1044 (1993).
20. S.B Riffat, Guoquan Qiu. Comparative investigation of thermoelectric air conditioners versus vapour compression and absorption air-conditioners // Applied Thermal Engineering, 24(14-15), pp. 1969–1978 (2004).
21. K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa & E. Saitoh. Ob-servation of the spin Seebeck effect (англ.) // Nature. - 2008. - August (vol. 455). - P. 778-781. - doi:10.1038/nature07321.