

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”

---

Фізико-технічний факультет

Кафедра матеріалознавства і новітніх технологій

**В.О. Коцюбинський, В.М. Бойчук**

# ***Магнітні властивості наноматеріалів***

Курс лекцій



м. Івано-Франківськ

2021

---

▶

ББК 32.86я73

*Рекомендовано до друку Вченою радою Фізико-технічного факультету  
ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника" (протокол №7 від 06 квітня 2021 року)*

---

**Рецензенти:**

**Горічок Ігор Володимирович**, професор кафедри фізики і хімії твердого тіла  
фізико-технічного факультету ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,  
доктор фізико-математичних наук

**Рачій Богдан Іванович**, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій  
фізико-технічного факультету ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,  
доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

**Коцюбинський В.О., Бойчук В.М. Магнітні властивості наноматеріалів:** [Електронний ресурс] /

*Володимир Олександрович Коцюбинський, Володимира Михайлівна Бойчук. Магнітні властивості наноматеріалів. Курс лекцій /*  
Фізико-технічний факультет; ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника". – Івано-  
Франківськ, 2021. – 357 с.– Режим доступу : <http://lib.pu.if.ua/e-library.php>

Навчально-методичний посібник є розробкою лекційного курсу з *Магнітних властивостей наноматеріалів* для студентів спеціальностей природничого та технічного напрямку. У навчальному посібнику розглянуто основні питання магнетизму, а саме причини виникнення магнітних властивостей речовин, використання цих особливостей, створення нових пристроїв на основі магнітних наноматеріалів. Такий матеріал, викладений у простій, доступній формі дасть можливість студенту набути відповідних загальних та фахових компетентностей.

ББК 32.86я73

© Коцюбинський В.О., Бойчук В.М., 2021

© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2021

---



# ЗМІСТ

---

Лекція 1. Наноматеріали. Поверхня

Лекція 2. Методи отримання  
наноматеріалів

Лекція 3. Магнітне поле

Лекція 4. Магнітні властивості речовини

Лекція 5. Магнетики

Лекція 6. Механізми виникнення діа- та парамагнітних  
властивостей

Лекція 7. Кінетичні ефекти у магнітних полях

Лекція 8. Магнітні резонанси

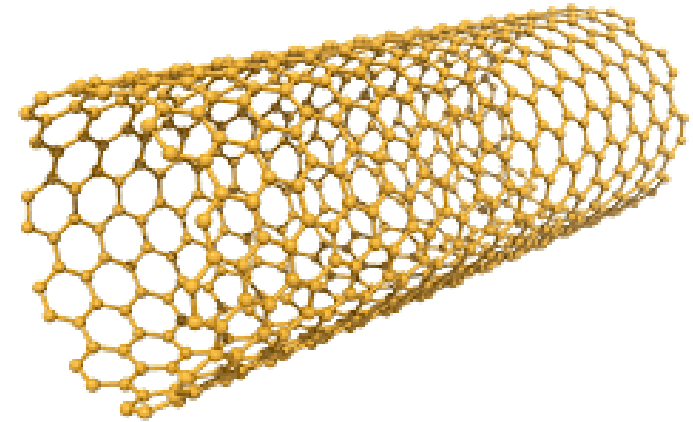
Лекція 9. Магнетики з далеким магнітним порядком

Лекція 10. Ефект Месбауера

Лекція 11. Магнітні напівпровідники

Лекція 12. Магнітні наноматеріали

---

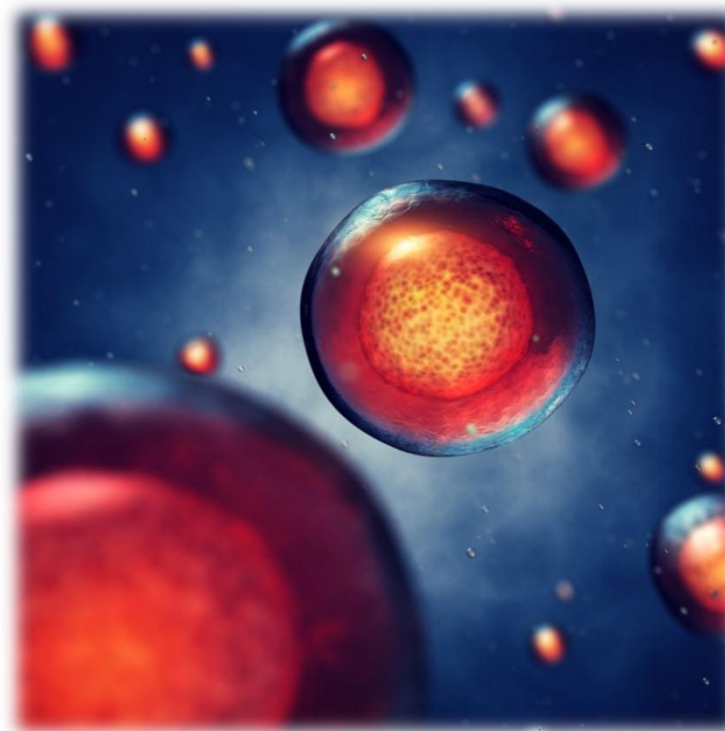


# Лекція 1

---

## Наноматеріали. Поверхня.

1. Наноматеріали та нанотехнології
2. Термінологія
3. Типи наноматеріалів
4. Причини зміни властивостей
5. Особливості властивостей наноматеріалів
6. Класифікація наноматеріалів
7. Характеристики дисперсних систем
8. Пористість
9. Ліофільні та ліофобні системи
10. Хімічна термодинаміка
11. Поверхнева енергія
12. Тиск під викривленою поверхнею
13. Адсорбція
14. Явища на межі розділу тверде тіло-рідина
15. Зародкоутворення
16. Гомогенне ізотропне зародкоутворення
17. Критичний розмір і склад ізотропного зародка
18. Гетерогенна нуклеація
19. Епітаксія
20. Гідрокомплекси і нуклеація у водних розчинах
21. Організація і самоорганізація колоїдних структур
22. Стійкість дисперсних систем
23. Коагуляція ліофобних колоїдів
24. Коагуляція золів електrolітами



## Наноматеріали та нанотехнології

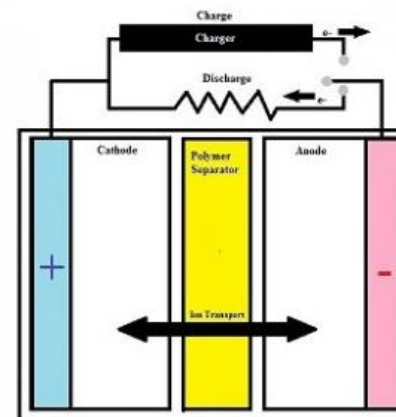
### Для чого це людям

- Прагнення до мініатюризації виробів
- Унікальні властивості матеріалів в наноструктурному стані
- Необхідність розробки і впровадження матеріалів з якісно та кількісно новими властивостями
- Розвиток нових технологічних прийомів і методів, що базуються на принципах самозбірки і самоорганізації
- Практичне впровадження сучасних приладів дослідження, діагностики та модифікації наноматеріалів
- Розвиток і впровадження нових технологій, що представляють собою послідовність процесів літографії, технологій отримання нанопорошків
- Наближення до фундаментальних обмеженням (швидкість світла, співмірність наноструктурних елементів з довжиною хвилі електрона)
- Нові засоби та методи генерації та накопичення енергії

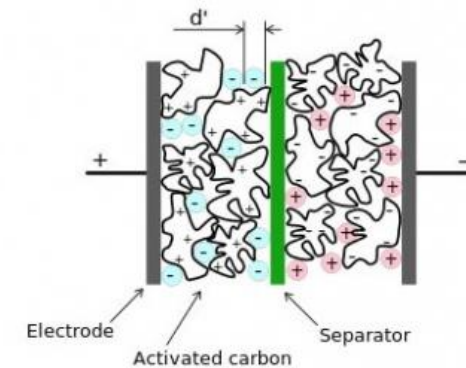
### Приклад: метаматеріали



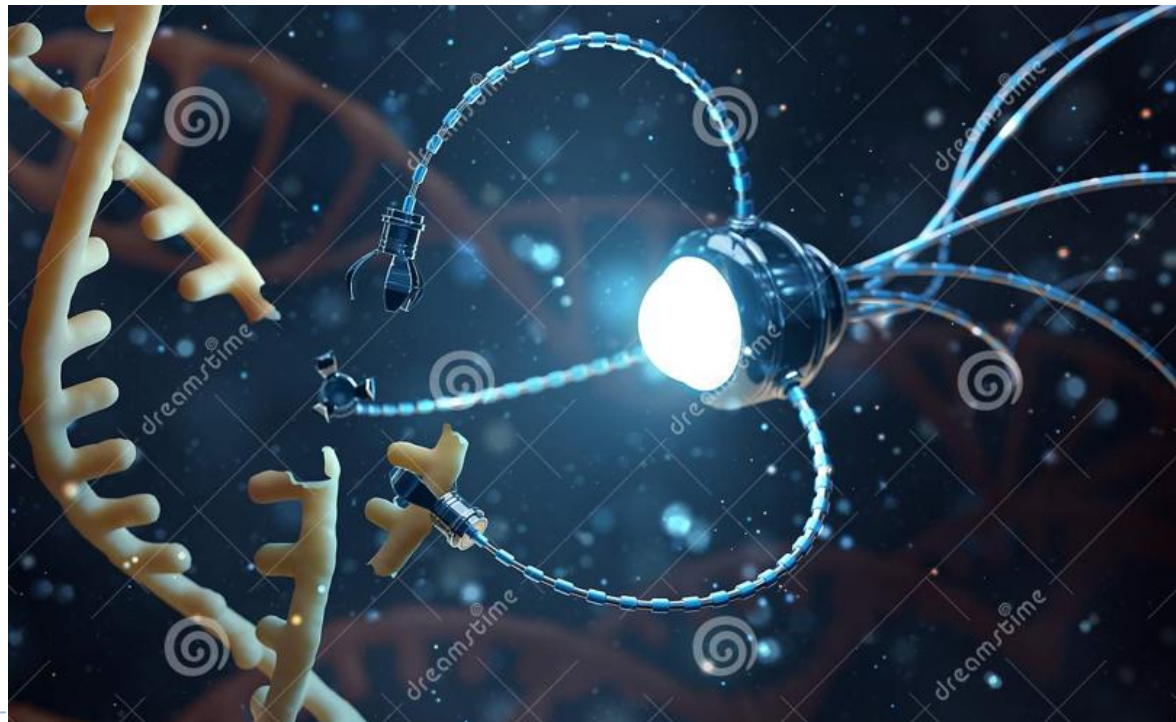
Standard Lithium polymer Battery



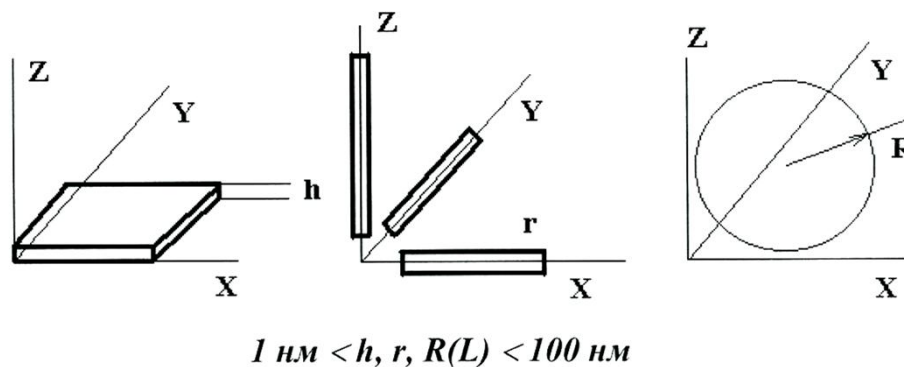
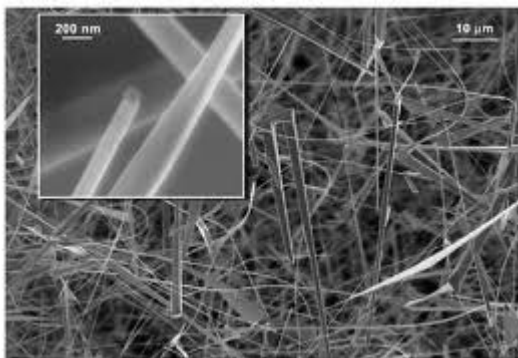
Standard Supercapacitor



**Нанотехнологія** - це сукупність методів і прийомів, які використовують при вивченні, проектуванні, виробництві та використанні структур, пристроїв і систем, що включають цілеспрямований контроль і модифікацію форми, розміру, інтеграції і взаємодії складових, їх наномасштабного елементів (1-100 нм) для отримання об'єктів з новими хімічними, фізичними, біологічними властивостями.



**Наноматеріали** - дисперсні і масивні матеріали, що містять структурні елементи (зерна, кристаліти, блоки, кластери), геометричні розміри яких, хоча б в одному вимірі, не перевищують 100 нм і які володіють якісно новими властивостями, функціональними і експлуатаційними характеристиками.



**Приклади** - тонкі плівки і покриття, нитковидні кристали та полімерні волокна, ультрадисперсні порошки та їх компакти, пори і високодисперсні виділення фаз у моно та полікристалах.

### Типи наноматеріалів

---

#### *Типи наноматеріалів:*

- нанопористі структури
  - наночастинки
  - нанотрубки і нановолокна
  - нанодисперсії (колоїди)
  - нанокристали і нанокластери
- 

#### *Наноматеріали ділять за призначенням на:*

- функціональні
  - композиційні
  - конструкційні
- 

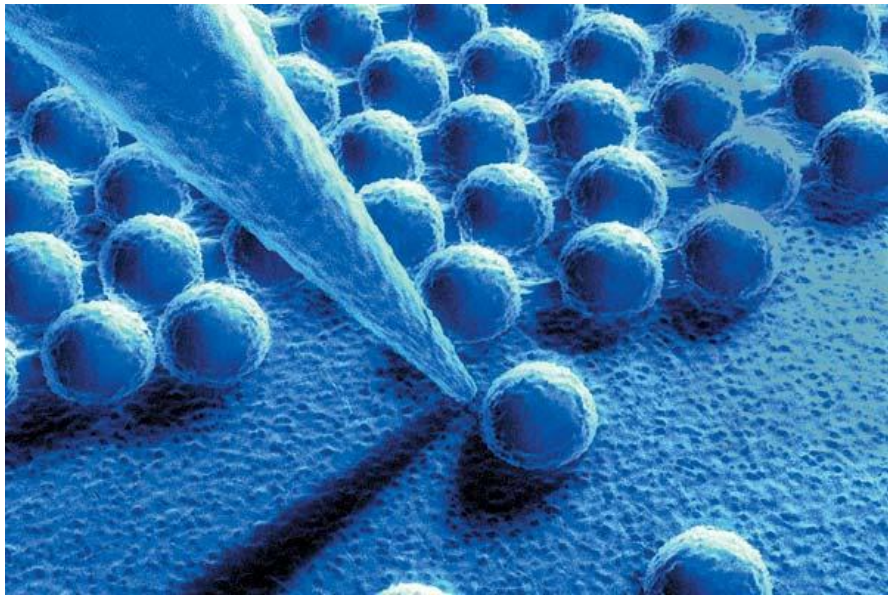
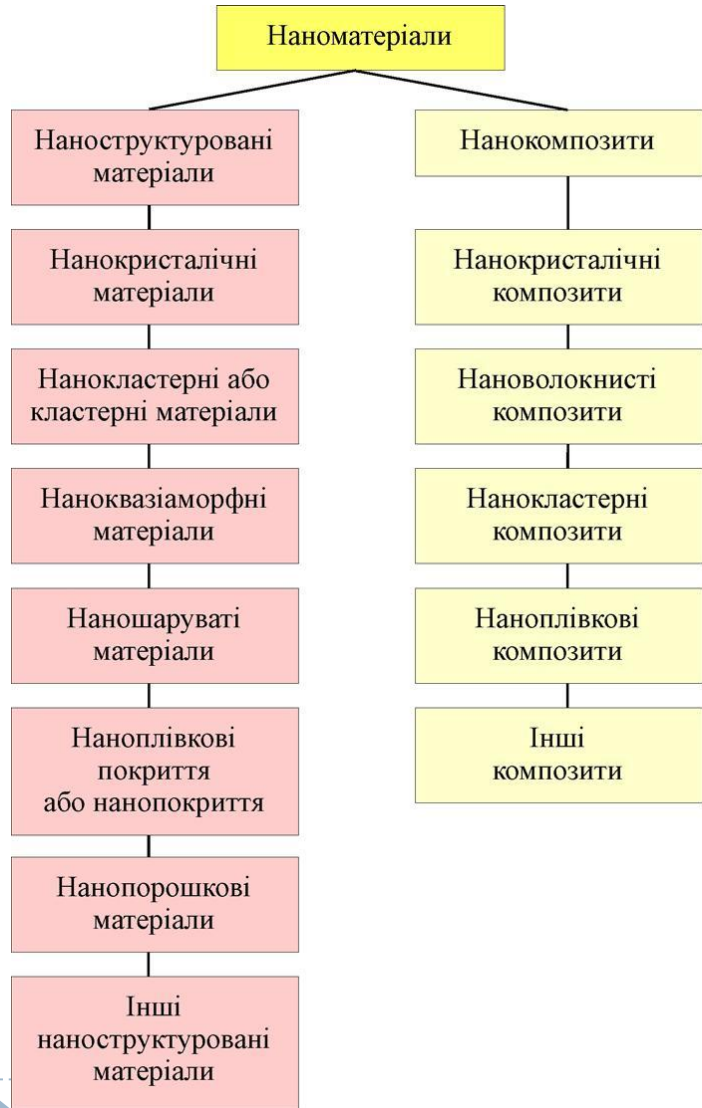
#### *За кількістю вимірів:*

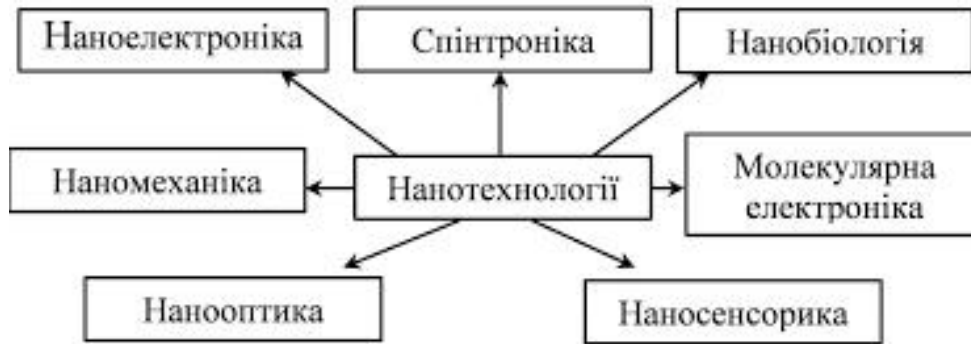
нульмірні / квазінульмірні;  
одномірні / квазіодномірні;  
двомірні / квазідвомірні;  
тримірні / квазітримірні.





## Типи наноматеріалів

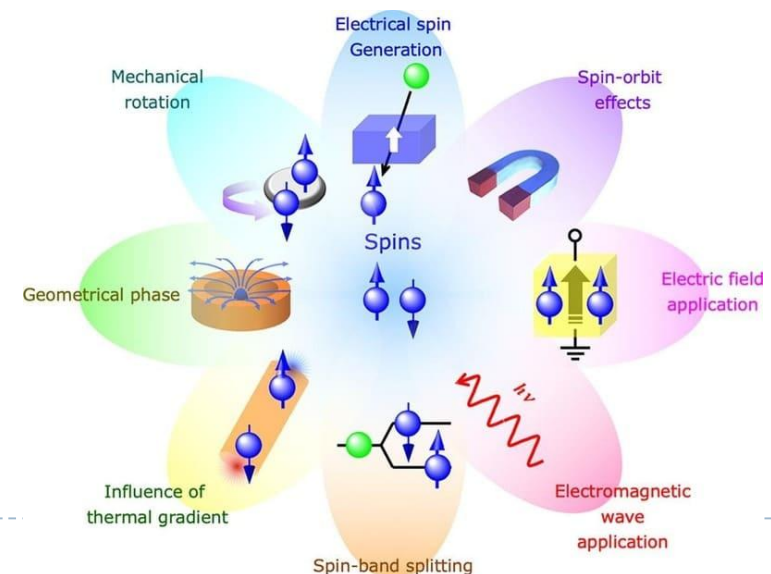
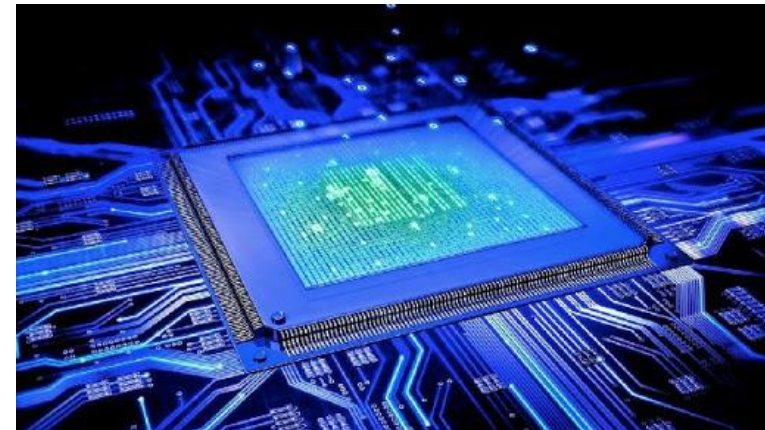




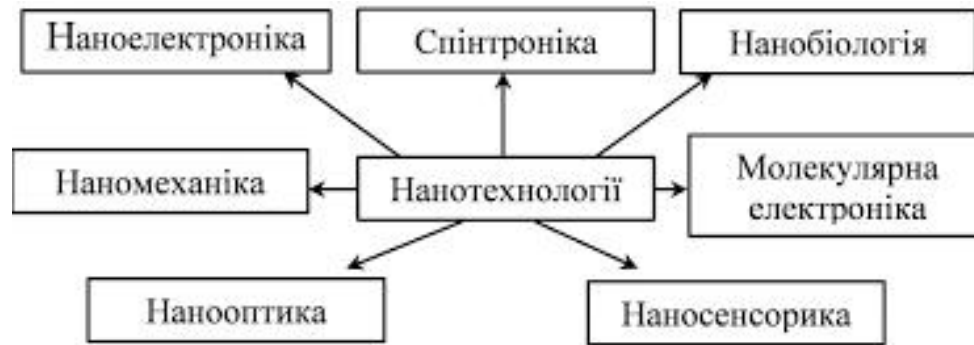
## Наноматеріали та нанотехнології

**Наноелектроніка** – галузь електроніки, яка займається розробкою фізичних і технологічних основ створення інтегральних електронних схем із характерними топологічними розмірами елементів, меншими за 100 нм, та базується на використанні квантових ефектів в наноструктурах.

**Спінтроніка** – напрям сучасної електроніки, що базується на використанні спінових ефектів та квантових властивостей спіну електронів, що характеризуються двома квантовими станами (угору та вниз). Зміна орієнтації спінів відбувається за рахунок впливу високої густини струму, що проходить через надтонкі ферромагнітні структури (сендвічі). Орієнтація спінів залишається незмінною, якщо джерело поляризованого струму вимикається, тому спінтронні пристрої дуже широко використовуються як головки зчитування, пристрої пам'яті на явищі ГМО і тунельному МО, генератори змінної напруги, контрольовані за струмом, транзистори на ефекті поля.



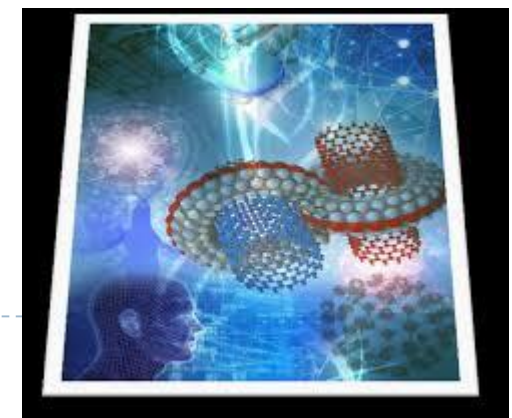
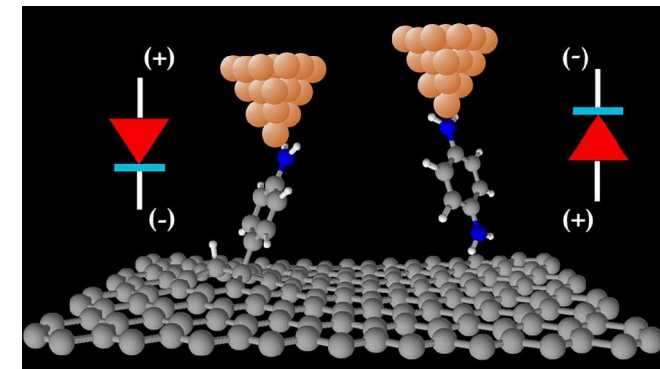
## Наноматеріали та нанотехнології

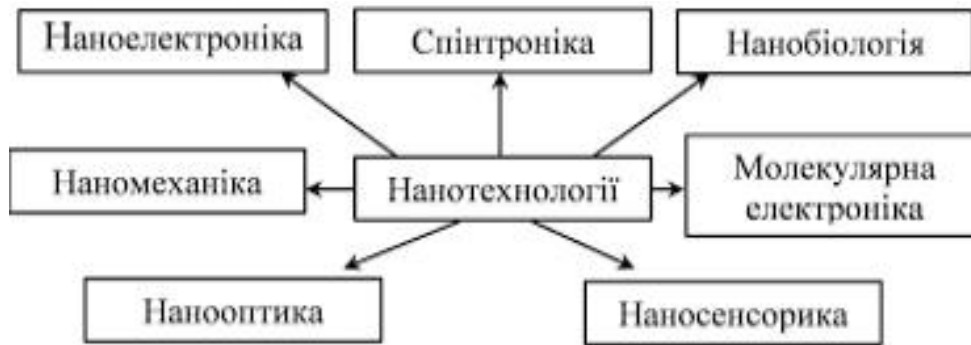


**Нанобіологія** – галузь біології, присвячена вивченню структурних, біологічних, біофізичних процесів у природних біологічних структурах або їх нанобіологічних аналогах. Пізнання на цій основі діючих наномоделей біологічних структур сьогодні становлять основу нанобіології. Досягнення нанобіології складає основу розвитку таких напрямків нанонауки, як біоорганічна нанохімія, нанофармація, наносенсорика, наномедицина.

**Молекулярна електроніка** досліджує електронні наносистеми, що містять, як складові частини, поодинокі молекули або молекулярні комплекси, а також технології виготовлення таких наносистем, що ґрунтуються на використанні процесів самоскладання, включаючи процеси маніпулювання як поодиноким молекулам, так і молекулярних комплексів.

**Наносенсорика** – галузь науки про сенсорні наносистеми, дія яких ґрунтується на селективному сприйнятті сигналів різної природи: біологічних, хімічних, температурних і т. п., та їх перетворенні в електричні (біонаносенсори, які можуть не лише відстежувати стан організму, але й автоматично виконувати деякі необхідні дії).



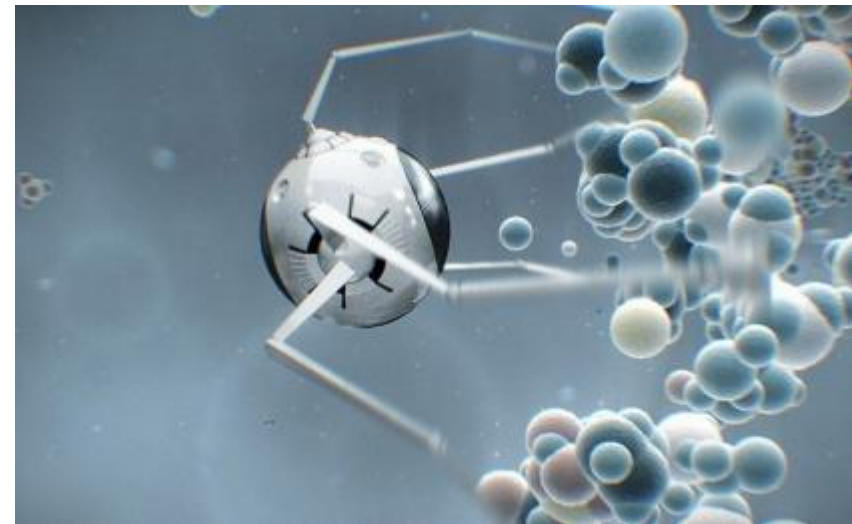
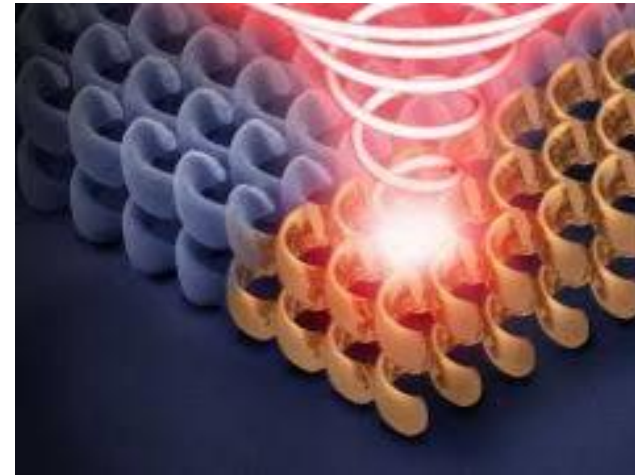


## Наноматеріали та нанотехнології

**Нанооптика** – галузь науки, присвячена оптичним наносистемам, що виконують функції інформаційного керування, здійснюючи обробку, зберігання і передачу інформації у вигляді оптичних сигналів.

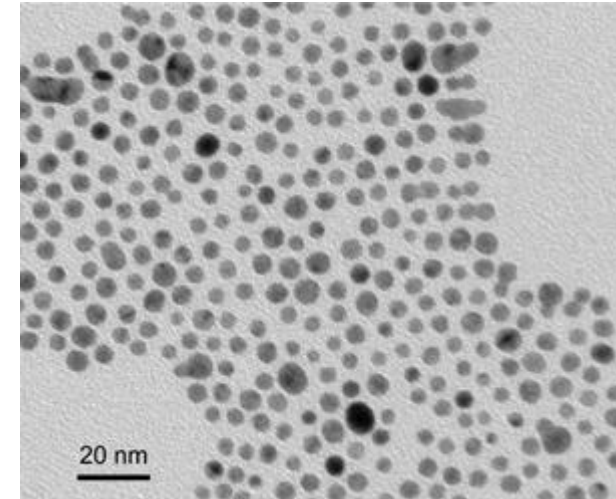
Перспективним розділом нанооптики є нанофотоніка, її елементну базу складають фотонні кристали, що ефективно використовуються в пристроях обробки, зберігання і передачі інформації.

**Наномеханіка** (наноробототехніка) – галузь техніки, що займається створенням нанороботів, здатних виконувати певні медичні операції в тілі пацієнта (нанокатетери, які дозволяють ефективно здійснювати діагностику й терапію в кровоносних судинах і кишковому тракті, а також дозувальні і розподільні нанопристрої, що забезпечують доставку ліків, потрібних пацієнтам). Крім того, малі розміри мікрокомпонентів роблять їх ідеальними для маніпулювання біологічними зразками на мікроскопічному рівні.



### Причини зміни властивостей

**Основна** – геометричний розмір морфологічного елемента (частка, кристаліт, зерно, пора) стає порівняним з характеристичним кореляційним масштабом фізичного явища або характерною довжиною якого-небудь транспортного процесу в речовині (розмір електричного або магнітного домена, довжина вільного пробігу електронів, довжина хвилі фононів) за умови обмеження законів класичної фізики для невеликої кількості атомів в наночастинці



### Додаткові

Збільшення поверхневої енергії частинки до значень, співрозмірних з об'ємною енергією.

Екстремальні умови синтезу, що сприяють фіксації нерівноважних (метастабільних) станів.



*Зміна структурних, магнітних, оптичних, електронних властивостей та реакційної здатності*

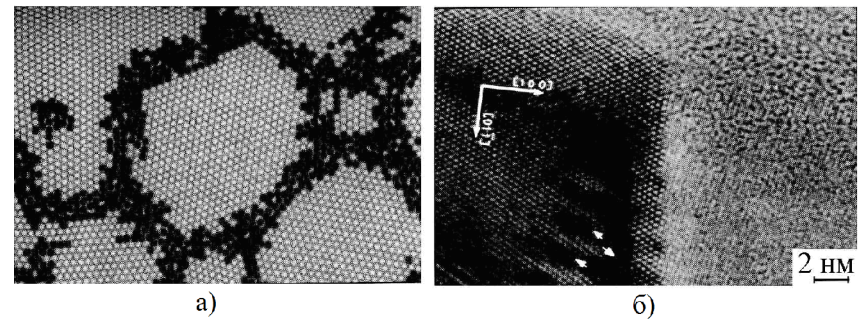
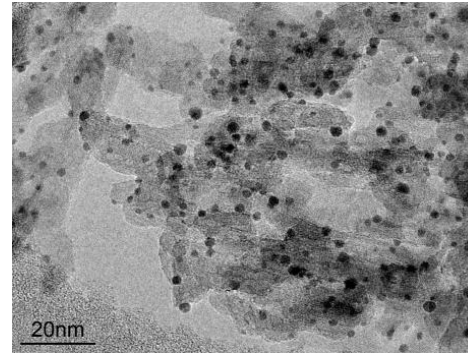


## Причини зміни властивостей



### Особливості структури наночастинок

- зміна періоду ґратки
- збільшення середньоквадратичних зміщень атомів: динамічних і статичних
- поява мікрвикривлень - неоднорідна деформація
- у твердих розчинах - концентраційна неоднорідність розподілу домішки по радіусу частинки
- у двох-(багато-) фазних системах - фазова неоднорідність
- розупорядкування (аморфізація) зі зменшенням розміру частинок - збільшенням відносної кількості приповерхневої області.
- неоднорідність функції атомного розподілу



а) - атомна модель наноструктурного матеріалу (чорним позначені атоми зернограничної області в яких зсув перевищує 10 % від міжатомних відстаней);  
б) - границі зерен в наноструктурній міді (значками відмічено внесені зернограничні дислокації)

### Особливості властивостей наноматеріалів

---

#### **Механічні**

Збільшення твердості (через відсутність протяжних дефектів) у поєднанні з пластичністю (завдяки розвиненій сітці міжзеренних границь) . Збільшення межі текучості, зменшення порогу ламкості.

---

#### **Електричні**

Залежність опору від розміру часток, напівпровідниковий характер провідності наночастинок металів (через обмежене число вільних електронів).

Зміна температури Кюрі високотемпературних надпровідників із зменшенням розміру частинок.

---

#### **Магнітні**

Залежність намагніченості від розміру часток (максимум для монодоменних). Суперпарамагнетизм (при розмірі частинок менше 1 домена). Гігантський магнітоопір, магнітні рідини, пасти і полімери.

---

#### **Термічні**

Зменшення температур Дебая, плавлення, фазових переходів, спікання на 15 - 20% при збільшенні теплоємності (через зміни спектру фононів).

---

#### **Оптичні**

Зміна спектрів випромінювання і поглинання.  
Збільшене розсіювання, реалізація «чорного тіла».

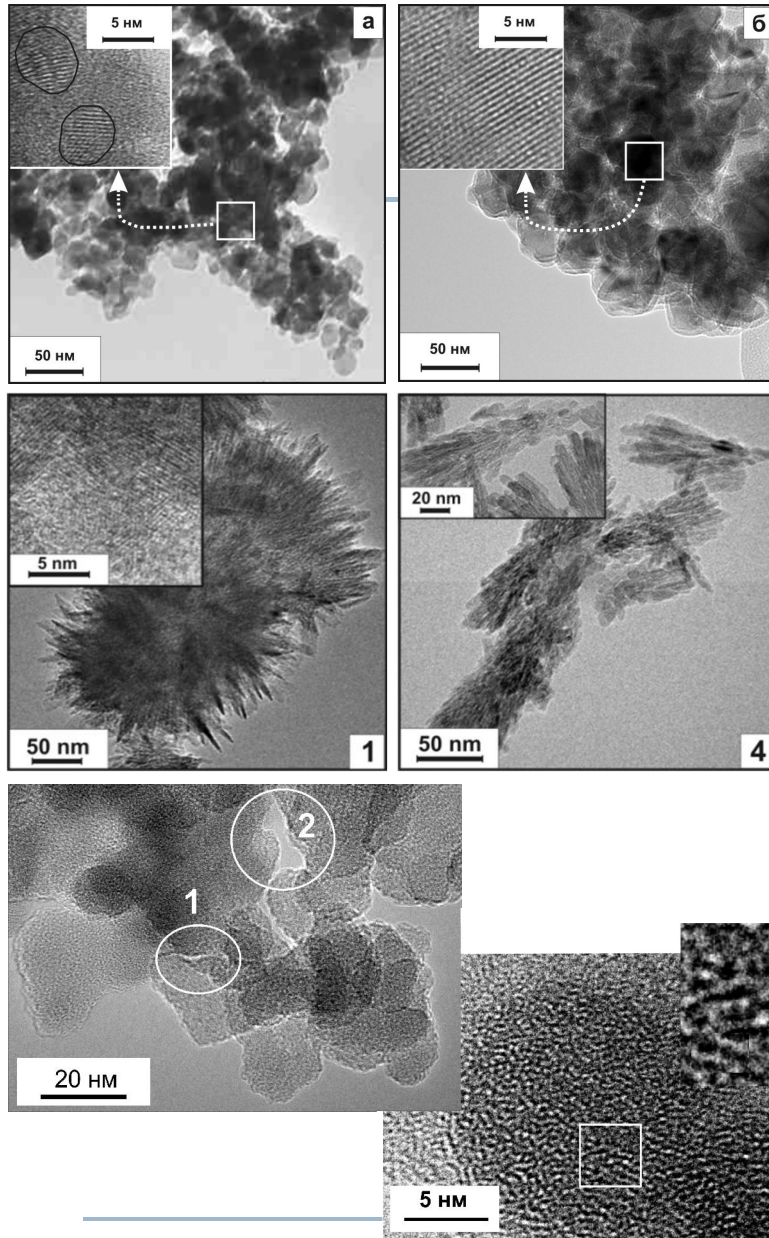
#### **Хімічні**

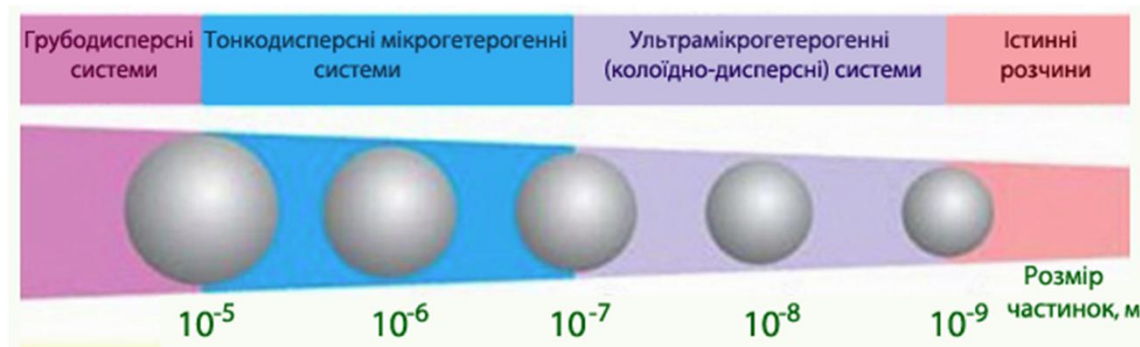
Збільшення розчинності (до 20 - 25%) у кислотах, зниження температури реакцій.





## Класифікація наноматеріалів





## Дисперсні системи

**Дисперсною** називають систему, в якій одна речовина (дисперсна фаза) розподілена в іншій (дисперсійному середовищі), причому між ними існує межа розділу фаз

Дисперсні системи складаються як мінімум із двох компонентів

### Класифікація дисперсних систем

*За відмінностями в агрегатному стані дисперсної фази і дисперсійного середовища*

Позначення	Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Назва і приклад
Г/Г	Газоподібна	Газоподібне	Дисперсна система не утворюється
Р/Г	Рідка	Газоподібне	Аерозолі: тумани, хмари
Т/Г	Тверда	Газоподібне	Аерозолі (пил, дим), порошки
Г/Р	Газоподібна	Рідке	Газові емульсії і піни
Р/Р	Рідка	Рідке	Емульсії: нафта, крем, молоко
Т/Р	Тверда	Рідке	Суспензії і золі: пульпа, колоїд, паста
Г/Т	Газоподібна	Тверде	Пористі тіла
Р/Т	Рідка	Тверде	Капілярні системи: рідини в пористих тілах, ґрунт
Т/Т	Тверда	Тверде	Тверді гетерогенні системи: сплави, композити



## Дисперсні системи

### Характеристики дисперсних систем

Дисперсність - величина, обернена до мінімальному розміру елемента дисперсної фази  $d$

$$D = \frac{1}{d}$$

Ступінь дисперсності дисперсної фази величина рівна мінімальному розміру елемента дисперсної фази  $d$

1. Грубодисперсні системи  $d > 100$  нм
2. Колоїдно-дисперсні системи  $d = 1 - 100$  нм
3. Молекулярно-іонні системи  $d < 1$  нм

Питома площа поверхні

$$S_0 = \sum \frac{S}{m} \qquad S_0 = \sum \frac{S}{V \cdot \rho} = \frac{D'}{\rho} \qquad m - \text{маса частинок дисперсної фази}$$

Питома поверхня активованого вугілля становить 500-1500 м<sup>2</sup>/г, силікагелів - до 800 м<sup>2</sup>/г,

Кривизна поверхні

$$H = \frac{1}{2} \frac{dS}{dV}$$

Для частинки неправильної форми: 
$$H = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

де  $r_1$  і  $r_2$  - радіуси кривизни поверхонь при проходженні через поверхню і нормаль до неї в даній точці двох перпендикулярних площин



## Пористість

## Дисперсні системи



Мікропористі

Мезопористі

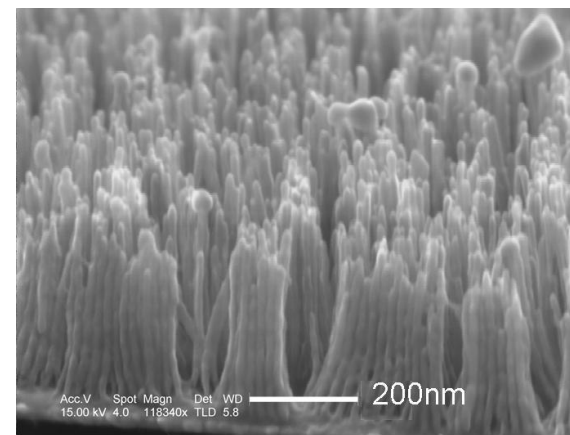
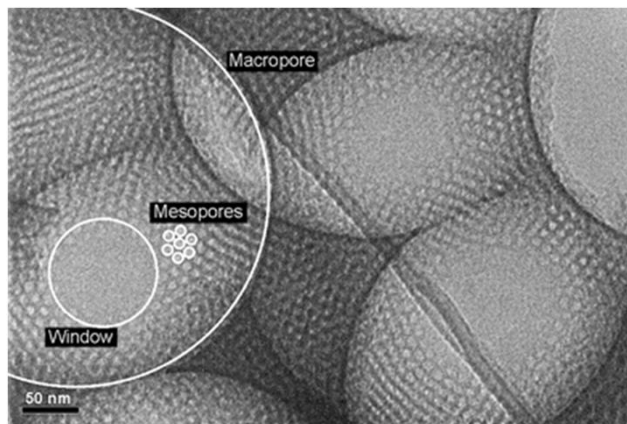
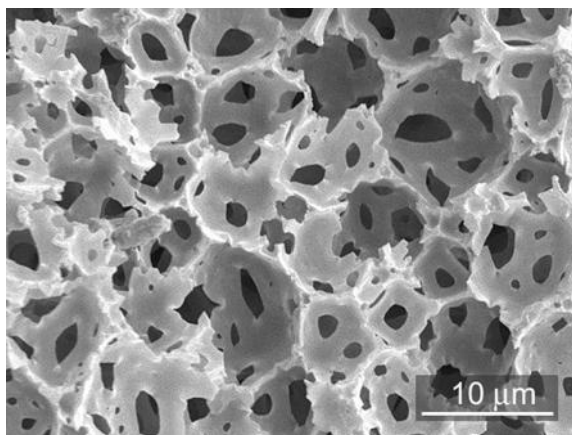
Макропористі

Розмір пор

менше 2 нм

2-50 нм

більше 50 нм



### Ліофільні та ліофобні системи

**Ліофобні системи** – системи, в яких дисперсна фаза не взаємодіє з дисперсійним середовищем і не розчиняється в ньому. Вільна енергія Гельмгольца ліофобних систем  $\Delta F > 0$ .

Диспергування здійснюється або за рахунок зовнішньої роботи, або за рахунок енергії хімічних реакцій і характеризуються **високим** значенням поверхневого натягу на межі розділу фаз, що відповідає малому значенню енергії сольватації.

**Ліофільні системи** – системи, в яких дисперсна фаза взаємодіє з дисперсійним середовищем і за певних умов здатна в ній розчинитися, характеризуються **малим** значенням поверхневого натягу на межі розділу фаз. Вільна енергія Гельмгольца  $\Delta F < 0$

Перебіг **самовільного процесу** в неізольованій системі можливий лише в напрямку, при якому за умов  $T=const, P=const$  **зменшується енергія Гіббса** і за умов  $T=const, V=const$  **зменшується енергія Гельмгольца**, тобто  $\Delta G < 0$  і  $\Delta F < 0$ .

Якщо  $\Delta G > 0$  і  $\Delta F > 0$  - зміна стану системи відбувається тільки при виконанні зовнішньої роботи.

Якщо  $\Delta G$  і  $\Delta F$  дорівнюють нулю, то система перебуває у рівновазі.

**Зміна вільної енергії Гіббса визначає оборотність процесу**



## Хімічна термодинаміка

---

**Хімічна термодинаміка** – вивчає фізико-хімічні процеси в різних фазах речовини.

---

**Фаза** - сукупність частин термодинамічної системи з однаковим складом і властивостями. **Гомогенна система** складається з однієї фази (газ, розчин), **Гетерогенна система** - з кількох фаз, відділених одна від одної поверхнями поділу (пара-рідина).

---

### Перше начало термодинаміки

поглинуте тілом тепло  $Q$  і виконана над ним робота  $A$  є мірою зміни внутрішньої енергії  $U$  тіла.

$$\partial Q = dU + \partial A$$

---

**Ентальпія  $H$** - енергія системи при сталому тиску

$$H = U + pV$$

$$\partial Q = dU + d(pV) = d(U + pV)$$

---

**Вільна енергія Гіббса  $G$**  - частина внутрішньої енергії, яку можна перетворити в роботу при сталому тиску і температурі (ізобарно-ізотермічний потенціал).

$$G = U + pV - TS = H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta TS - T\Delta S$$

---

**Енергія Гельмгольца  $F$** - характеризує процеси при сталому об'ємі системи (ізохорний потенціал )

$$F = U - TS$$

---

**Ентропія  $S$**  - міра необоротного розсіювання енергії, ступінь розвпорядкування термодинамічної системи

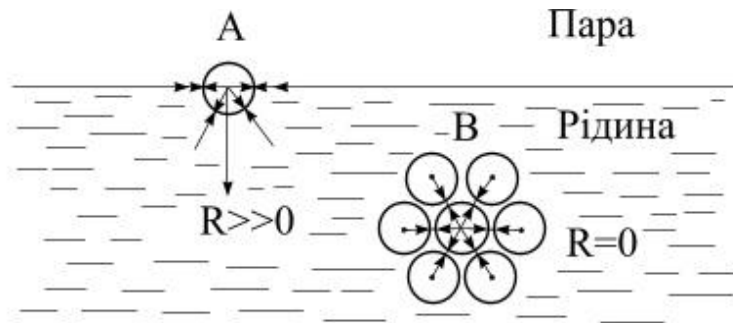
$$S = k \ln \Omega$$

$\Omega$  -кількість мікроскопічних станів, які формують даний макростан

---



## Поверхнева енергія



Поверхневі молекули володіють надлишковою **поверхневою** енергією, яка може перетворюватись в роботу, що витрачається на переміщення молекул з поверхні розділу фаз у глибину.

**Поверхнева енергія** - енергія, яку необхідно надати молекулі для переміщення з поверхні розділу фаз у глибину

Молекулярні сили, які діють на молекули у поверхневому шарі та в об'ємі рідини ( $R$  – рівнодійна сил молекулярної взаємодії)

**Поверхневий натяг**

$$A = P \cdot dh$$

$$dE_s = \sigma dS = 2\sigma Ldh$$

$$\implies \sigma = \frac{P}{2L}$$

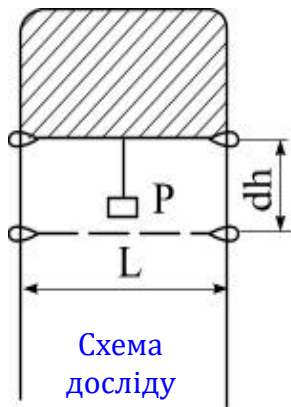


Схема дослідю Дюпре

Для твердого тіла поверхневий натяг рівний роботі, що витрачається на утворення одиниці площі поверхні

Коефіцієнт поверхневого натягу ( $\sigma$ ) залежить від:

- 1) роду речовини  $\left( \sigma_{\text{спирту}} = 22 \frac{\text{мН}}{\text{м}}, \sigma_{\text{ртуті}} = 480 \frac{\text{мН}}{\text{м}} \right)$ ;
- 2) температури (при підвищенні — зменшується; при критичній температурі = 0)  $\left( \sigma_{\text{води, 0}^\circ\text{C}} = 76 \frac{\text{мН}}{\text{м}}, \sigma_{\text{води, 100}^\circ\text{C}} = 59 \frac{\text{мН}}{\text{м}} \right)$ ;
- 3) домішок  $\left( \sigma_{\text{милан. розчину}} = 40 \frac{\text{мН}}{\text{м}}, \sigma_{\text{розч. цукру}} = 80 \frac{\text{мН}}{\text{м}} \right)$



## Тиск під викривленою поверхнею

Поверхневий натяг призводить до появи додаткового тиску під викривленою поверхнею рідини

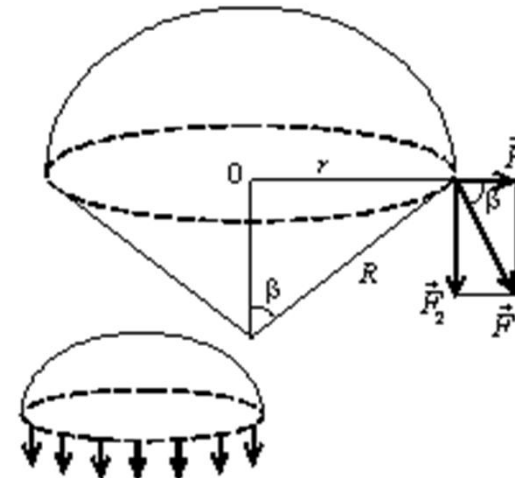
$$F = \sigma \Delta \ell$$

$$F_2 = F \sin \beta = \sigma \frac{r}{R} \Delta \ell$$

$$\sum F_2 = \sum \sigma \frac{r}{R} \Delta \ell = \sigma \frac{r}{R} \sum \Delta \ell = \sigma \frac{r}{R} \cdot 2\pi r = 2\pi \sigma \frac{r^2}{R}$$

$$P_{\pi} = \frac{\sum F_2}{\pi r^2} = \frac{2\sigma}{R} \quad P_{\pi} = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Рівняння Лапласа}$$

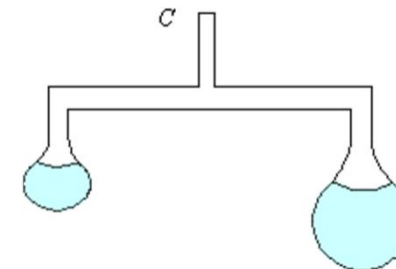
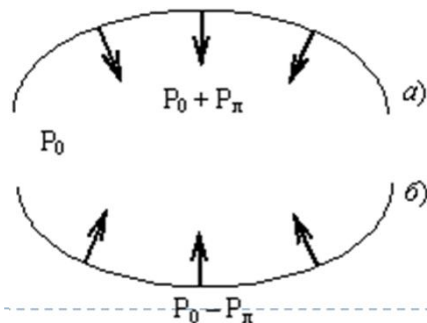
$R_x$  і  $R_y$  — локальні радіуси кривизни поверхні,  
 $\sigma$  — коефіцієнт поверхневого натягу.



Тиск Лапласа тим більший, чим меншим є радіус кривизни перерізу

Під опуклою поверхнею меніска тиск Лапласа додатний (він додається до атмосферного тиску  $P_0$ ),

Під увігнутою поверхнею меніска тиск Лапласа від'ємний (він менший атмосферного тиску  $P_0$  на величину  $P_{\pi}$ ).



За допомогою двох сполучених трубочок видуваяться мильні бульбашки, після цього трубочка закривається. Радіуси бульбашок випадково відрізняється між собою. Всередині бульбашки меншого радіусу тиск Лапласа більше, і повітря з нього почне переміщатися в більшу бульбашку. В результаті маленька бульбашка зникне.

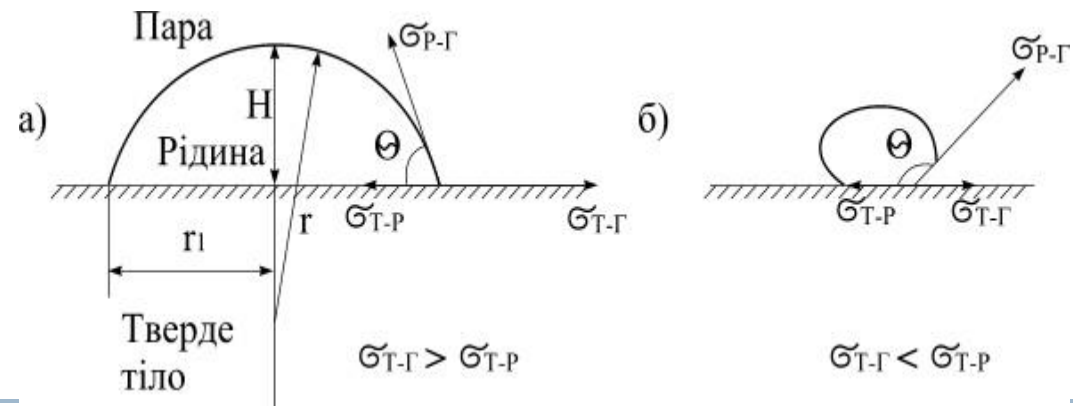


## Змочування та розтікання

Якщо на поверхню твердого тіла нанести краплину рідини, то з'являться **три** поверхні поділу фаз: між рідиною і твердим тілом, рідиною і парою (повітрям) і твердим тілом і парою

$$\sigma_{P-T}, \sigma_{P-G}, \sigma_{T-G}$$

Крапля рідини на поверхні твердого тіла - кульовий сегмент з висотою  $H$ , радіусом кривизни  $r$  і радіусом кола трьохфазного контакту (периметр змочування)  $r_1$ .



Лінія перетину усіх трьох поверхонь поділу називається **лінією змочування**. Замкнута лінія змочування утворює периметр змочування.

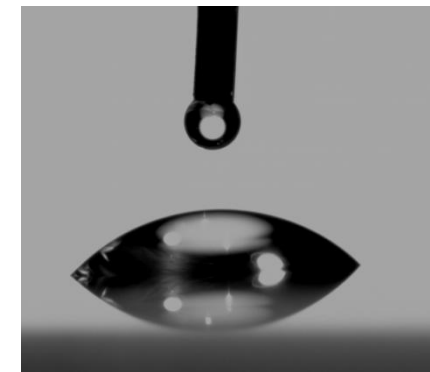
**Крайовий кут змочування**  $\theta$  - кут між поверхнями рідина-пара і тверде тіло-рідина



$$\sigma_{T-G} = \sigma_{T-P} + \sigma_{P-G} \cos \theta_0$$

рівняння Юнга

$$\cos \theta_0 = \frac{\sigma_{T-G} - \sigma_{T-P}}{\sigma_{P-G}}$$



## Адсорбція

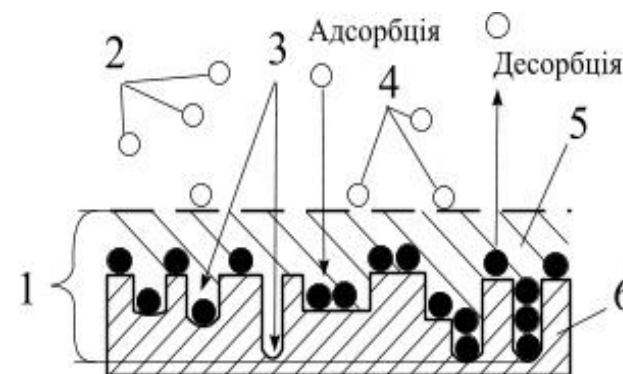
**Адсорбція** – явище збільшення концентрації одного з компонент системи на границі розділу фаз, рушійною силою якого є прагнення системи до зменшення поверхневої енергії через зменшення поверхневого натягу

**Адсорбтив**- речовина що поглинається (адсорбується)

**Адсорбент** – матеріал, що поглинає газ пару чи рідину

### Природа адсорбційних сил –

сили Ван-дер-Ваальса (дисперсійні, орієнтаційні, індукційні),  
утворення водневого зв'язку,  
донорно-акцепторні взаємодії,  
утворення ковалентного зв'язку



**Фізична адсорбція** - відбувається на активних центрах поверхні адсорбенту (вузлах кристалічної ґратки, виступах), які володіють більшою надлишковою поверхневою енергією

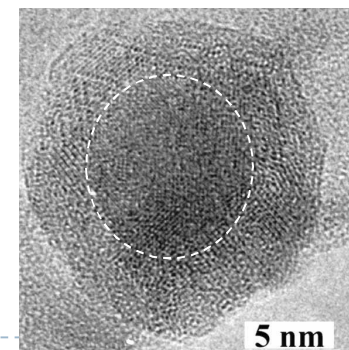
**Хімічна адсорбція** (хемосорбція) - зумовлена хімічною взаємодією між поверхневими молекулами адсорбенту і адсорбтиву, яка приводить до утворення хімічних сполук з певними властивостями (адсорбат)

**Хемосорбція** – необоротна двомірна хімічна реакція, що не виходить за межі поверхневого шару

**Межа між фізичною та хімічною адсорбціями умовна**

$E(\text{фізична адсорбція}) < 40 \text{ кДж/моль} < E(\text{хімічна адсорбція})$

**Десорбція** – процес, протилежний адсорбції



Наночастинка заліза з окисною плівкою

## Розчини

**Розчин** – гомогенна стійка система змінного складу, складається з двох або більше компонентів.

**Розчини** - рідкі, газоподібні та тверді

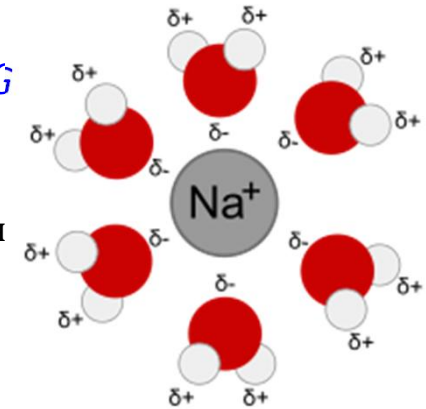
*Розчин, у якому речовина при даній температурі не розчиняється - насичений*

**Розчинення** – перехід речовини з однієї фази в іншу в результаті взаємодії атомів (молекул) розчинника і розчиненої речовини, супроводжується збільшенням ентропії при розчиненні твердих речовин і її зменшенням при розчиненні газів.

*Здатність речовин розчинятись в розчиннику залежить від зміни енергії Гіббса  $\Delta G$*

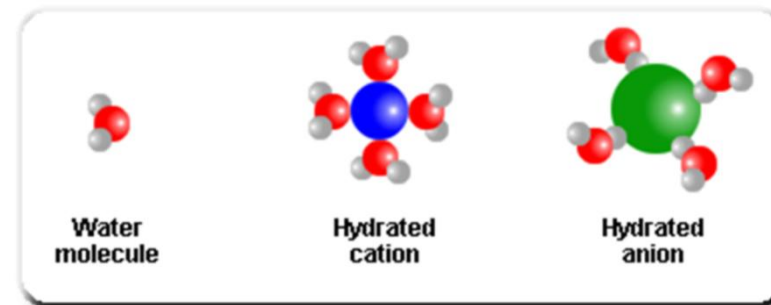
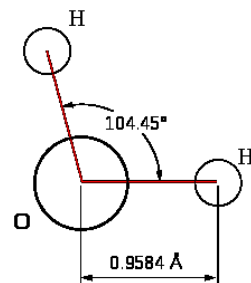
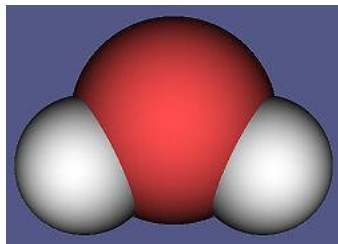
**Сольватація** - електростатична взаємодія між частинками (іонами, молекулами) розчиненої речовини і розчинника, яка призводить до їх перебудови та утворення молекулярних агрегатів (сольвати, гідрокомплекси, гідрати) .

**Сольватація** у водних розчинах називається **гідратацією**.



**Електроліти** – розчини лугів, кислот, солей, провідники другого роду

**Вода** – найпоширеніший полярний розчинник



## Зародкоутворення

**Фаза** – частина системи з певними фізико-хімічними властивостями відокремлена від інших частин поверхнею розділу.

### Розчини

*Ненасичені* - переважають процеси розчинення

*Насичені* - ймовірності розчинення і фазоутворення рівні

*Пересичені* - відбувається формування зародків нової фази

### Відносне та абсолютне пересичення

$$\Delta c = c_{\text{пер}} - c_{\text{нас}} \quad \Delta p = p_{\text{пер}} - p_{\text{нас}} \quad \Delta T = T_{\text{пер}} - T_{\text{фп}}$$

$$\beta = \frac{\Delta c}{c_{\text{нас}}} 100\%$$

$$\beta = \frac{\Delta p}{p_{\text{нас}}} 100\%$$

### Ступінь пересичення

$$\gamma = \frac{c_{\text{пер}}}{c_{\text{нас}}} \quad \gamma = \frac{p_{\text{пер}}}{p_{\text{нас}}} \quad \gamma = \frac{T_{\text{пер}}}{T_{\text{фп}}}$$



### Умова зародкоутворення

Наявність пересичення, перегріву або переохолодження системи (метастабільний стан)

Ступінь пересичення розчинів 10-1000

Першопричина утворення зародків нової фази в пересичених гомогенних розчинах -  
флуктуації концентрації або густини



## Зародкоутворення

---

**Нуклеація** – перша стадія фазового переходу, при якому утворюється зародки нової, стабільної фази, які стійко ростуть.

---

Зародкоутворення : **гомогенне** і **гетерогенне**

Гомогенне – зародкоутворення в об'ємі материнської фази

Гетерогенне – взаємодії, що призводять до появи зародків нової фази, відбуваються при контакті з структурними неоднородностями чи домішковими центрами, які можуть бути присутніми в материнській фазі чи на поверхні розділу (пересичена пара і присутні в її об'ємі чужорідні частинки)



Поява стабільних ядер нової фази пов'язана з формуванням поверхні розділу фаз та гетерогенністю процесу появи нової фази.

Нуклеація може проходити в порах і на поверхні адсорбентів та пористих систем

---



## Гомогенне ізотропне зародкоутворення

### Термодинамічна теорія утворення нової фази в пересичених розчинах Гіббса-Фольмера

#### Модель

1. Поява зародків нової фази в метастабільній системі пов'язана з переходом речовини в термодинамічно стабільніший стан через спонтанне утворення кластерів атомів материнської фази шляхом їх послідовної оборотної асоціації.
2. Зародки є сферичними краплями, які володіють властивостями рідини



Енергія Гіббса утворення центрів конденсації  $\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S$

$\Delta G_V$  **Об'ємна складова,**  
зміна енергії одного моля речовини при переході з пересиченого розчину в конденсований стан, перехід супроводжується зменшенням енергії системи

$$\Delta G_V = -n(\mu_p - \mu_k) = -\frac{V}{V_m}(\mu_p - \mu_k)$$

$n$  - число молів речовини у зародку

$V_m$  - молярний об'єм речовини в конденсованому стані;

$V$  - об'єм зародка

різниця хімічних потенціалів речовини в розчині і в об'ємі зародка

## Гомогенне ізотропне зародкоутворення

Енергія Гіббса утворення центрів конденсації

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S$$

$\Delta G_S$  **Поверхнева складова**  
Формування зародка, що містить  $n$  молів речовини, вимагає затрат енергії на утворення нової поверхні

$$\Delta G_S = \sigma S$$

$\sigma$  - поверхневий натяг на межі розділу зародок / середовище

**Модель** : зародок нової фази є сферичний та містить  $n$  молів речовини і має радіус  $r$

**Енергія Гіббса зародка**

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S = \sigma S - \frac{V}{V_m} (\mu_p - \mu_k)$$

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4\pi r^3}{3V_m} (\mu_p - \mu_k)$$

При малих  $r_n$  (мале значення  $n$ ) переважає поверхнева складова

При великих  $r_n$  (велике  $n$ ) основну роль відіграє об'ємна складова,

Існує енергетичний бар'єр, положення якого  $R_n$  визначається з умови рівноваги  $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 8\pi r \sigma - \frac{4}{3} \pi \cdot 3r^2 \frac{\Delta \mu}{V_m} = 0 \quad \Rightarrow \quad 4\pi r \left( 2\sigma - \pi r \frac{\Delta \mu}{V_m} \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad r_{кр} = \frac{2\sigma V_m}{\Delta \mu}$$

## Гомогенне ізотропне зародкоутворення

Формування зародків стає можливим при досягненні **критичної міри** перенасичення розчину

**Причина** - утворення нової фази супроводжується різким збільшенням поверхневої енергії, що робить неможливим самовільний перебіг процесу.

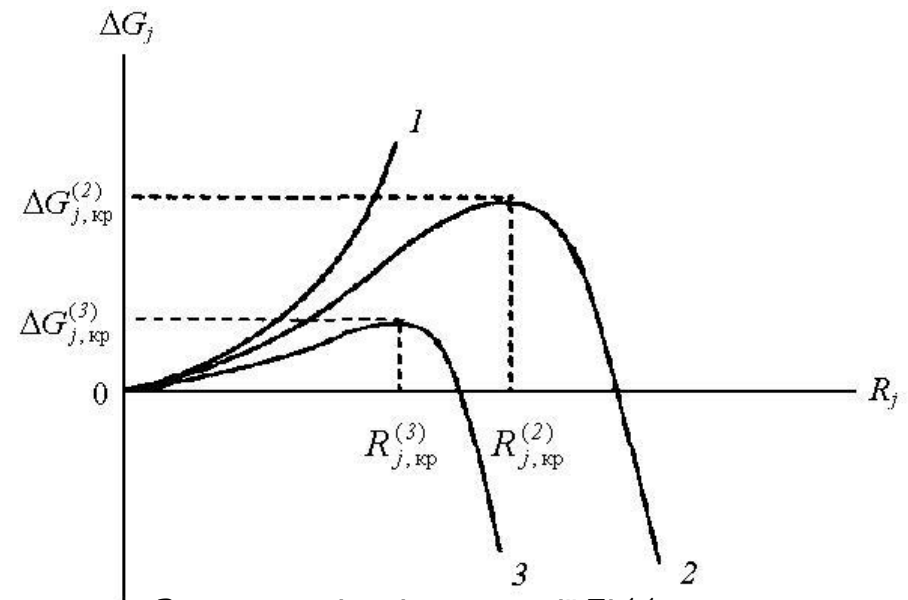
**Міра перенасичення** необхідна для утворення центрів конденсації в гомогенних умовах

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{p_{\text{кр}}}{p_S} = RT \ln \gamma_{\text{кр}} \quad \Delta\mu = RT \ln \frac{c_{\text{кр}}}{c_S}$$

$$\text{Молярна маса } M = \rho V_m \quad V_m = \frac{M}{\rho}$$

$$r_{\text{кр}} = \frac{2\sigma M}{\Delta\mu\rho} \quad \Delta G_{\text{кр}} = \frac{16\pi\sigma^3}{3\rho^2(\Delta\mu)^3}$$

**Висновок** : енергія утворення зародка і розмір критичного зародка залежать від міри перенасичення системи: чим вона вища, тим менші розміри зародків, що утворюються, що здатні до подальшого зростання



Залежності зміни енергії Гіббса системи від радіусу зародку нової фази при різних  $\Delta\mu$ :

- 1 –  $\Delta\mu = 0$ ;
- 2 –  $\Delta\mu^{(2)}$ ;
- 3 –  $\Delta\mu^{(3)}$  ( $\Delta\mu^{(3)} > \Delta\mu^{(2)}$ )



## Критичний розмір і склад ізотропного зародка

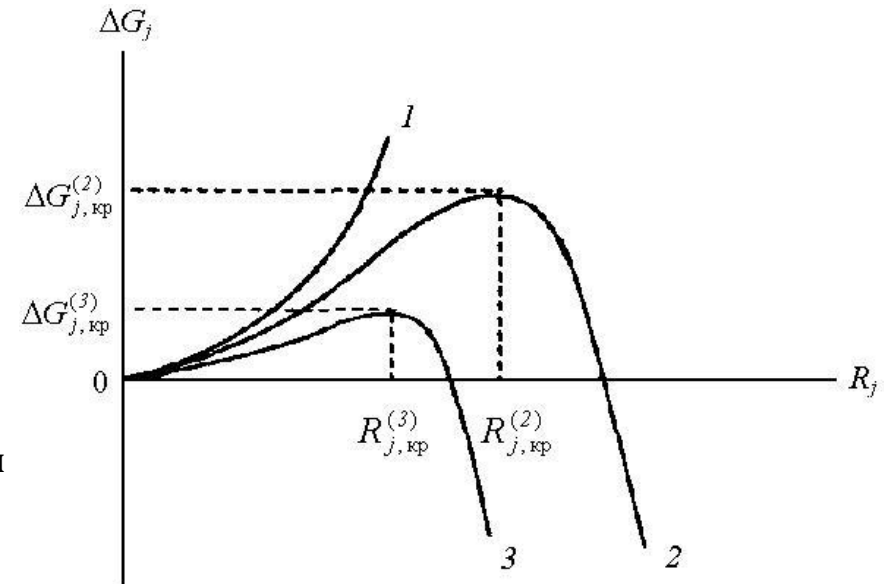
Система, що містить зародки критичного розміру, знаходиться в стані нестійкої рівноваги.

Для кластерів з  $r_n < r_{n,кр}$  потенціал системи зменшується: агрегати, менші  $r_{n,кр}$ , розпадаються. Для кластерів з  $r_n > r_{n,кр}$ , потенціал системи зростає, що також знижує енергію системи.

Саме ці частинки і будуть **зародками**.

Ріст пересичення супроводжується спонтанним утворенням зародків нової фази.

Зародки ростуть поки стан системи (концентрація речовини або тиск пари) не стане рівним значенню насичення (різниця хімпотенціалів рівна нулю)



При утворенні зародків **конкурують між собою два процеси**:

- перехід у нову фазу термодинамічно вигідний, при ньому виділяється прихована теплота,
- утворення поверхні розділу між двома фазами термодинамічно невигідне.

Енергетичний **виграш** пропорційний **об'єму** зародка, **програш** - **площі** поверхні.

Існує критичний певний розмір зародка, при якому **виграш** переважає над **програшем**.

**Зародки фази** з розміром, більшим за критичний радіус, **стабільні** й продовжують рости, зародки **меншого розміру** - розсмоктуються.

## Зародкоутворення

Параметри синтезу, які визначають критичний радіус зародка

- Пересичення
- Температура

- I - Ріст концентрації
- II- Утворення зародків
- III- Ріст зародків

### Еволюція системи

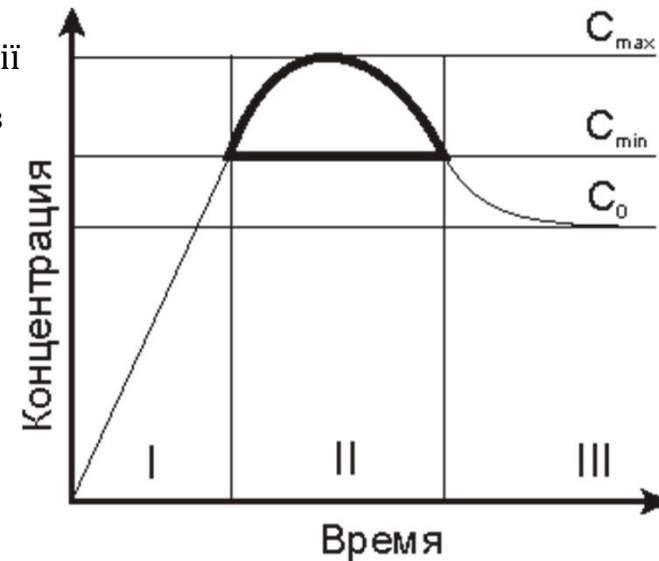
Утворення зародків – ріст зародків –  
дифузійний перенос, коалесценція - стаціонарний стан

Агрегація призводить до зменшення величини  
вільної енергії поверхні частинки

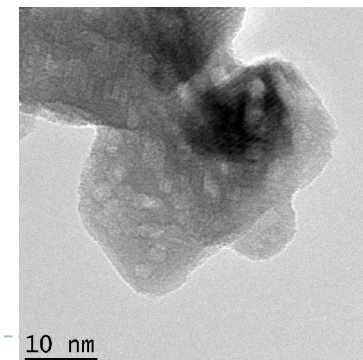
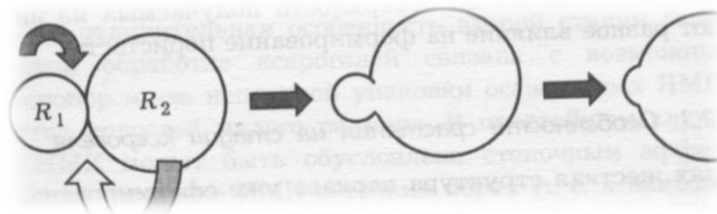
Малі частки через велику кривизну поверхні  
розчиняються, більші ростуть

$$\frac{C}{C_0} = \exp \left[ 1 + \frac{2\sigma V_m}{rRT} \right]$$

Рівняння Кельвіна - Фрейдліха

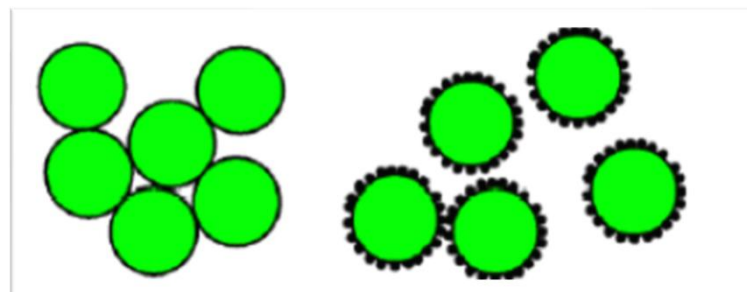
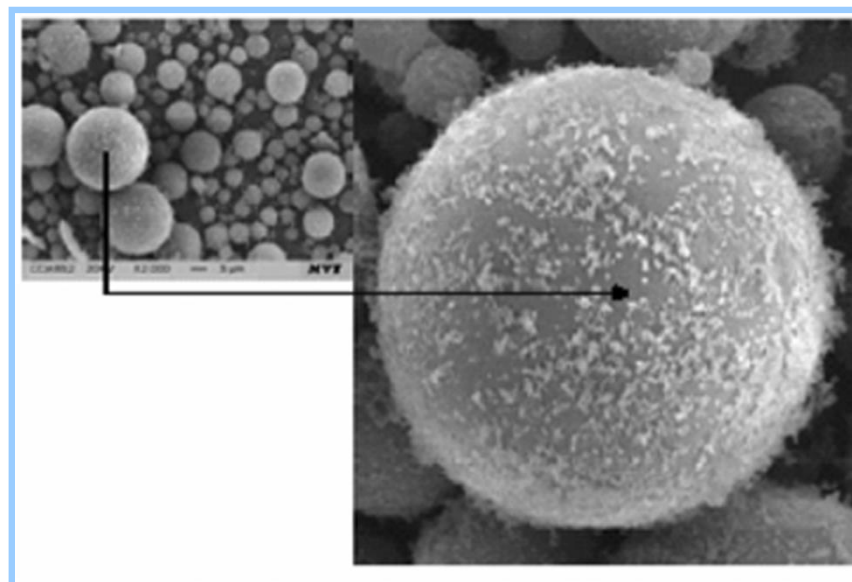
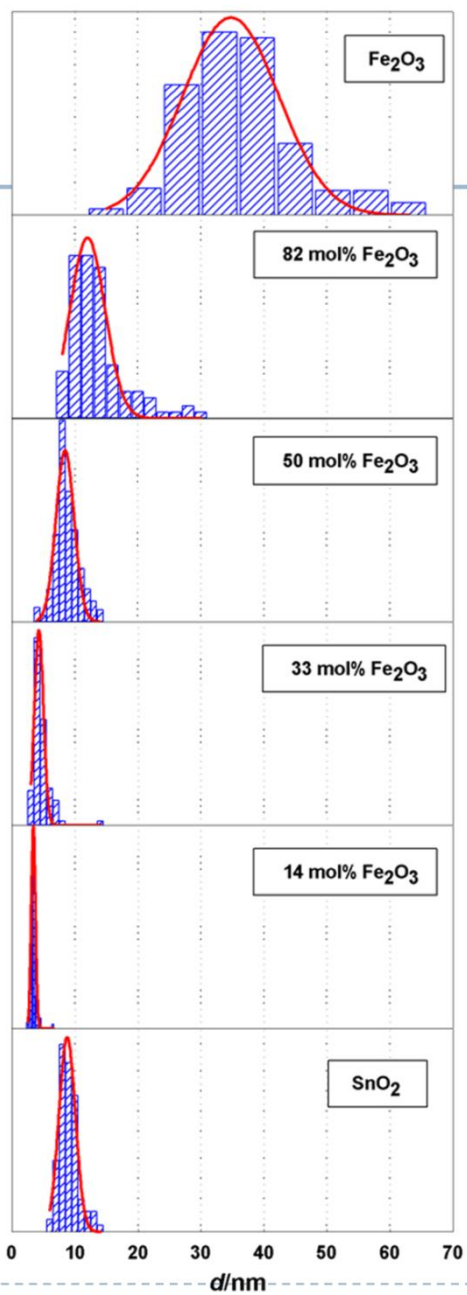


Діаграма ЛаМера

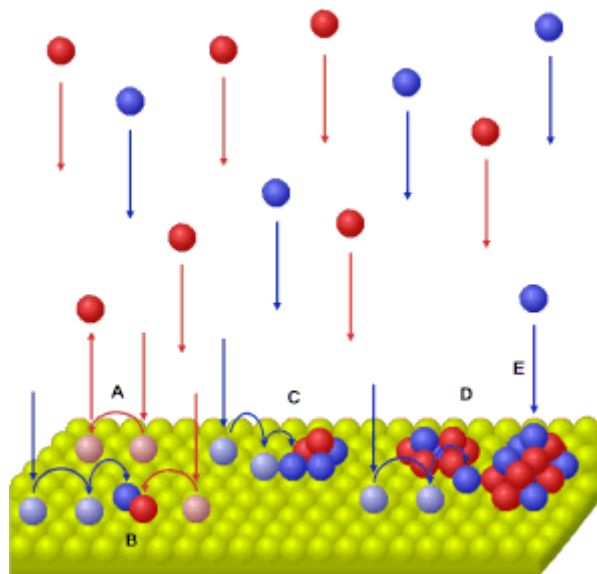


## Зародкоутворення

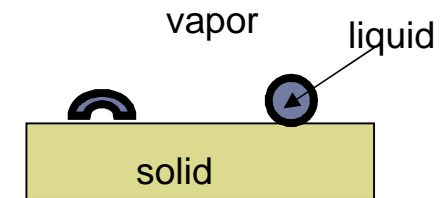
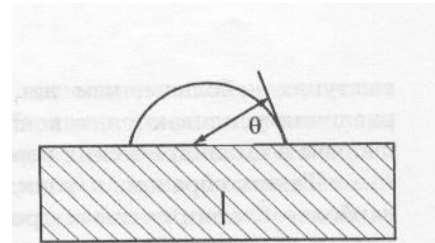
Стабілізація наночастинок за рахунок модифікації поверхні



## Гетерогенна нуклеація



Гетерогенне зародкоутворення на іонах, поверхнях (підкладках)

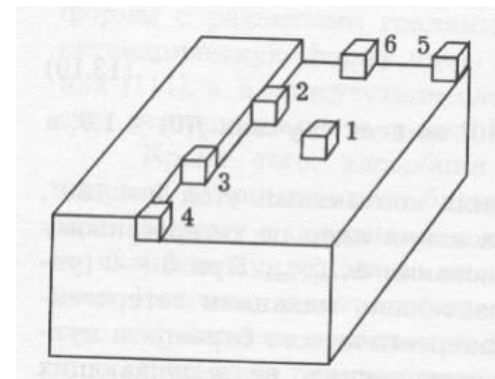


$$\Delta G_{(\text{гетероген.})} > \Delta G_{(\text{гомоген.})}$$

Наявність заряду іонів зменшує роботу утворення зародків

Чим більшими є змочуваність, адгезія, ліофільність, тим **менша робота** утворення зародків

*Робота утворення зародків* в каналах, порах, на сходинках менша ніж на площині



## Зародкоутворення . Епітаксія

Механізми гетерогенного зародкоутворення на підкладках- **епітаксія**

1. Механізм Франка -ван-дер-Мерве (Frank-van der Merve, **FM**)

$\Delta W < 0$       Пошаровий ріст

$\Delta W$ - робота адгезії

Au/Ag, Fe/Au

2. Механізм Фольмера-Вебера (Vollmer-Weber, **VW**)

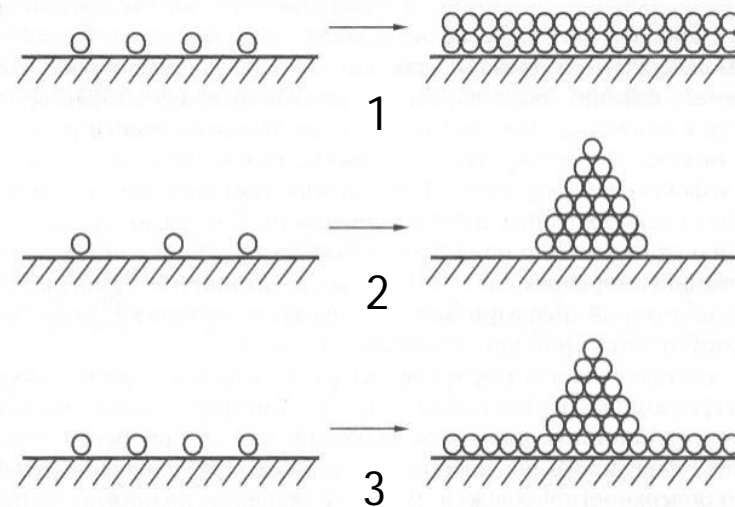
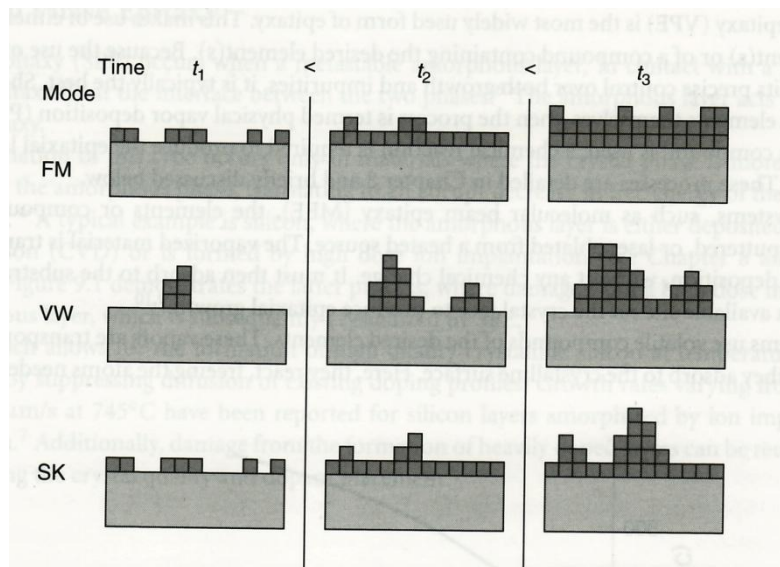
$\Delta W > 0$       Острівковий ріст

Au/NaCl

3. Механізм Странського-Крастанова (Stransky-Krastanov, **SK**)

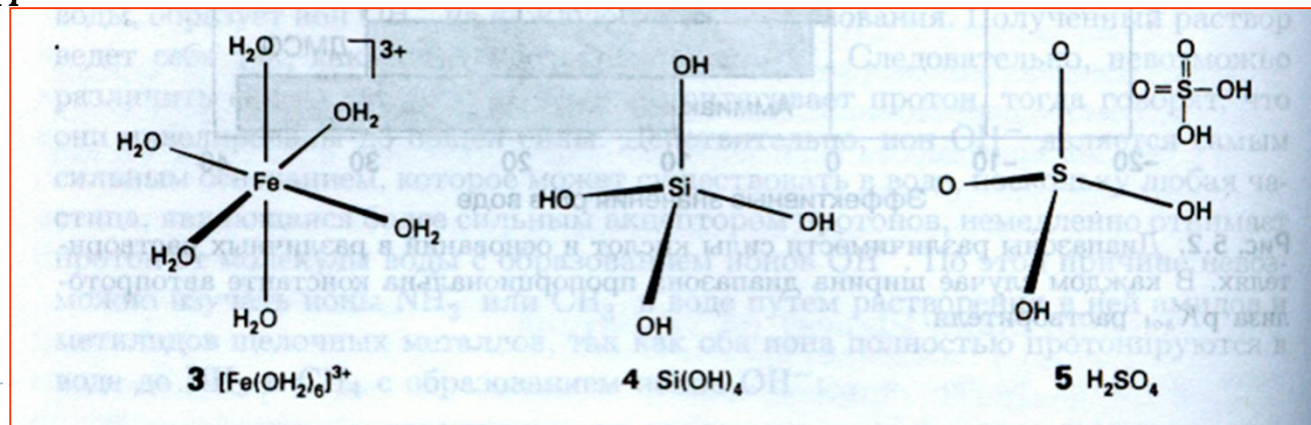
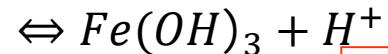
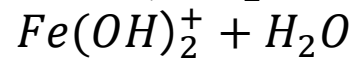
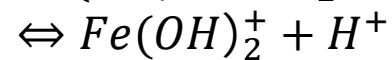
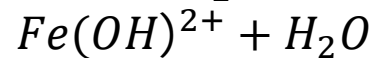
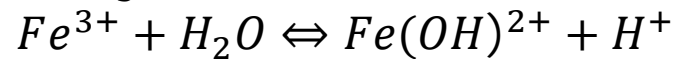
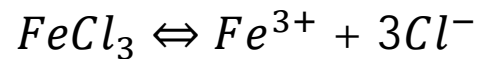
$\Delta W < 0$  (перший шар)     $\Delta W > 0$  (наступний ріст)

Шар+острівки

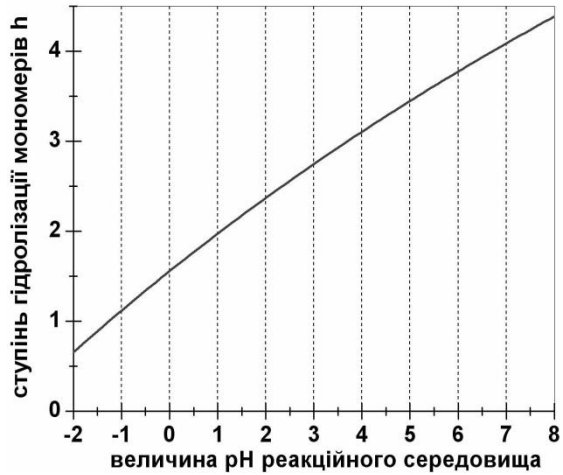
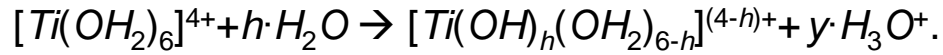


### Умови гомогенної нуклеації у водних розчинах

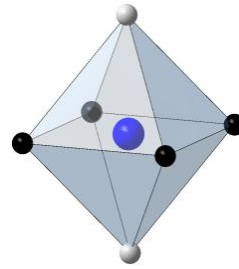
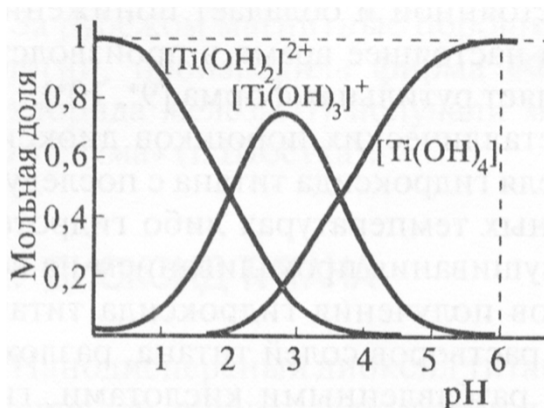
1. Висока полярність розчинника (води)
2. Сольватація іонів (аквакомплексу)  $[M(OH_2)_y]^{z+}$
3. Продукти осадження слабо розчинні в умовах сильної пересиченості
4. Швидкість росту залежить від розміру наночастинки
5. Агрегація сильно впливає на морфологію частинок



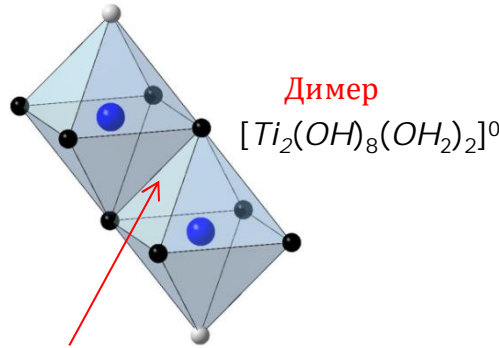
# Гідрокомплекси



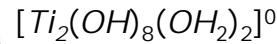
$$h = \frac{(1,0584 + 0,3181pH)}{(0,6794 + 0,01776pH)}$$



Схематичне зображення **мономера**  
 $[Ti(OH)_4(OH_2)_2]^0$ ;  
 чорні кульки – групи  $OH$ , сірі –  $OH_2^+$

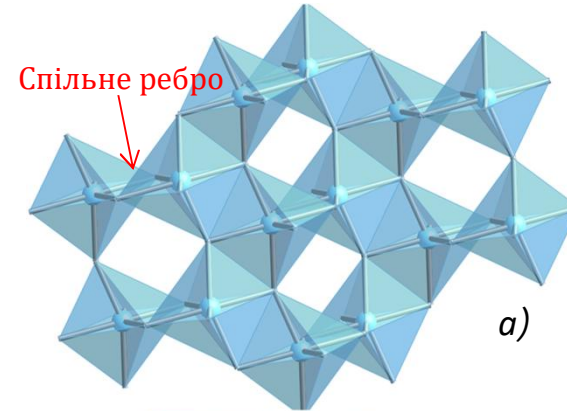


**Димер**

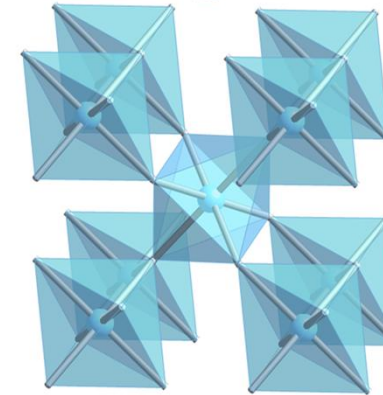


Спільне ребро

**Оляція** – об'єднання мономерів в олігомери



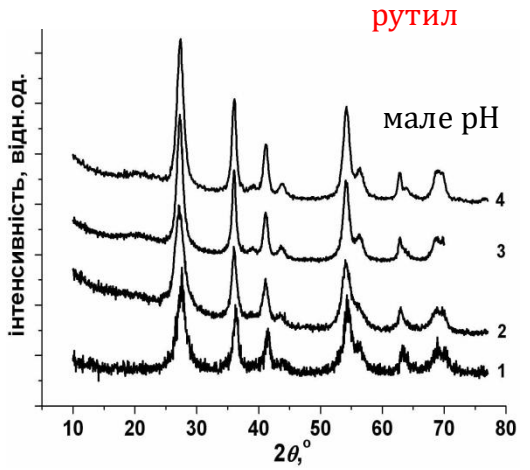
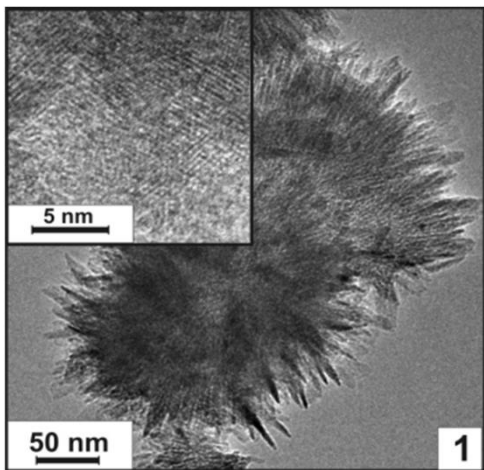
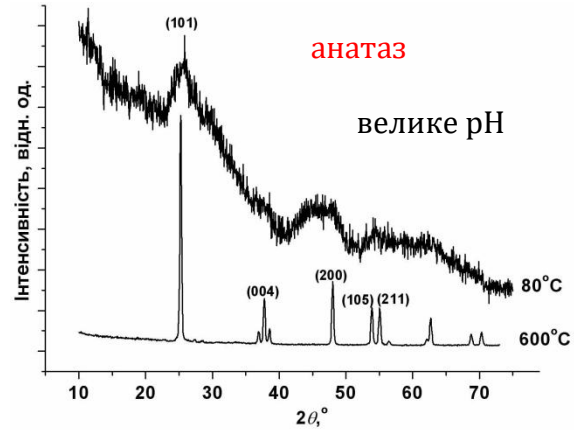
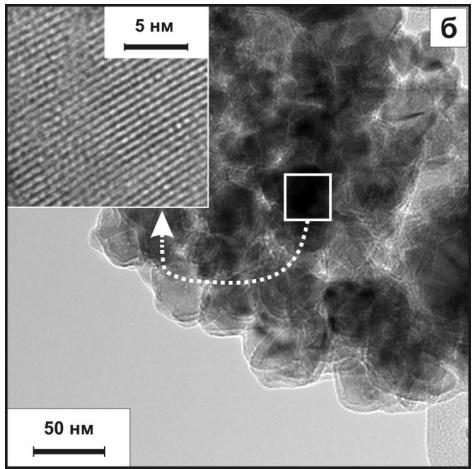
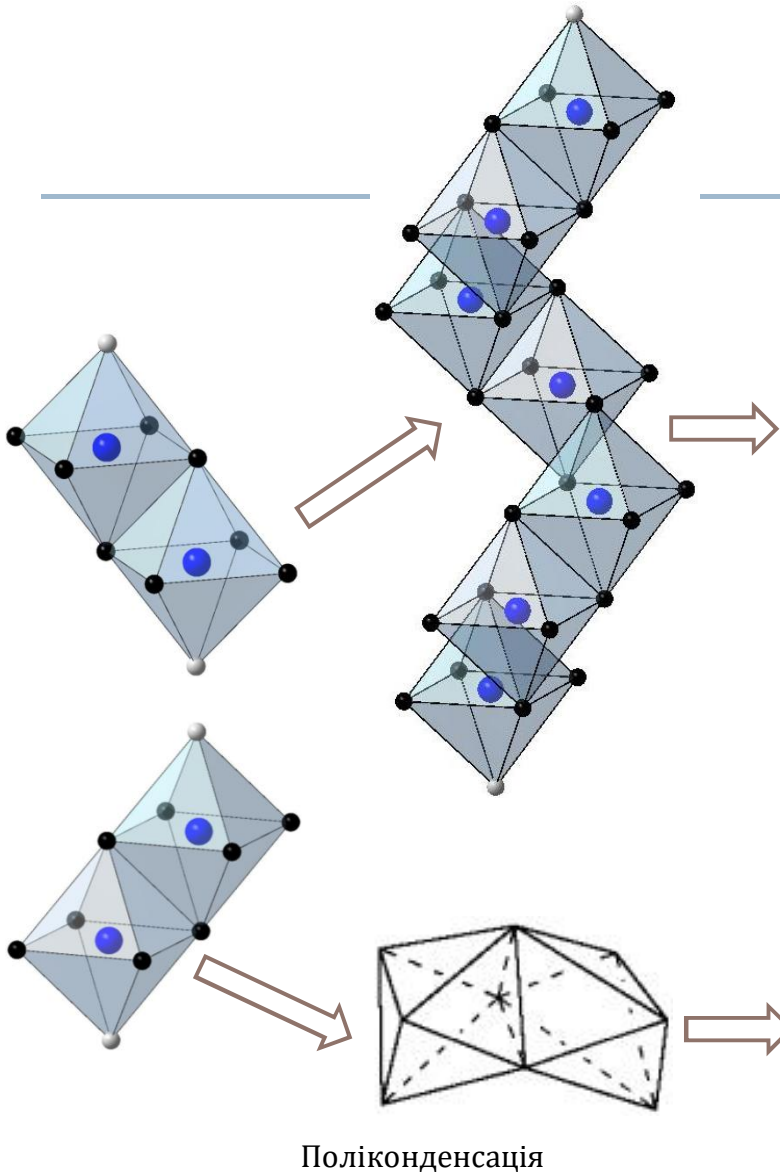
a)



b)

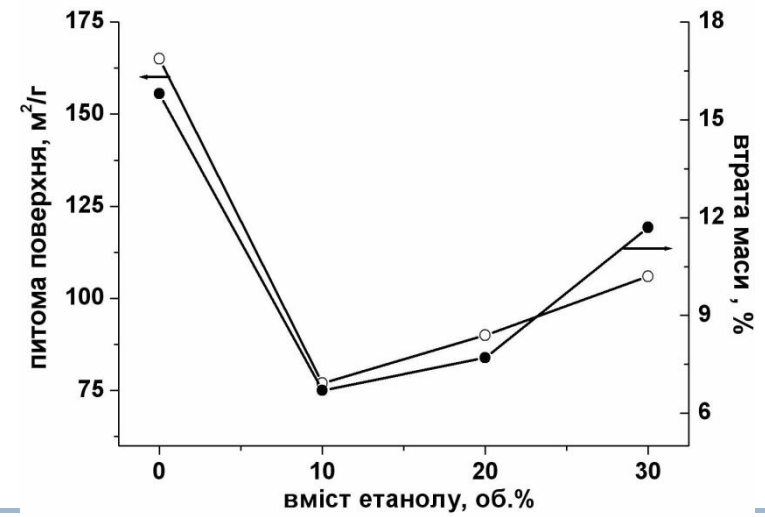
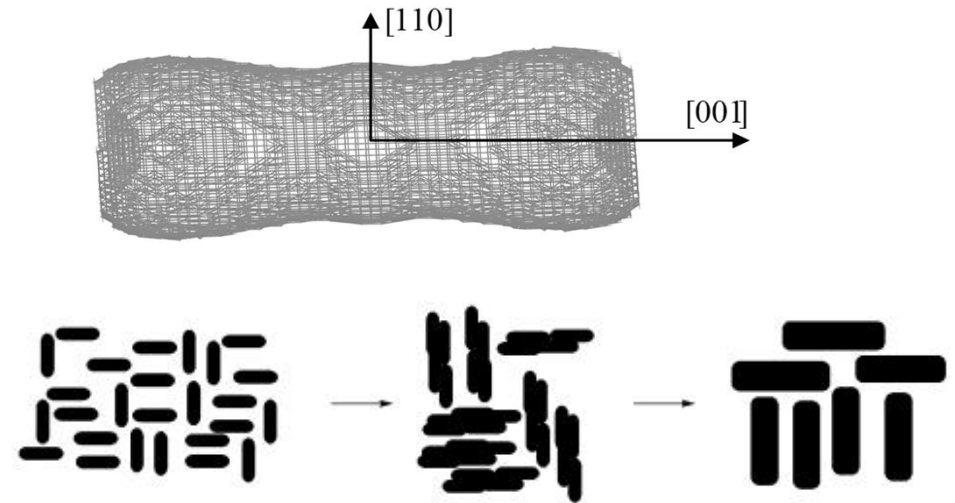
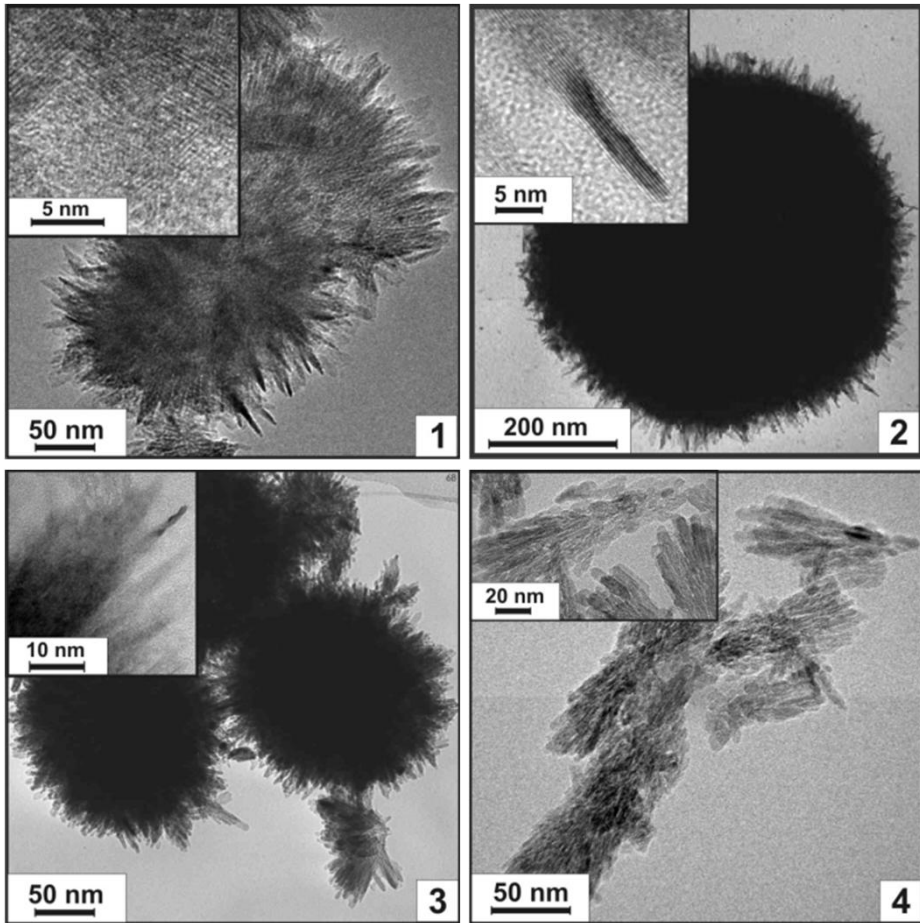
Координаційні октаедри  
 $[TiO_6]$  в структурі  
 анатазу (a) та рутилу (б)

# Гідрокомплекси. Нуклеація





# Зародкоутворення



## Організація і самоорганізація колоїдних структур

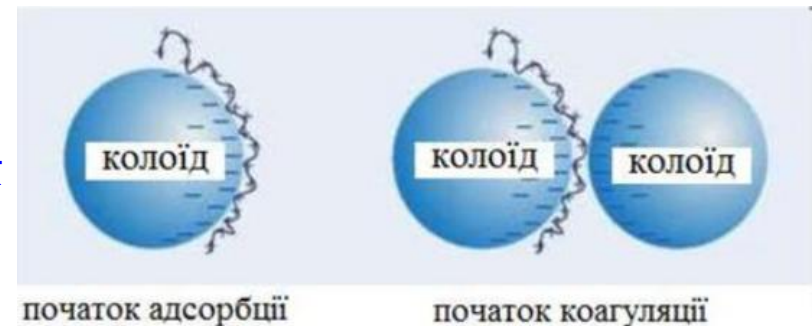
Об'єднанню кластерів (міцел) перешкоджає енергетичний бар'єр  $E_d$  зумовлений їх електростатичним відштовхуванням

$E_d > kT$  – система агрегативно **стійка** і збільшення частинок не відбувається,  
 $E_d < kT$  – зіткнення кластерів приводитиме до утворення агрегатів,  
швидкість їх утворення визначається швидкістю дифузії дисперсного середовища.

**Коагуляція** – злипання частинок колоїдів при їхньому зіткненні в процесі теплового (броунівського) руху, перемішування або напрямленого переміщення в зовнішньому силовому полі

У **агрегатах** (флокулах) первинні частинки пов'язані молекулярними силами безпосередньо або через прошарок навколишнього (дисперсійного) середовища.

Коагуляція зумовлена агрегативною нестійкістю системи і її тенденцією до зменшення вільної енергії



**Пептизація** - процес, зворотний до коагуляції - розпад агрегатів на первинні частинки, або перехід гелю в золь.

## Стійкість дисперсних систем

### Види стійкості дисперсних систем:

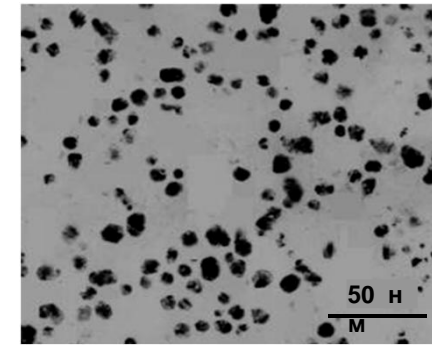
стійкість до осадження дисперсної фази (*седиментаційна стійкість*)

стійкість до агрегації (коагуляції) часток (*агрегативна стійкість*)

### Седиментаційна стійкість

#### Необхідні умови

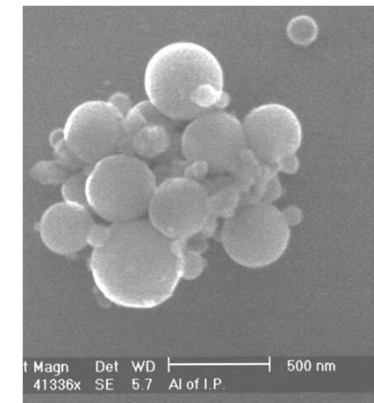
1. Броунівський рух частинок дисперсної фази;
2. Високий ступінь дисперсності;
3. Висока в'язкість дисперсійного середовища
4. Збільшення температури веде до росту седиментаційної стійкості



### Агрегативна стійкість

#### Необхідні умови

1. Наявність ПЕШ на поверхні частинок дисперсної фази;
2. Наявність сольватної (гідратної) оболонки частинок;
3. Збільшення величини  $\zeta$ - потенціалу частинки веде до зменшення ймовірності коагуляції та росту стійкості ;
4. Збільшення температури веде до росту  $\zeta$ - потенціалу і стійкості системи .



## Стійкість дисперсних систем

В дисперсних системах відбуваються процеси укрупнення частинок дисперсної фази як результат необхідності зменшити надлишкову поверхневу енергію.

Укрупнення частинок проходить наступними способами :

- ізотермічного росту
- коагуляції



Ізотермічний ріст – перенесення речовини від дрібних частинок до великих внаслідок різниці їх хімічних потенціалів, що обумовлено підвищенням реакційної здатності диспергованої речовин (ефект Кельвіна). В результаті ізотермічного росту дрібні частки дисперсних фаз поступово розчиняються, а дисперсність системи знижується, що викликає зниження її агрегативної стійкості.

Коагуляція – процес руйнування дисперсної системи в результаті міжчасткових взаємодій, агрегації або зчеплення часток з переходом дисперсної фази в осад або гель.

Поріг коагуляції - найменша величина зовнішнього чинника, що викликає коагуляцію.

Швидкість коагуляції - зміна числа часток дисперсної фази за одиницю часу

Коалесценція - злиття крапель рідини або газових бульбашок.  
При злитті твердих частинок, вони зберігають свою колишню форму



## Коагуляція ліофобних колоїдів

---

Ліофобні колоїди є **термодинамічно нестійкими системами**, що існують завдяки стабілізації за рахунок виникнення подвійного електричного шару. Зміна стану ПЕШ може, призвести до втрати агрегативної стійкості золя. Коагуляція золів може бути викликана різними чинниками: впливом електролітів, температурним фактором, механічною дією

---

Броунівські зіткнення часток не завжди призводять до їх злиття, оскільки подвійний електричний шар, що оточує частки, відштовхує їх один від одного.


Електроліти руйнують і деформують цей шар, прискорюючи коалесценцію.

Ефективність процесу залежить від виду електроліту і його валентності.



## Коагуляція золів електролітами

---

1. Для початку коагуляції золю необхідна деяка мінімальна концентрація електроліту, що називається **порогом коагуляції**  $\gamma$ .
  2. Коагулюючою дією володіє той з іонів електроліту, заряд якого протилежний до заряду колоїдних частинок, причому дія коагулюючого іона, тим сильніша, чим більше його заряд (правило Шульце - Гарді або правило значності). Величина порогу коагуляції двозарядних іонів приблизно на порядок, а тризарядних - на два порядки менша, ніж для однозарядних іонів. Правило значності має наближений характер і справедливо тільки для неорганічних іонів; деякі однозарядні органічні іони володіють сильнішою коагулюючою дією, аніж двозарядні неорганічні іони, що обумовлено їх сильною специфічною адсорбованістю.
  3. В рядах неорганічних іонів з однаковими зарядами коагулююча дія зростає із зменшенням гідратованості іонів; наприклад, у ряді однозарядних катіонів лужних металів коагулююча дія, зростає від літію до рубідію:  $\gamma (\text{Li}^+) > \gamma (\text{Na}^+) > \gamma (\text{K}^+) > \gamma (\text{Rb}^+)$ .  
Ліотропні ряди – ряди іонів згруповані за збільшенням (чи зменшенням) коагулюючої дії іонів з певним зарядом.
  4. В осадах, що отримуються при коагуляції золів електролітами, завжди присутні іони, які викликали коагуляцію.
  5. При коагуляції золів сумішами електролітів рідко спостерігається їх незалежна (адитивна) дія; типово має місце взаємне посилення (чи ослаблення) коагулюючої дії (синергізм або антагонізм іонів).
- 
- 

## Механізм і кінетика коагуляції золів електролітами

---

- Необхідному для коагуляції зближенню частинок дисперсної фази перешкоджає електростатичне відштовхування однойменно заряджених колоїдних частинок і протиіонів.
  - При додаванні до золя розчину електроліту рівновага адсорбції – десорбції між протиіонами адсорбційного і дифузного шарів зміщується у бік адсорбції, внаслідок збільшення в дисперсійному середовищі концентрації іонів, що мають заряд протилежний до заряду ядра (іони з однойменним зарядом в рівновазі адсорбції - десорбції не беруть участь).
  - Адсорбція додаткового числа протиіонів призводить до зменшення заряду колоїдних частинок, зменшення числа протиіонів дифузного шару та зниження агрегативної стійкості золя.
  - Після досягнення граничного значення заряду колоїдні частинки отримують можливість зближення і об'єднання в агрегати за рахунок ван-дер-ваальсових сил - коагуляція золя.
- 

При адсорбції багатозарядних протиіонів заряд колоїдної частинки зменшується швидше, аніж при адсорбції такого ж числа однозарядних протиіонів - величина порогу коагуляції для неорганічних іонів буде тим менша, чим більший заряд іона-коагулянта

### Правило Шульце-Гарді

*величина порогу коагуляції  $\gamma$  обернено пропорційна заряду іона-коагулянта в шостому степені  $Z^6$ .*

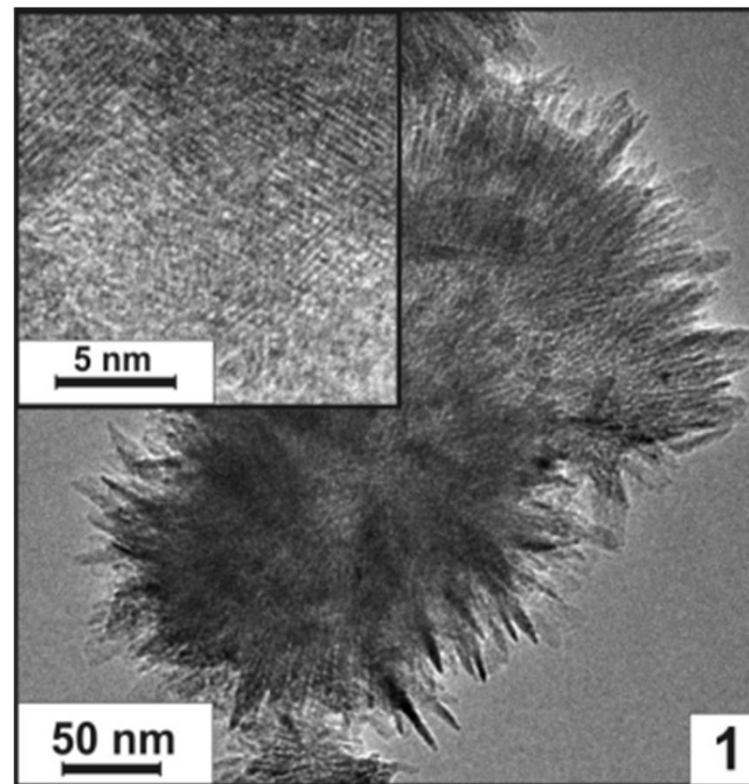
$$\gamma(\text{Al}^{+3}):\gamma(\text{Ca}^{+2}):\gamma(\text{K}^{+1}) \approx 1/3^6:1/2^6:1/1^6 \quad \gamma(\text{PO}_4^{3-}):\gamma(\text{SO}_4^{2-}):\gamma(\text{Cl}^-) \approx 1/3^6:1/2^6:1/1^6$$



## Лекція 2

### Методи отримання наноматеріалів

1. Отримання нанодисперсних матеріалів
2. Методи отримання наночастинок
3. Конденсація і диспергування
4. Класифікація методів отримання нанопорошків
5. Золь-гель синтез
6. Кріогенний метод
7. Синтез в нанореакторах
8. Темплатний синтез
9. Осадження
10. Осадження з розплаву
11. Фізичне осадження з газової фази
12. Плазмохімічний синтез
13. Механічне диспергування
14. Механохімічний синтез
15. Іонна імплантація
16. Високотемпературний автосинтез
17. Вибухове випаровування
18. Іонне розпилення
19. Катодне розпилення
20. Магнетронне розпилення
21. Термічне випаровування



Агломерат  $\text{TiO}_2$  –  
багатофункціонального матеріалу  
з унікальними властивостями

Синтезовано на кафедрі МІНТ в 2011 році



## Отримання нанодисперсних матеріалів

---

Нанодисперсні матеріали отримують у вигляді  
***золя, гелю, концентрованої дисперсії, пасти, дрібнодисперсного порошку, пористого тіла.***

*Діапазон методів отримання наночастинок (НЧ) класифікують за ознаками:*

- стратегія синтезу - метод отримання високодисперсних систем, що базується на вживанні двох принципово різних методів - диспергування (Top-Down Strategy) і конденсації (Bottom-Up Strategy);
- природа процесу синтезу (фізична, хімічна);
- використання в процесі синтезу різних джерел енергії (лазер, плазма, нагрівання, заморожування, горіння);
- середовище, в якому формуються наночастинок або нанокристали (газ, рідина або тверде тіло).

Вибір технології визначається рядом чинників, до яких належать фізико-хімічні властивості отримуваних часток, продуктивність, енергоємність процесу, екологічність,

---

### *методи отримання наночастинок*

**Конденсаційні** (хімічна або фізична конденсація)

**Диспергаційні** (механічне, термічне, електричне подрібнення або розпорощення макроскопічної фази)

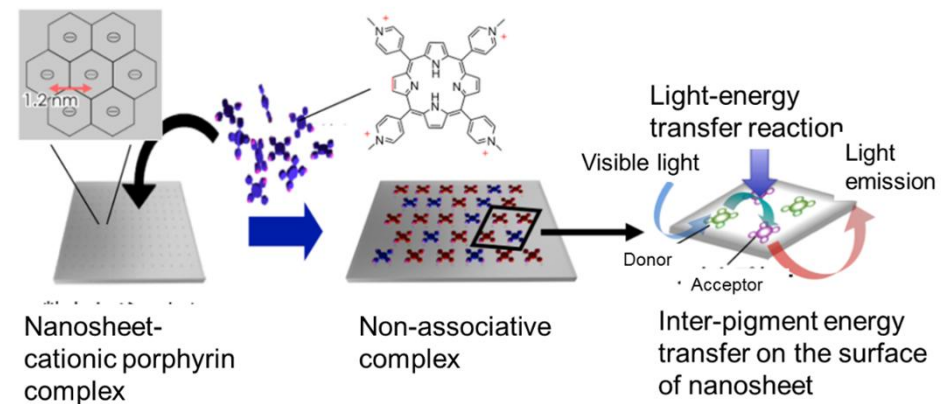


Теодор Сведберг, 1926

## Отримання нанодисперсних матеріалів

### Вимоги до методів отримання наноматеріалів:

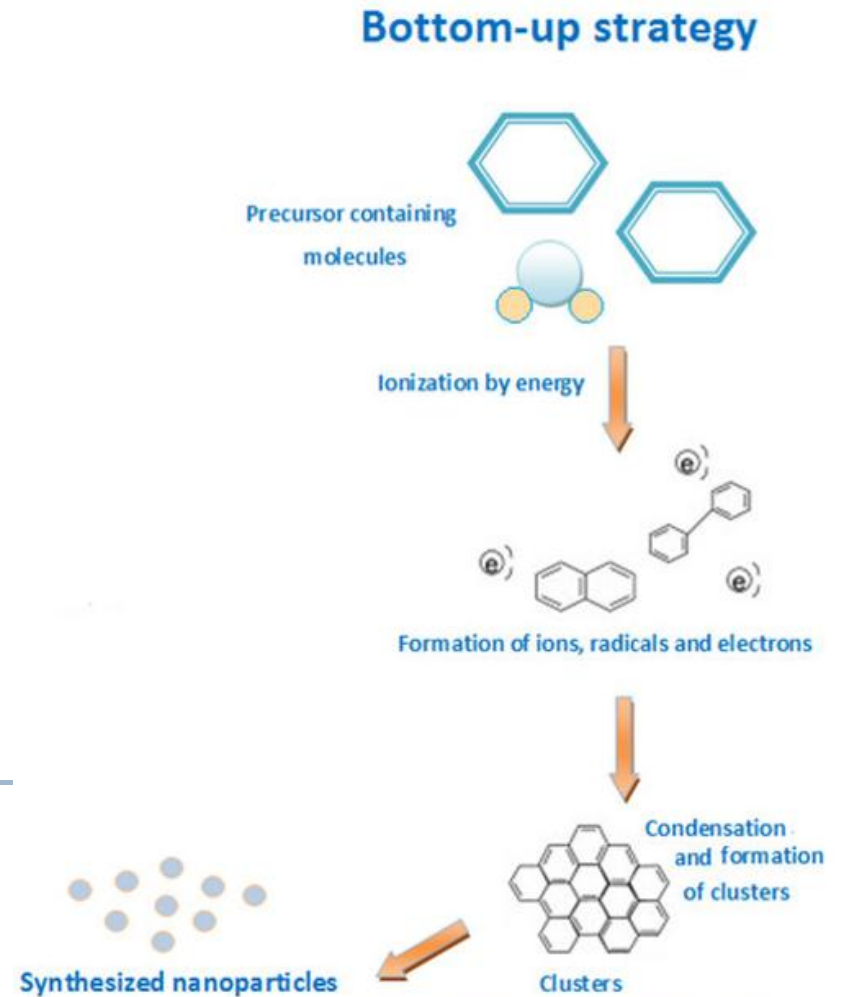
- висока швидкість утворення центрів зародження часток
- мала швидкість росту часток
- найбільший розмір отримуваних частинок не більше 100 нм
- вузький діапазон розподілу частинок по розмірах
- стабільність отримання частинок заданого розмірного діапазону
- відтворюваність хімічного і фазового складу частинок
- підвищені вимоги до контролю і управління параметрами процесу отримання.



“Nanosheet-cationic porphyrin complex” whose structure is controlled at the molecule level

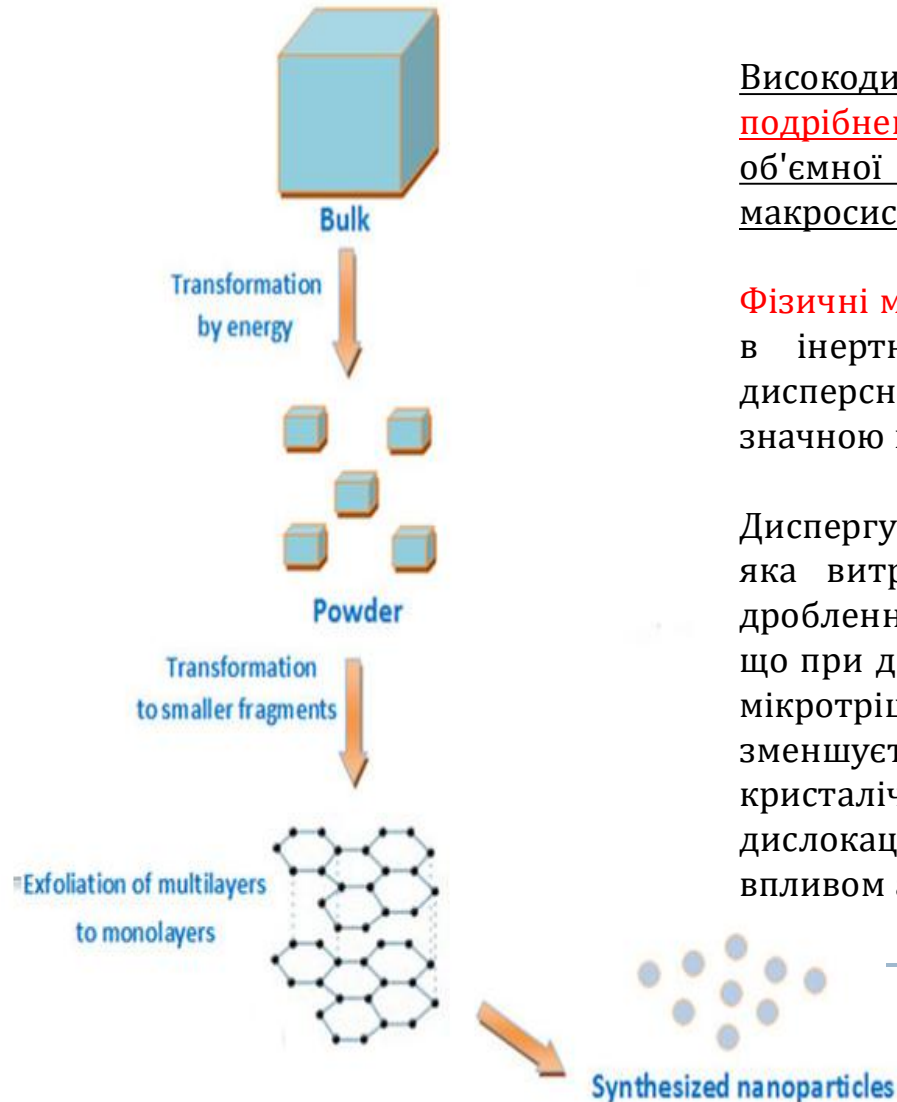
## Конденсація (Bottom-Up Strategy)

- **осадження** з рідкої фази, що базується на використанні різних реакцій взаємодії двох або більше речовин, що призводить до утворення нової фази;
- високотемпературні методи, що базуються на використанні реакцій **взаємодії** двох або більше речовин, що призводить до утворення продукту;
- **конденсація** з газової фази – окисно-відновна реакція або реакція гідролізу, що протікає в газовій фазі.



## Top-down strategy

## Диспергування (Top-down Strategy)

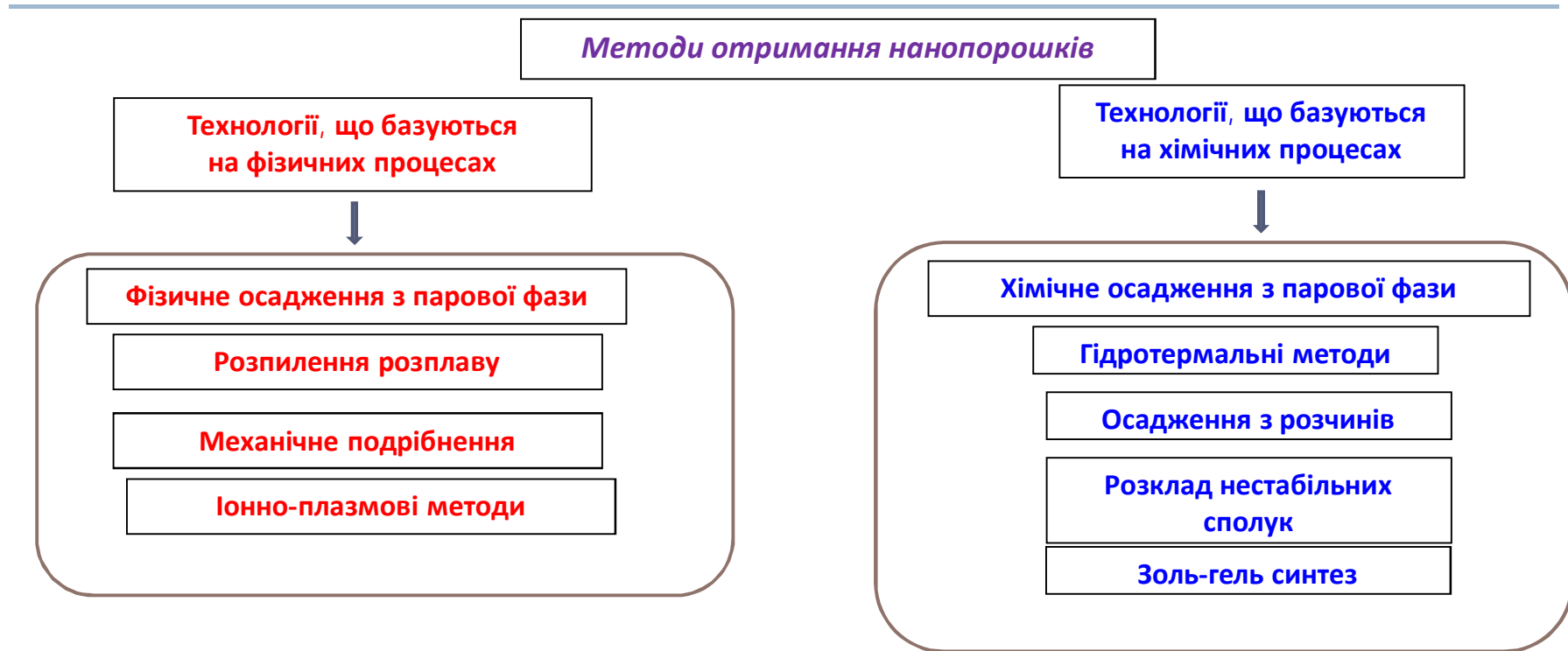


Високодисперсні матеріали можна отримувати поступовим **подрібненням** речовини або видаленням частини речовини з об'ємної фази фізичною, хімічною або комбінованою дією на макросистему.

**Фізичні методи** базуються на подрібненні твердих або рідких тіл в інертному середовищі, при якому різко підвищується дисперсність і утворюється дисперсна система, що володіє значною міжфазною поверхнею.

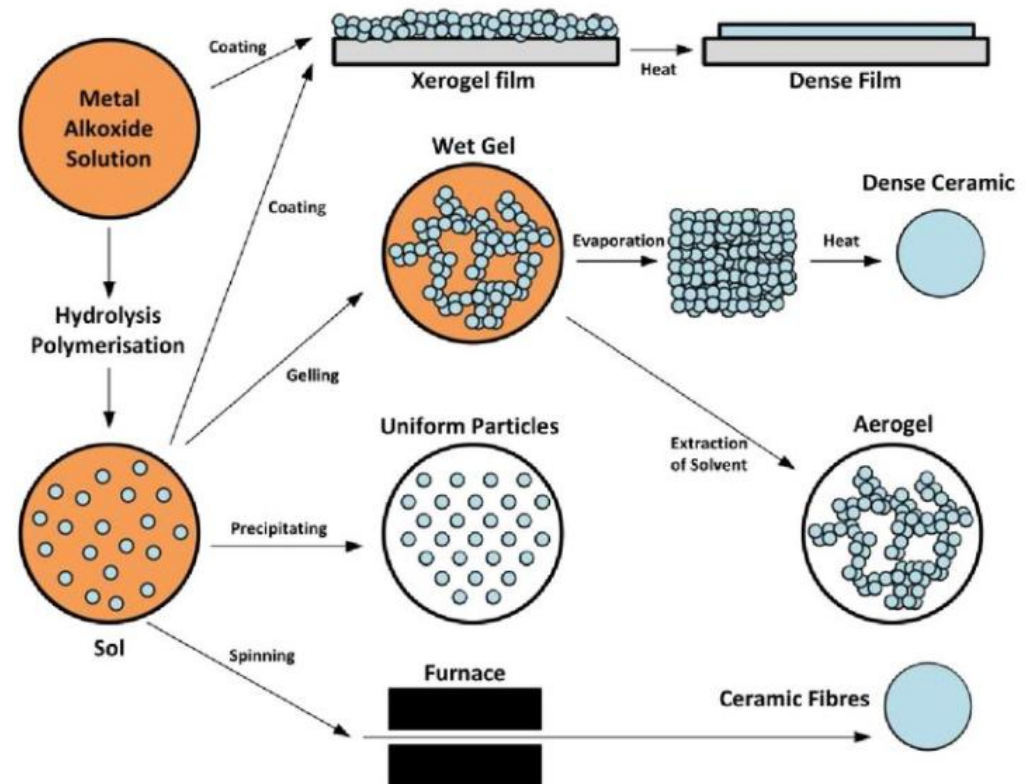
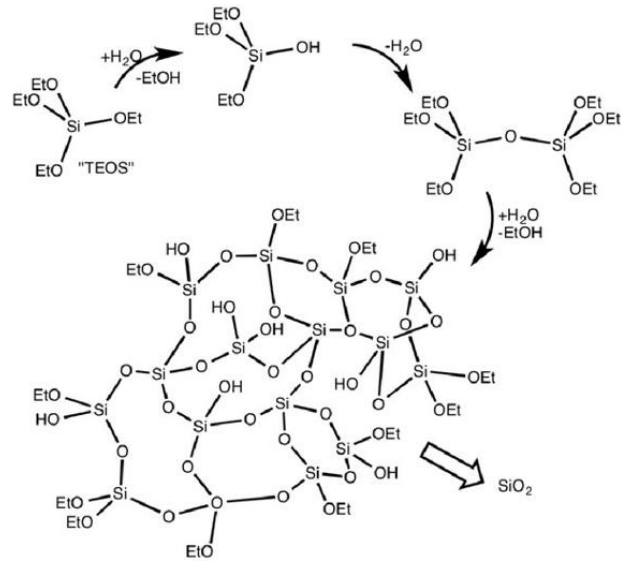
Диспергування відбувається з виконанням зовнішньої роботи, яка витрачається на подолання міжмолекулярних сил при дробленні речовини. Механізм диспергування обумовлений тим, що при деформації твердого тіла на його поверхні утворюються мікротріщини, при цьому міцність твердих тіл різко зменшується. Мікротріщини з'являються в слабких місцях кристалічної решітки (дефекти, границі зерен, неоднорідності, дислокації). Полегшення диспергування відбувається під впливом адсорбції – **ефект Ребіндера**.

## Класифікація методів отримання нанопорошків



Особливість – декілька обов'язкових етапів

1. гідроліз розчинних солей
2. поліконденсація
3. зародкоутворення
4. ріст зародку – формування золю
5. коагуляція – гелеутворення
6. старіння гелю
7. сушка
8. кристалізація



1. гідроліз розчинних солей

**Сила кислоти** - характеристика кислоти, що показує, на скільки легко кислота віддає протони молекулам даного розчинника

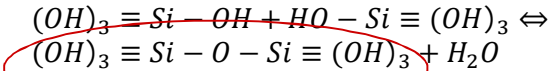
**Сила лугу** - характеристика основи, що показує, на скільки міцно луг зв'язує протони, відірвані від молекул даного розчинника

2. поліконденсація

**Поліконденсація** - синтез полімерів в результаті взаємодії мономерів і (або) олігомерів, що супроводжується виділенням низькомолекулярного продукту (води, спирту)

3. зародкоутворення

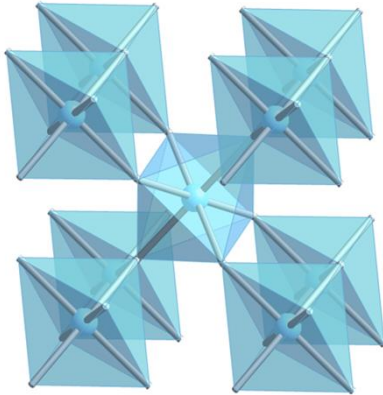
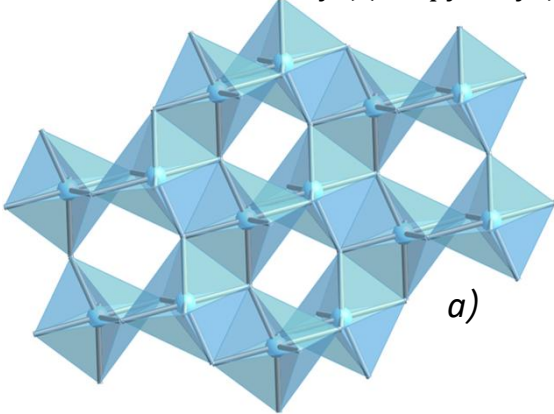
Діоксид кремнію



**Зародок SiO<sub>2</sub>**

Каталізатор -OH<sup>-</sup> групи при pH = 6,0

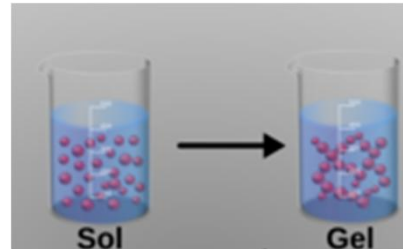
Координаційні октаедри [TiO<sub>6</sub>] в структурі анатазу (а) та рутилу (б)



б)

### 4. Формування золю

### 5. Коагуляція – гелеутворення

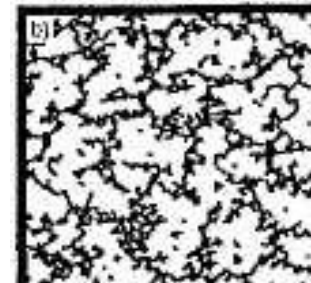


#### Фактори впливу :

pH середовища,  
концентрація прекурсорів,  
температура

В лужному середовищі ( $\text{pH} > 5$ ) лімітуючим фактором є гідроліз; кластери ростуть за рахунок об'єднання мономерів, полімерна сітка формується великими блоками, гель характеризується наявністю пор відносно великого радіусу – **реакція обмеженого росту кластерів з мономерів** (RLMC, механізм Ідена); тримірна сітка гелю утворюється в результаті взаємодії первинних частинок (кластерів).

В кислому середовищі ( $\text{pH} < 2$ ) лімітуючим фактором гелеутворення є швидкість реакції поліконденсації. Утворюється велика кількість мономерів та олігомерів з реакційними групами, об'єднання яких веде до утворення слабзорозгалужених полімерних ланцюгів; кластери конденсуються і формують полімерну сітку з порами малого радіусу – **реакція обмеженої агрегації кластерів** (RLCA).





**Гелі** - структуровані дисперсні системи, що складаються з високомолекулярних і низькомолекулярних речовин. Наявність тримірного полімерного каркаса (сітки) надає гелям механічні властивості твердих тіл (відсутність текучості, здатність зберігати форму, міцність і здатність до деформації, пластичність і пружність).

(a) Acid catalysis



Wet gel (schematic)



xerogel (schematic)



TEM (bar=25nm)

(b) Base catalysis



Wet gel (schematic)



xerogel (schematic)



TEM (bar=100nm)

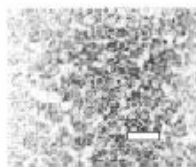
(c) Base-catalyzed colloidal



hierarchical

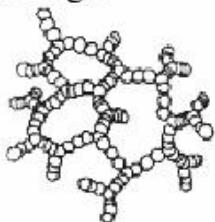


random packing

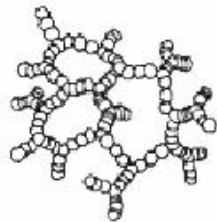


TEM (bar=100nm)

(d) Aerogel



Wet gel (schematic)



dried gel (schematic)



TEM (bar=50nm)

## Золь-гель синтез

**Аерогель** - аморфний високопористий матеріал, який володіє об'ємною макроструктурою з характерним розміром наноструктурних елементів 4-10 нм і представляє собою гель, у якому рідка фаза повністю заміщена газоподібною.

**Ксерогель** - продукт сушіння аква-або алкогелю при атмосферному тиску в жорстких умовах, що призводять до колапсу (усунення) макропор і збільшення щільності матеріалу.

**Амбігель** - продукт сушіння аква- або алкогелю при атмосферному тиску, який характеризується на відміну від ксерогелю, низькими значеннями густини, яка наближаються до густини аерогелів.

**Кріогель** - високопористий продукт сублімаційного сушіння заморожених суспензій і гелів і їх наступної термообробки;

### 6. старіння гелю

Перехід золю в гель відбувається по всьому об'єму системи, причому реакції поліконденсації продовжують протікати. Полімерна сітка гелю гнучка, тому сусідні полімерні ланки можуть наблизитись одна до одної і вступити в реакцію конденсації – „старіння” гелю.

Реакції гідролізу і конденсації є оборотними, тому термодинамічно вигідними стають процеси розриву полімерних ланцюгів з наступним їх перегруповуванням - *оствальдівське визрівання гелю*. Імовірність такої перебудови максимальна в областях структурної неоднорідності матеріалу – *пори, тріщини, поверхня частинок*.

В результаті старіння відбувається заповнення полімерної сітки, з розчину *зникають малі частинки, пори малого радіусу забудовуються*.

Старіння гелю і оствальдівське визрівання робить *полімерний кістяк жорсткішим і механічно стійкішим*.

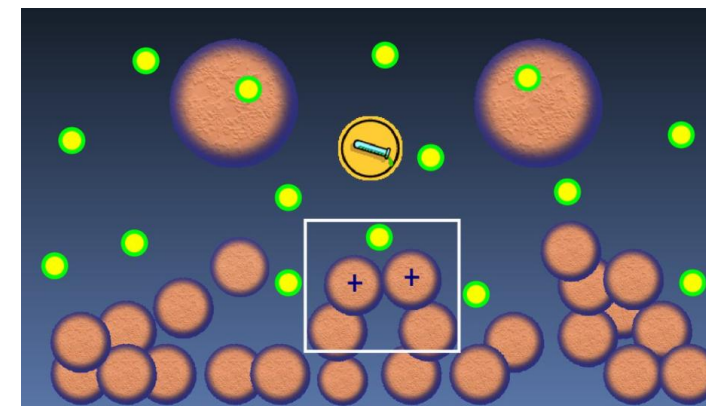
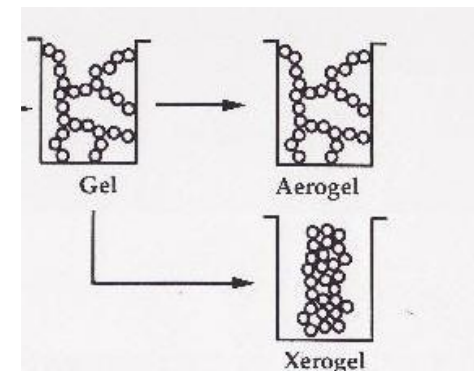
#### Пептизація гелів

**Пептизація** осадів або гелів викликається введенням в розчин електроліту один з іонів якого може адсорбуватися на поверхні частинок і добудовувати кристалічну решітку дисперсної фази.

Приклад: введення в осад гідроксиду заліза розчину хлориду заліза.

**Пептизаторами** можуть бути поверхнево-активні речовини або водорозчинні полімери.

Вирішальний вплив на процес пептизації чинить кислотність середовища, оскільки величина рН визначає не лише величину, але і знак заряду поверхні часток.



7. Сушка

8. кристалізація

Проблема – руйнування сітки внаслідок різниці капілярних тисків в окремих її ланках

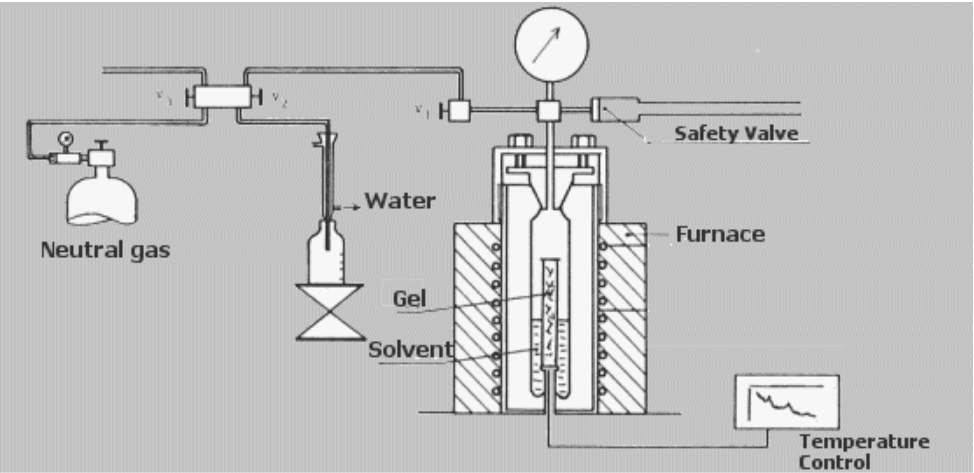
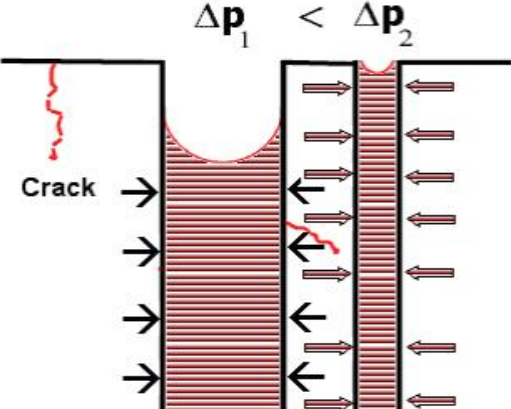


Figure 4 : Hypercritical drying apparatus

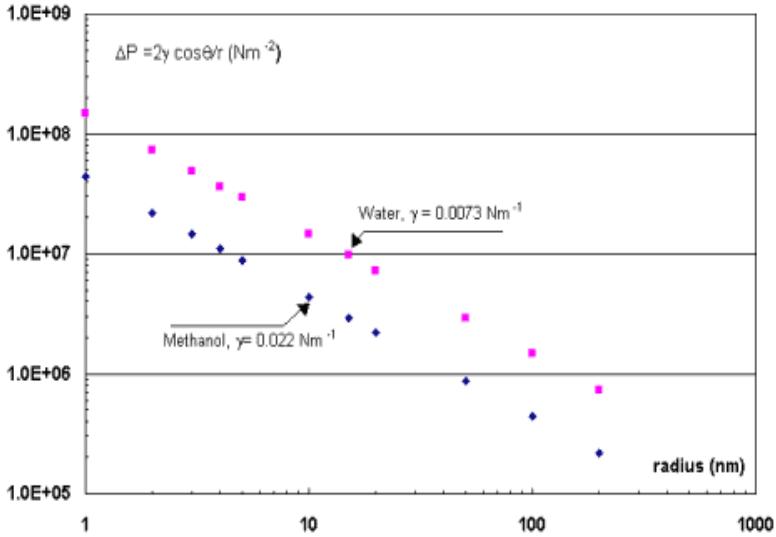


Figure 3: Capillary pressure calculated by Laplace Law in the case of Methanol and water

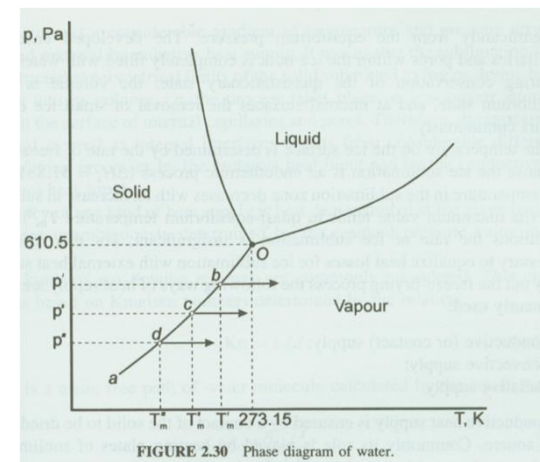
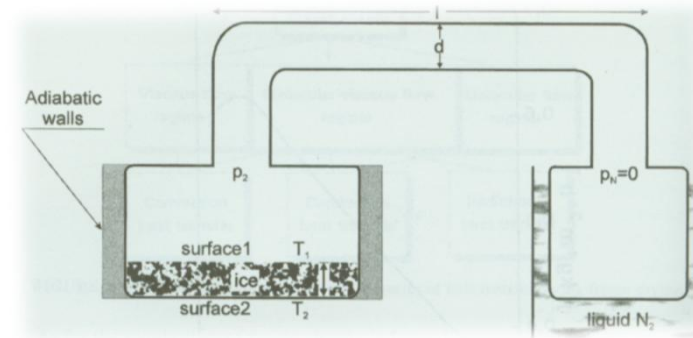
## Золь-гель синтез + криохімічна сушка

**Сублімаційна** (криохімічна) сушка – процес видалення розчинника із заморожених розчинів, гелів, суспензій і біологічних об'єктів, базований на сублімації замерзлого розчинника (льоду) без утворення макрокількостей рідкої фази.

**Рушійною силою** сублімації сушіння є **різниця тисків** парів розчинника над об'єктом і в навколишній газовій атмосфері. При низьких температурах можливе проведення сублімації сушіння і при атмосферному тиску, проте швидкість такого процесу невелика. Для практичних цілей використовується сушка у вакуумі, швидкість якої вища. Швидкість сублімаційного сушіння значно менша, ніж при використанні традиційних методів сушіння при підвищених температурах, що є головним обмеженням при її промисловому використанні.

He	4.2K
H <sub>2</sub>	20.4K
N <sub>2</sub>	77.3K
O <sub>2</sub>	90.2K
Ar	87.2K
NH <sub>3</sub>	239.8K

Лід	273 K
KCl	262 K
NaCl	252 K
CaCl <sub>2</sub>	218 K



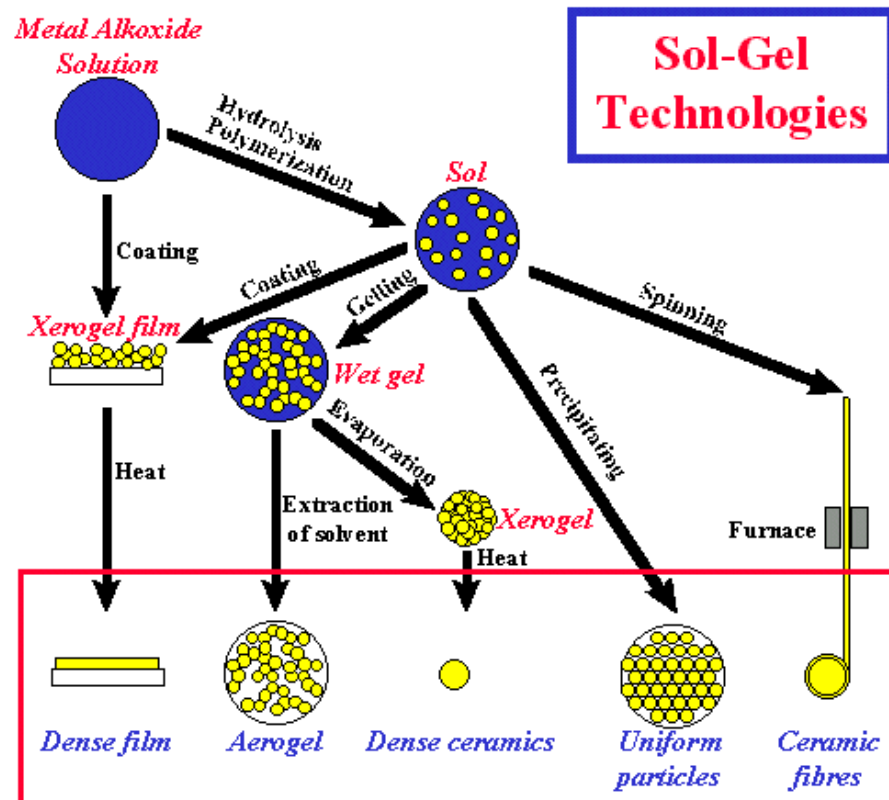
## Резюме

**Суть методу:** Утворення золю і переведення його в гель. Золь з розмірами частинок 1-1000 нм отримують конденсаційним або диспергаційним методами. Потім концентрацію дисперсної фази збільшують, а дисперсійне середовище видаляють.

**Переваги:** Доступність, технологічність, можливість регулювати розподіл, розмір і стабільність наночастинок.

**Недоліки:** Тривалість стадії видалення розчинника, висока (до 70%) усадка виробів, Полідисперсність частинок, неможливість отримання анізотропних частинок і просторово-впорядкованих систем, взаємодія частинок з розчинником.

**Застосування:** Синтез практично будь-яких систем, зокрема, сорбентів, каталізаторів, синтетичних цеолітів, неорганічних речовин, кераміки, силікатів зі спеціальними властивостями.



## Кріогенний метод

---

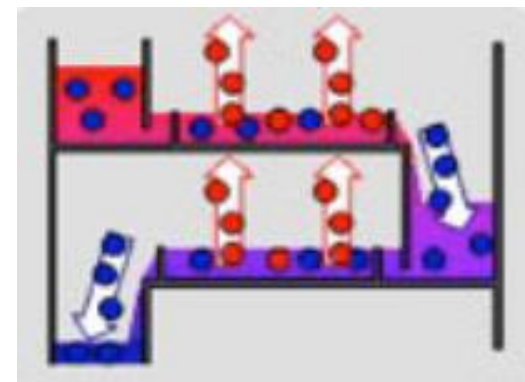
**Суть методу:** після розпилення колоїдного або істинного розчину в камеру з кріогенним середовищем тиск у камері знижують і матеріал нагрівають. Отримані пористі гранули прожарюють.

**Розмір наноструктур:** частинки з розміром 0,5-5 нм.

**Переваги:** можливість отримання та дослідження високоактивних частинок, монодисперсних.

**Недоліки:** агрегація частинок при підвищенні температури, складне устаткування, необхідність роботи при низьких температурах, високі енерговитрати, низька швидкість кріосушки, мала універсальність методу.

**Застосування:** Отримання наночастинок з витратою сольового розчину 22-25 л / год і споживаної потужності 300 кВт.

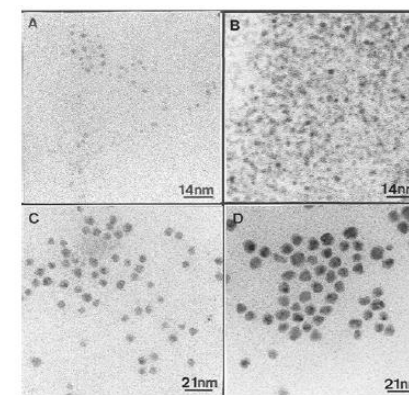
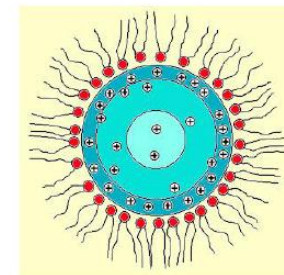
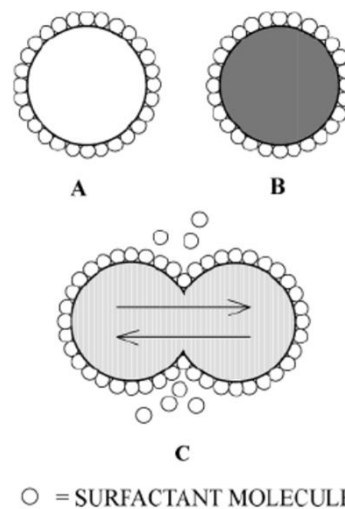


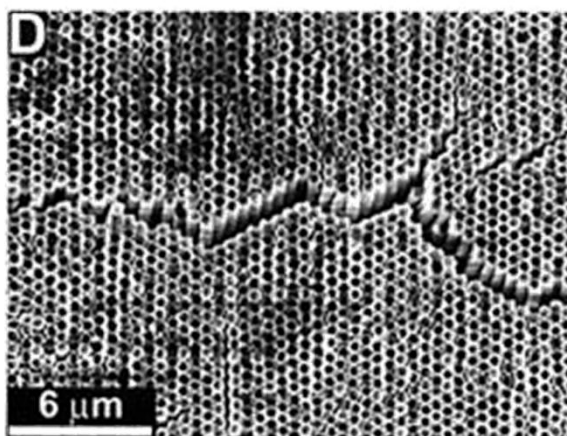
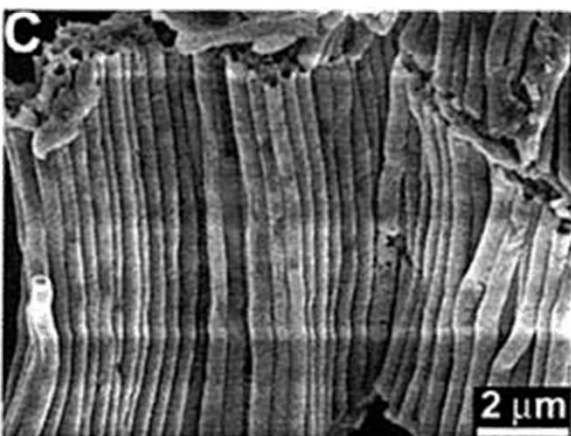
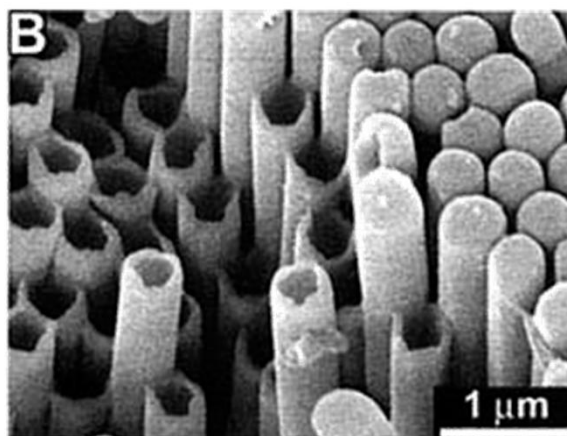
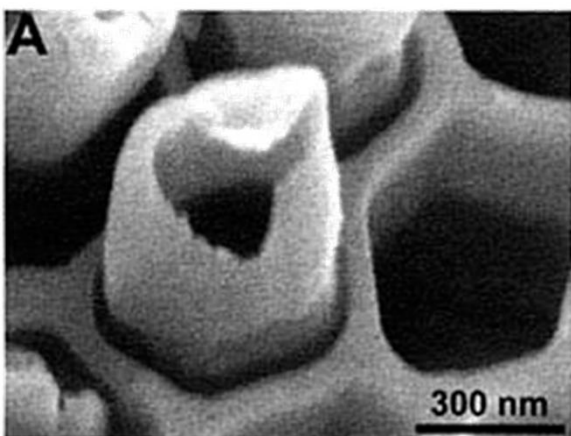
## Кріогенний метод

**Суть методу:** Обмеження росту наноструктур «стінками» нанореактора, яким можуть бути тверді речовини, здатні до інтеркаляції (графіт, сульфід молібдену, шаруваті силікати, цеоліти), а також органічні речовини (полімери, міцели ПАР, плівки Ленгмюра - Блоджетт).

**Переваги:** Отримання монодисперсних порошоків, анізотропні і модифіковані наночастки та наноматеріали, стабілізовані наночастинками, простота методик, легкість регулювання і доступність реагентів і обладнання.

**Застосування:** Для отримання оптичних і магнітних багатошарових покриттів, отримання квантових точок, нанопористого матеріалу.



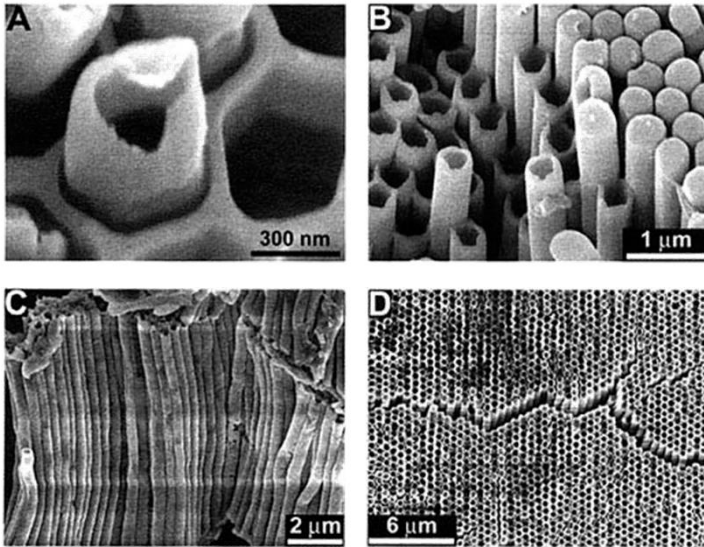


*Ordered polymer nanotubes fabricated using porous templates. [Copyright Science.]*



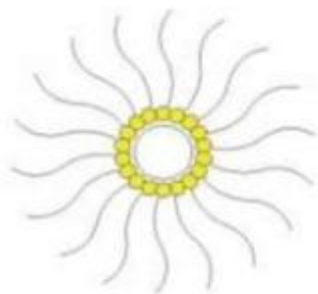


## Нанореактори

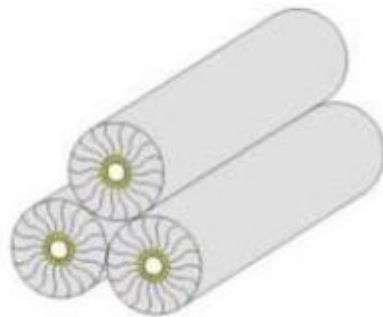


Ordered polymer nanotubes fabricated using porous templates. [Copyright Science.]

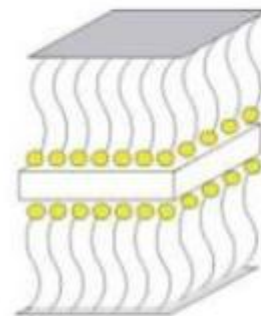
**Нанореактор** (англ. *nano-reactor*) — реактор для проходження хімічних реакцій в обмеженому об'ємі, розмір якого не перевищує 100 нм хоча б по одному вимірі і фізично обмежений розмірами впорядкованої структури.



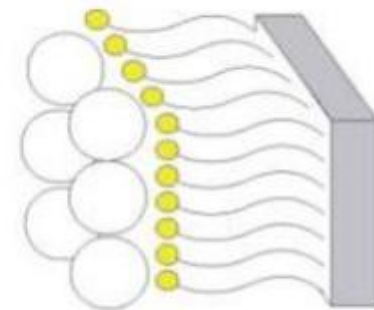
Міцели



Рідкі кристали



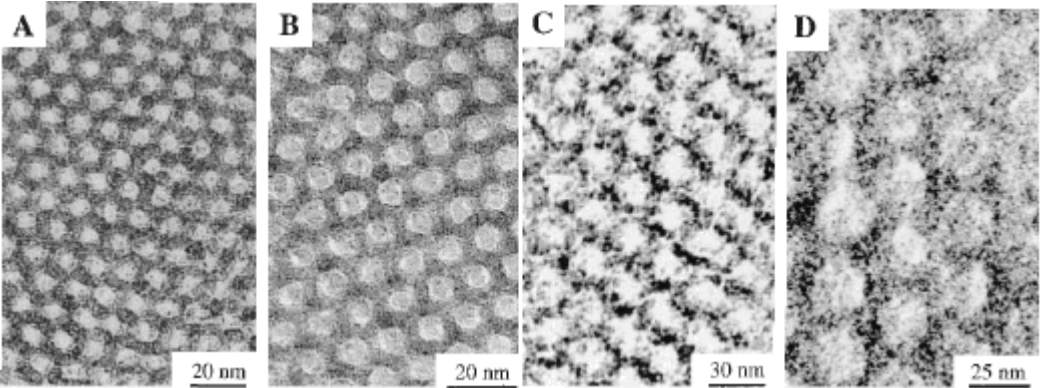
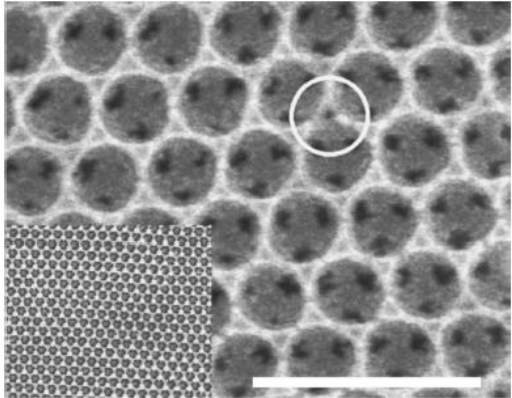
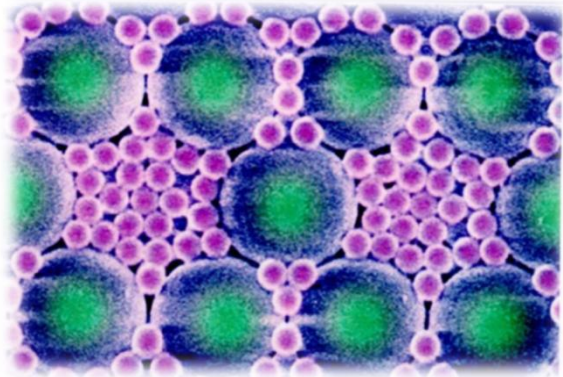
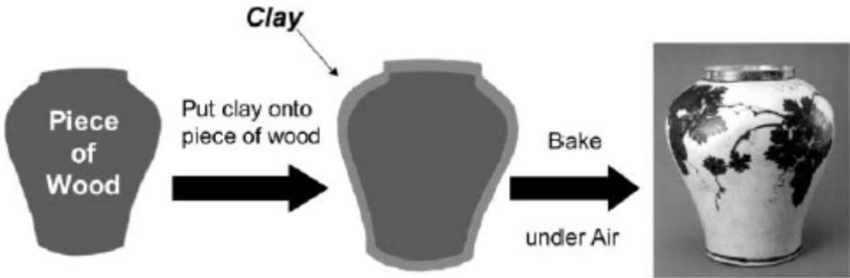
Шари, що  
самозбираються



Плівки  
Ленгмюра-Блоджет

# Темплатний синтез

Темплат (матриця, шаблон) - частка або структура, яка відіграє організуючу роль при синтезі і формуванні супрамолекулярних комплексів або наноструктур.



Молекулярні сита

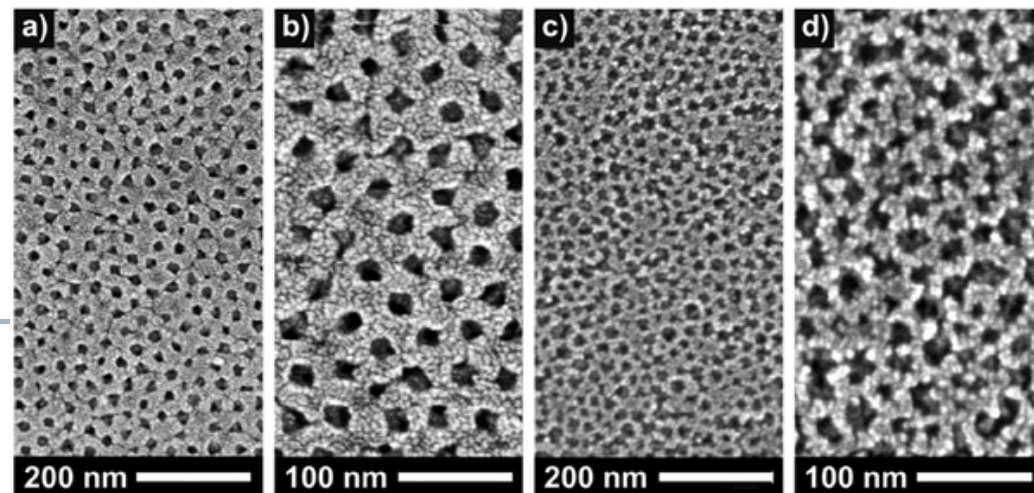


**Суть методу:** За допомогою наночастинок організується впорядкована структура (шаблон), вільний простір між елементами якої заповнюється необхідним матеріалом. Потім шаблон видаляється і залишається структура - нанокompозит.

**Переваги:** Можливість отримання композиту із заданою наноструктурою.

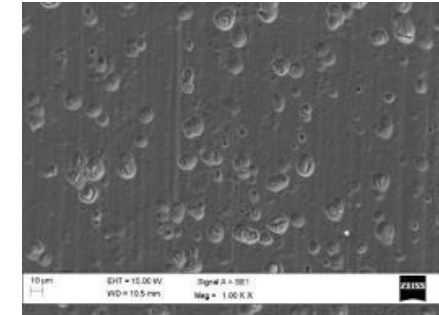
**Недоліки:** Труднощі підбору шаблону і його організації в необхідну впорядковану структуру.

**Застосування:** Застосовується для формування однорідної мікропористої кераміки на основі  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  із застосуванням в якості темплатів монодисперсних масляних крапель у воді і золів відповідних сполук. Для отримання фотонних кристалів, нанодротиків, наностекол, нановуглецевих нанотрубок



$\text{TiO}_2$  отриманий темплатним методом

**Осадження** з колоїдних розчинів - метод одержання наночастинок і нанопорошків, що полягає в перериванні хімічної реакції між компонентами розчину, найчастіше, стрибкоподібним збільшенням рН розчину в певний момент часу, після чого система переходить з рідкого колоїдного стану в дисперсний твердий стан



Система переводиться в твердий дисперсний стан видаленням рідкої фази **фільтруванням**, **центрифугуванням**, **електорофорезом** або **сушкою**.

**Розмір наноструктур:** Металеві кластери від 300 атомів, методами зворотного осадження - 3-5 нм.

**Переваги:** Висока селективність методу, отримання стабільних нанокластерів і нанокристалічних частинок з дуже вузьким розподілом за розміром, а також частинки типу ядро-оболонка (наприклад, CdSe / ZnS, HgS / CdS, TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>).

Основна проблема осадження з колоїдних розчинів пов'язана з необхідністю уникнути укрупнення отриманих наночастинок. Стабілізація колоїдних частинок і кластерів досягається за допомогою молекул лігандів, в якості яких використовують різні полімери та поверхнево-активні речовини.

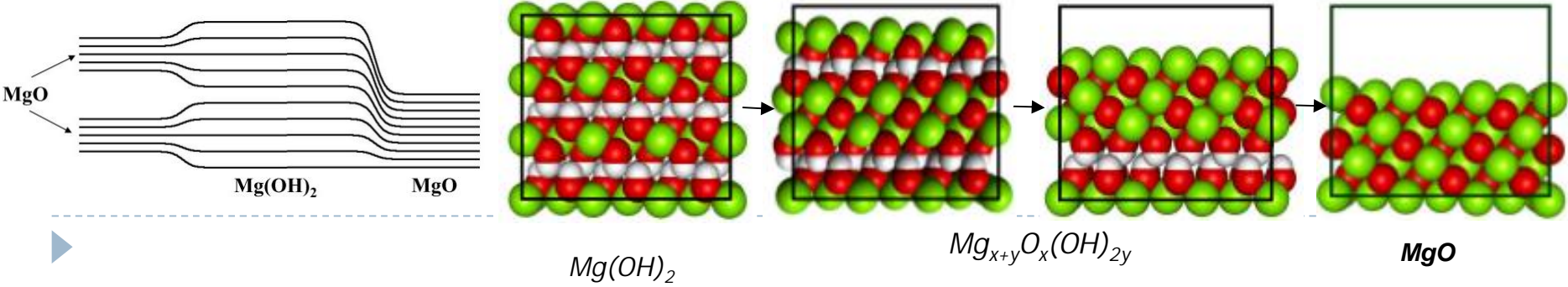
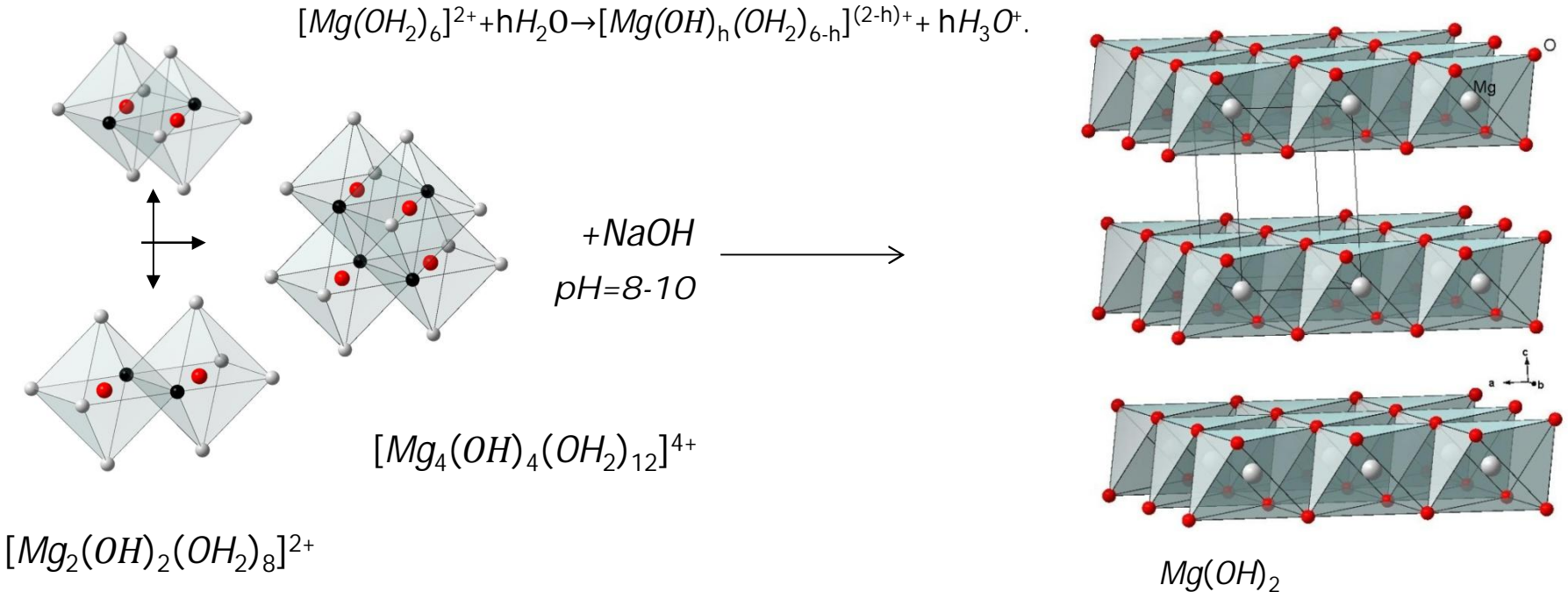
**Недоліки:** Агрегація частинок, використання небезпечних реагентів, забрудненість осаду побічними речовинами.

**Застосування:** Виробництво каталізаторів, ультрадисперсного SiC, нанесення покриттів у мікроелектронній техніці, отримання частинок з покриттями, синтез кераміки ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з розміром зерен 60 нм.



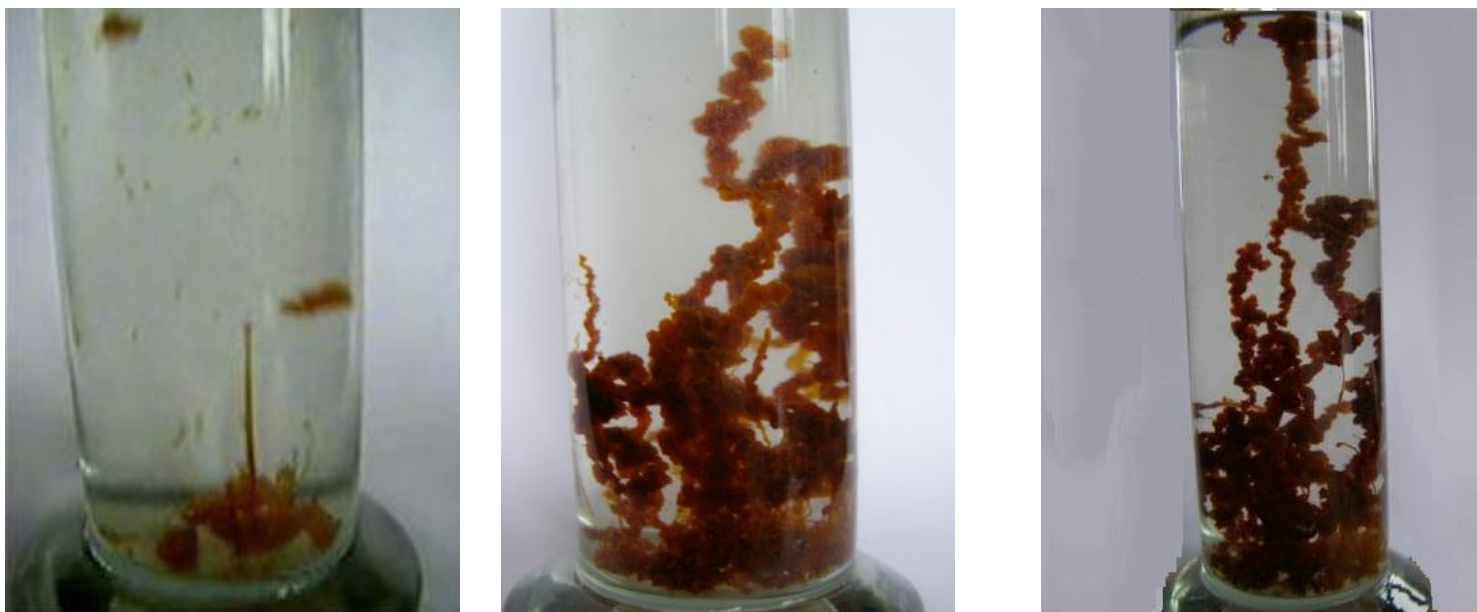
Осадження

Отримання нанодисперсних  $Mg(OH)_2$  та  $MgO$



## Осадження

---



У циліндр (колбу, банку) налейте рідке скло, розбавлене водою в 2-3 рази. Помістіть в рідину кілька шматочків (зрощених кристалів) хлориду заліза завбільшки з горошину. Якщо кристали будуть покриті вологою ( $\text{FeCl}_3$  дуже гігроскопічний) видаліть її за допомогою фільтрувального паперу.

Майже відразу ж почнеться зростання бурих зиваються водоростей. На початку досліду "стебла" ростуть на очах, причому їх ріст відбувається не тільки вгору, але і на всі боки. Потім цей процес йде повільніше, але за 15-30 хвилин можуть вирости водорості довжиною понад 20 см.

---



## Осадження з розплаву

---

**Суть методу:** Частинки отримують з колоїдних розчинів шляхом переривання реакції в певний момент синтезу, однак рідким середовищем служать розплави солей або металів. Синтез проводять при високих температурах. Для виділення частинок метал або сіль розчиняють.

**Переваги:** Проста технологія отримання нанокompatитів, нескладне обладнання.

**Недоліки:** Агрегація частинок, використання небезпечних реагентів, забрудненість осаду побічними речовинами, забруднення порошків компонентами розплаву і матеріалу тигля, протікання побічних реакцій, втрата властивостей наночастинок при взаємодії з розплавом або травильним розчином.



## Фізичне осадження з газової фази

**Суть методу:** ізольовані наночастинки отримують випаровуванням металу або напівпровідника при контрольованій температурі в атмосфері інертного газу низького тиску з подальшою конденсацією пари поблизу або на холодній поверхні.

**Розмір наноструктур:** Сферичні та ограновані металеві, оксидні, карбідні, нітрідні частинки розміром від 2 до кілька сотень нанометрів.

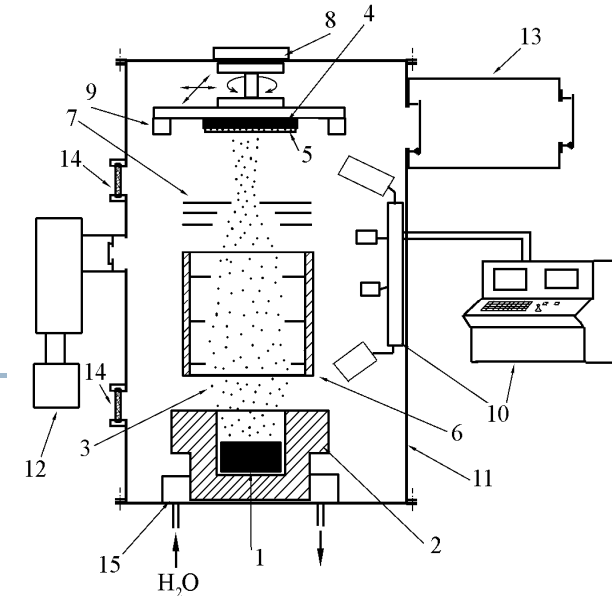
**Переваги:** Простий і продуктивний спосіб отримання нанокристалічних порошків, які мало агломеруються і зберігають низьку температуру спікання. Метод застосовується для нанесення наноструктурних плівок різного функціонального призначення.

**Недоліки:** Широкий логарифмічно-нормальний розподіл часток за розмірами.

**Застосування:** Застосовується для отримання ультрадисперсних порошків  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  має продуктивність близько 20 г / год



Physical Vapour Deposition






### Переваги PVD-методів:

- можливість отримання дуже рівномірних поверхневих шарів товщиною від 1 нм до 200 мкм з дуже хорошою відтворюваністю властивостей;
- розмір поверхні, що покривається, може бути обмеженим, а може у ряді випадків (магнетронне напилення) складати смуги практично необмеженої довжини;
- можливість селективного нанесення на вибрані ділянки; майже необмежений вибір матеріалів підкладки (теоретично матеріал підкладки може бути будь-яким);
- достатня гнучкість до вимог по температурі підкладки; широкий вибір матеріалів для поверхневих шарів (метали, сплави, хімічні сполуки);
- можливість отримання багатошарових покриттів з шарами різної товщини і з різних матеріалів;
- можливість зміни складу, структури і властивостей шарів шляхом варіювання технологічними параметрами нанесення;
- можливість виконання вимог до високої чистоти матеріалу покриття;
- мінімальне забруднення навколишнього середовища.

### Недоліки PVD-методів:

- складність і велика вартість технологічного і контрольного устаткування,
  - необхідність високої кваліфікації обслуговуючого персоналу,
  - порівняно низька продуктивність,
  - складність розробки технологічного режиму для конкретного випадку отримання покриття
  - необхідність спеціальної підготовки поверхонь, що покриваються.
- 
- 

## Плазмохімічний синтез

**Суть методу:** У низькотемпературній (до 10000 К) плазмі між вихідними речовинами можуть протікати хімічні процеси. На наступному етапі, після остигання продуктів реакції, відбувається виділення наночастинок з потоку.

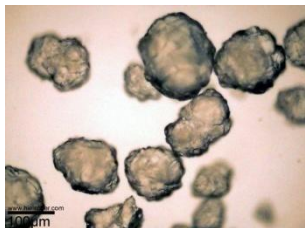
**Розмір наноструктур:** Частки металів, нітридів, боридів, карбідів, оксидів плазмохімічних порошків мають розмір від 10 до 100-200 і більше нм.

**Переваги:** плазмохімічного синтез відрізняється досить високою продуктивністю.

**Недоліки:** Широке розподіл часток за розмірами, низька селективність процесу, високий вміст домішок в порошку.

**Застосування:** Застосовується для отримання тугоплавких сполук, фулеренів, нанотрубок, карбідів металів, бору і кремнію.





## Механічне диспергування

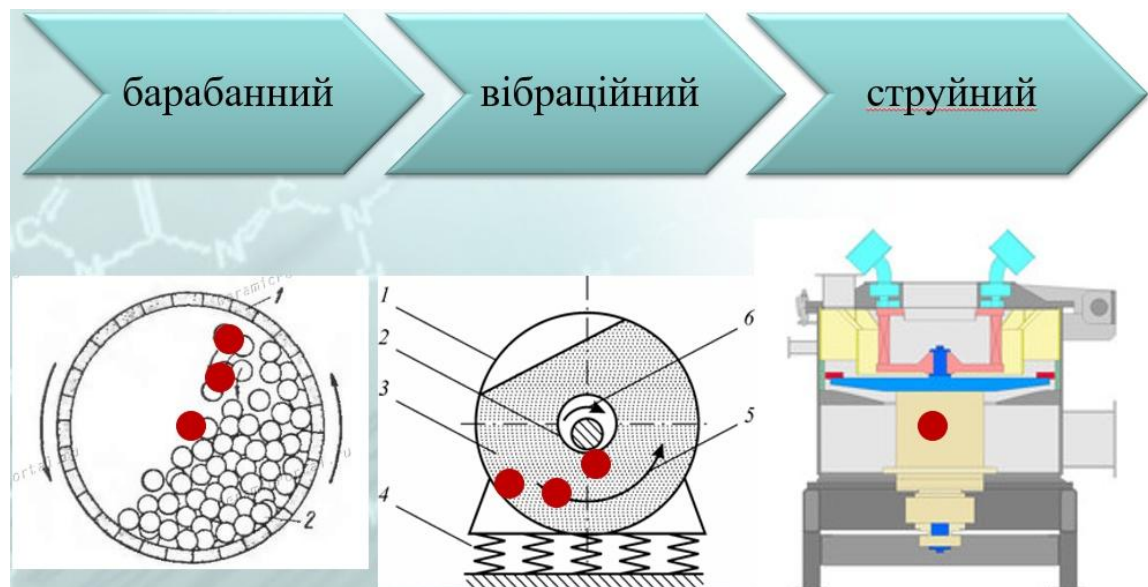
**Суть методу:** Руйнування частинок матеріалу в млинах (кульових, вібраційних, бісерних, колоїдних, планетарних, диференціальних, відцентрових).

Процесу подрібнення перешкоджає агломерація (злипання) частинок.

**Розмір наноструктур:** Розмір агломератів, які складаються з кристалітів розміром не менше 10-20 нм, перевершує рівень 100 нм.

**Переваги:** Механічне розтирання є найбільш продуктивним способом отримання великих кількостей нанокристалічних порошків різних матеріалів: металів, сплавів, кераміки та ін

**Недоліки:** Неможливість отримання дрібнодисперсних порошків, забруднення матеріалом футеровки, окислення, високі витрати енергії, низький ККД.



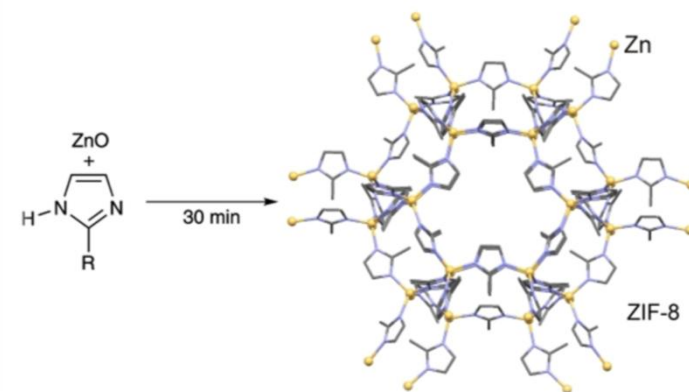
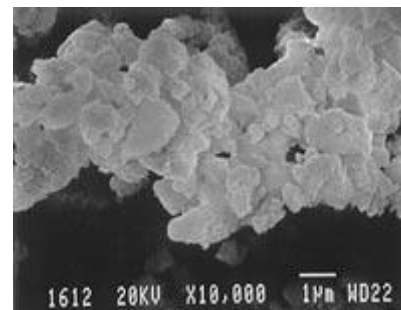
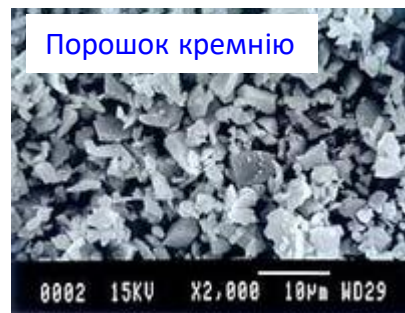
## Механохімічний синтез

**Суть методу:** ініціювання хімічних реакцій на поверхні твердого тіла, що піддається подрібненню, внаслідок якого підвищується дефектність поверхневих шарів.

**Розмір наноструктур:** Можливий синтез карбідів, нітридів, боридів і інших сполук з різним ступенем дефектності і розміром від 10 нм. Агрегати з частинок досягають розмірів декількох мікрометрів.

**Переваги:** Відносно висока продуктивність, можливість отримання нанокомпозитів, найбільша екологічна чистота.

**Недоліки:** Забруднення порошку матеріалом футеровки, обмеженість мінімального розміру частинок, їх широкий розподіл за розмірами.



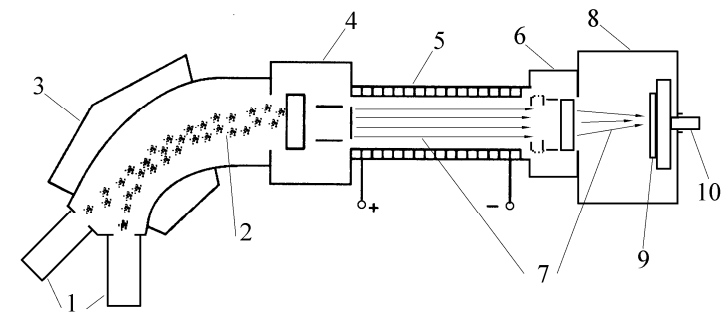
## Іонна імплантація

**Суть методу:** Насичення поверхневого шару виробу високоенергетичними іонами металів, що забезпечує їх проникнення на певну глибину. Потім проводять спеціальний відпал.

**Переваги:** Технологічний спосіб впровадження домішок металів у діелектрики. На відміну від іонного обміну, золь-гель технології метод дозволяє насичувати поверхневий шар іонами будь-яких металів. Строгий контроль концентрації, просторового розташування як по поверхні, так і по глибині.

**Недоліки:** Процес досить складний залежить від великої кількості факторів, дороге устаткування.

**Застосування:** Скло з імпантованими в поверхню металевими наночастинками необхідні для створення нелінійних оптичних середовищ, комбінованих оптоелектронних пристроїв і магнітних запам'ятовуючих елементів.



## Високотемпературний автосинтез

---

**Суть методу:** за рахунок високоекзотермічної реакції між порошками вихідних компонентів, спресованими у заготовку, в системі через нерівноважності і ефект «пам'яті форми» продукти реакції мають нанорозміри.

Метод аналогічний поширенню хвилі горіння тільки в твердому тілі.


**Переваги:** Синтез матеріалів в одну стадію, яка не вимагає високих енергетичних витрат.

**Недоліки:** Велика кількість агрегованих частинок, невисокий вихід цільового продукту, необхідність тонкого подрібнення вихідних порошків.

**Застосування:** Метод дозволяє синтезувати порошки тугоплавких сполук, абразивні пасти, кераміку, деталі та вироби заданої форми, вогнетривкі та високотверді матеріали.

---

---



## Вибухове випаровування

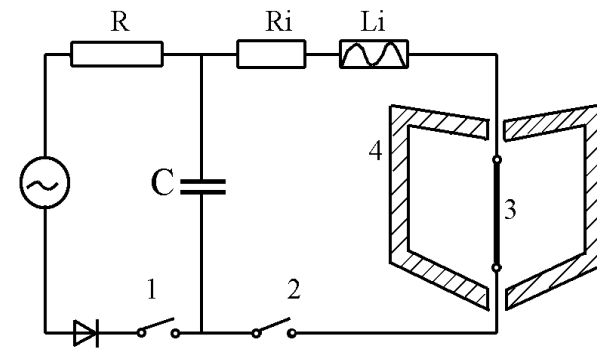
**Суть методу:** Пропускання через тонкий дріт (діаметр до 1 мм) потужного імпульсу струму ( $10^6$  А/мм<sup>2</sup>) призводить до миттєвого розігрівання провідника і до вибухового випаровування його матеріалу у вигляді наночастинок.

**Розмір наноструктур:** ультрадисперсних часток мають високий запас внутрішньої енергії і розмір від 20 нм до 100 мкм.

**Переваги:** Проста техніка, продуктивність 50-200 г / год, енерговитрати до 50 кВт год / кг.

**Недоліки:** Використання тільки струмопровідних матеріалів, порошки мають широкий розподіл за розмірами частинок.

**Застосування:** синтезу нанопорошків для кераміки на основі  $Al_2O_3$  з алюмінієвих дротів.



## Іонне розпилення

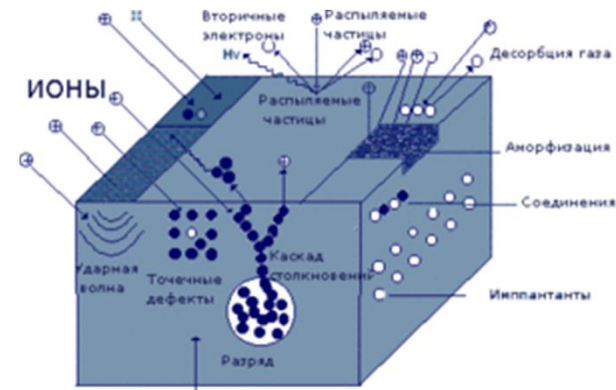
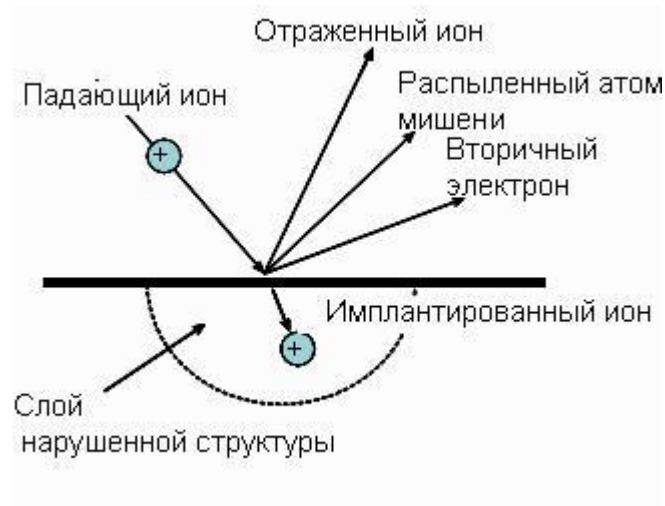
**Суть методу:** для випаровування металевої мішені використовується потоки іонів високої енергії. Попередньо іони прискорюються і селектіруються. Бомбардування здійснюється у вакуумі. Осадження проводиться на підкладку.

**Розмір наноструктур:** Металеві кластери атомів 2-100 нм.

**Переваги:** Металеві наночастинки малого розміру і вузького розподілу за розмірами.

**Недоліки:** Складне обладнання.

**Застосування:** Застосовується для отримання функціональних покриттів на різні матеріали.





## Катодне розпилення

**Суть методу:** руйнування катода в газовому розряді бомбардуванням позитивними іонами призводить до утворення потоку часток матеріалу катода до анода (відстань між електродами 2-4 см, тиск інертного газу - 0,1-10 Па).

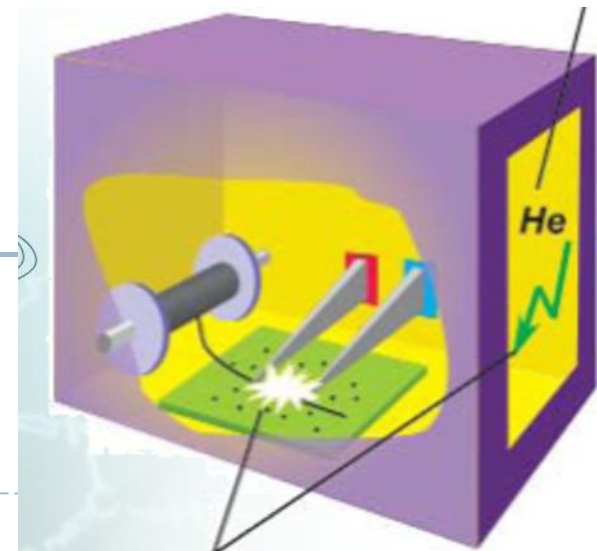
На аноді розміщують підкладку для осадження атомів металу.

**Розмір наноструктур:** металеві частки з розміром частинок більше 20 нм і фрактальні агрегати з цих частинок.

**Переваги:** коефіцієнт конденсації близький до одиниці, тобто всі атоми потрапляють на мішень. висока гнучкість, легкість управління і можливість без нагріву отримувати наночастки тугоплавких металів.

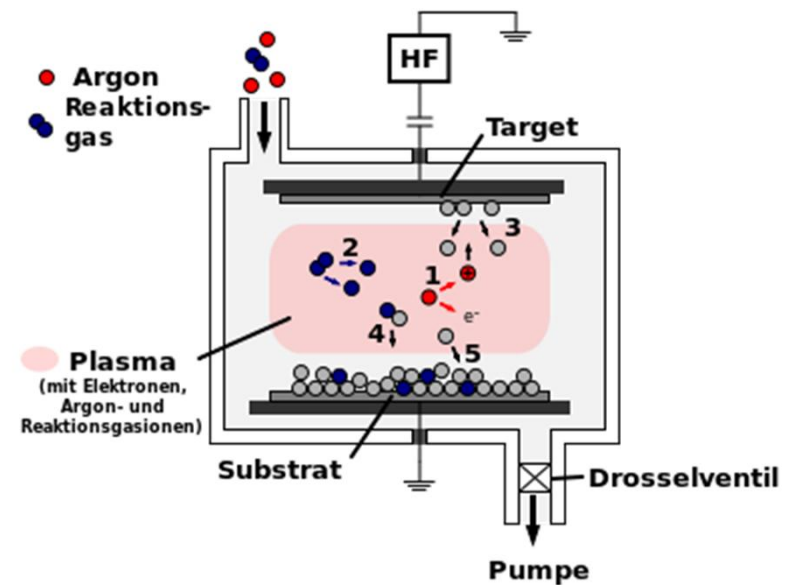
**Недоліки:** складне обладнання та низька продуктивність.

**Застосування:** установки магнетронного типу широко використовуються для нанесення на скло різних функціональних нанорозмірних покриттів: тепло-і сонцезахисних, зміцнюючих, провідних, фотокаталітичних, електрохромних.



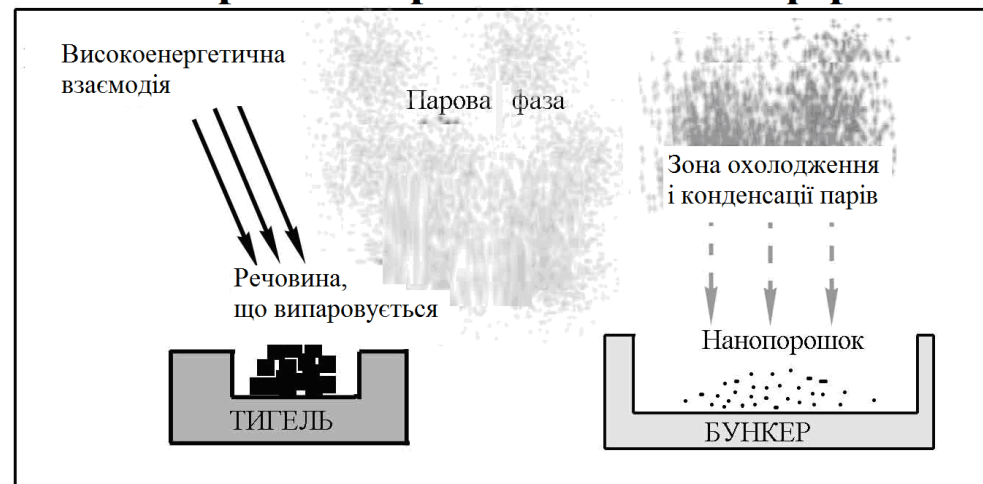
## Магнетронне розпилення

Метод магнетронного розпилення базується на утворенні над поверхнею катода кільцеподібної плазми в результаті зіткнення електронів з молекулами газу (найчастіше аргон). Позитивні іони, що утворюються в розряді, прискорюються в напрямку катода, бомбардують його поверхню, вибиваючи з неї частинки матеріалу. Іон аргону розганяється в електричному полі і вибиває атом матеріалу, який осаджується на поверхні підкладки, утворюючи на ній плівку.



## Термічне випаровування

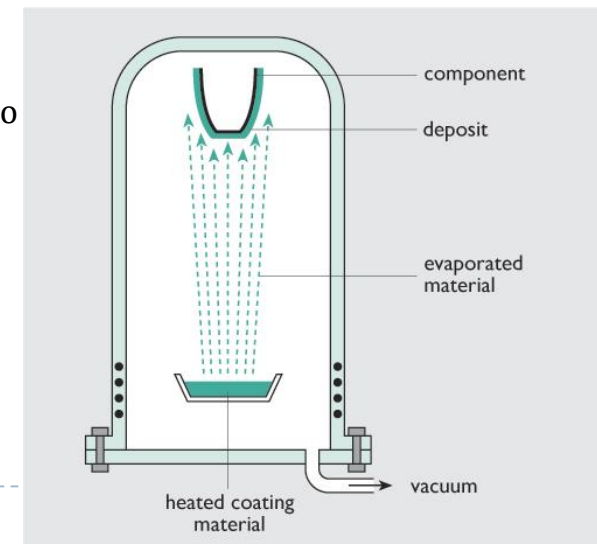
**нагрів:**  
високочастотний  
індукційний,  
електронно-  
променевий,  
електродуговий,  
плазмовий,  
лазерний



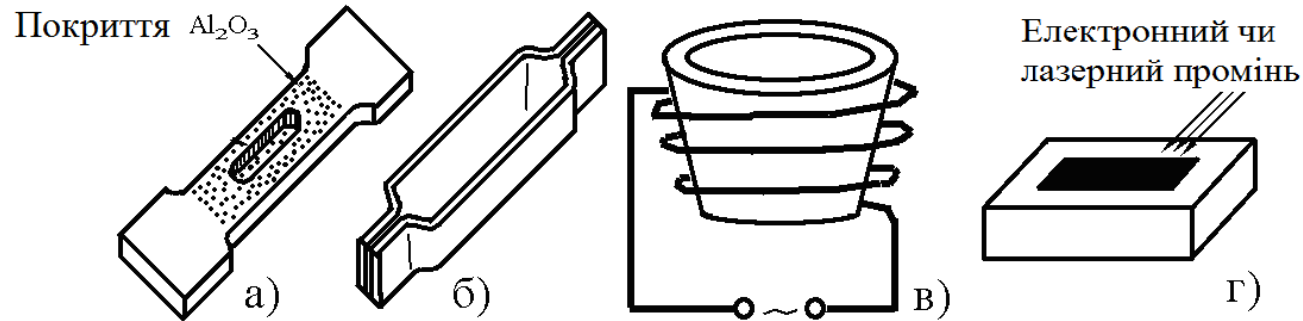
**Залежно від джерела нагріву поширені варіанти методу:**

- електротермічний нагрів (пряме пропускання електричного струму або нагрівання в тиглі),
- нагрівання в індукторі,
- випаровування за рахунок розряду електродуги,
- нагрівання електронним або лазерним променем.

*Більшість методів розрахована на випаровування металів*



## Термічне випаровування



**Варіанти тиглів** для термічного випаровування:

- а) випарник з металевого листа із захисним покриттям,
- б) металевий випарник у вигляді човника,
- в) керамічний тигель із зовнішнім нагрівальним елементом,
- г) випаровування лазерним або електронним променем

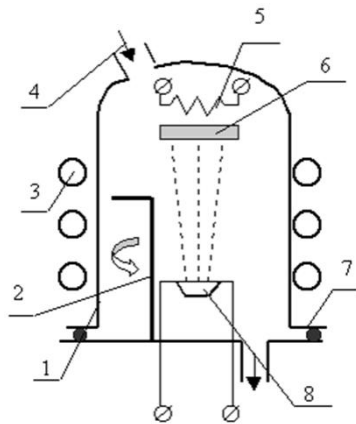
Важливою **умовою вибору матеріалу** для тигля є відсутність хімічної взаємодії між ним і речовиною, що випаровується при високих температурах.



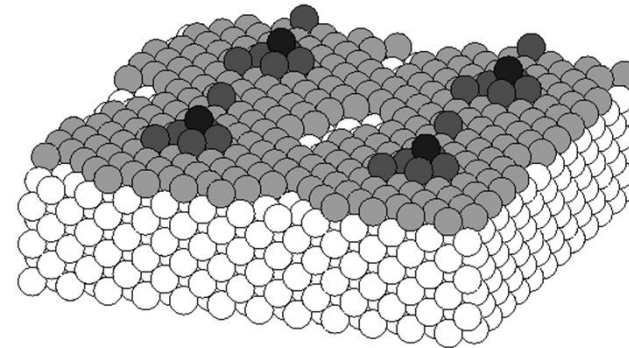
## Термічне випаровування

### Вакуумний універсальний пост ВУП-5М

**Вакуумний універсальний пост** ВУП-5М призначений для отримання плівок з різних матеріалів з високою продуктивністю методом магнетронного розпилення, а також для підготовки об'єктів, досліджуваних за допомогою електронного мікроскопа або інших аналітичних приладів



$$\lg P_S = A - \frac{B}{T}$$



**Переваги:** відносна простота устаткування і контролю процесу,

**Недоліки:** низька адгезія покриття унаслідок малої енергії осідаючих на підкладку атомів чи молекул і висока чутливість до наявності на поверхні підкладки сторонніх плівок і забруднень. Вплив цих недоліків можна понизити за рахунок використання спеціальних методів підготовки поверхні (ультразвукове очищення поверхні, хімічне очищення, іонне травлення).

$$\lg P_S = A - \frac{B}{T}$$

## Термічне випаровування

Температури плавлення і випаровування деяких елементів

Елемент	$t_{пл}^{\circ}C$	$t_{вип}^{\circ}C$	Коефіцієнти		Рекомендуемые материалы испарителя	
			A	B	Проволоки, ленты	Тигля
Ag	961	1047	(11,40)	(14850)	Мо, Та	Мо, С
			10,78	14090		
Al	660	1150	11,11	15630	W	С, BN, TiB <sub>2</sub> —BN
Au	1063	1465	10,77	18250	W, Мо	Мо, С
Cr	1800	1205	(12,00)	(17560)	W, Та	—
Cu	1083	1273	10,84	16580	W, Мо, Та	Мо, С, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mo**	2622	2533	(10,92)	(30310)	—	—
Ni	1455	1510	(12,40)	(21840)	W	Окислы
			11,67	20600		
Pd	1555	1566	10,58	19230	W	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pt	1774	2090	11,75	27500	W	ThO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>
Ta**	2996	3070	12,12	40210	—	—
Ti	1725	1546	(10,37)	(18640)	W, Та	С, ThO <sub>2</sub>
			11,10	20110		
W**	3382	3309	(11,36)	(40260)		

Оптимальною інтенсивністю випаровування прийнято вважати інтенсивність, при якій парціальний тиск пари складає 1,3 Па. Відповідна температура випаровування називається умовною. Для алюмінію вона дорівнює 1150°С, для хрому - 1205° С, для міді - 1273 ° С, для золота - 1465° С

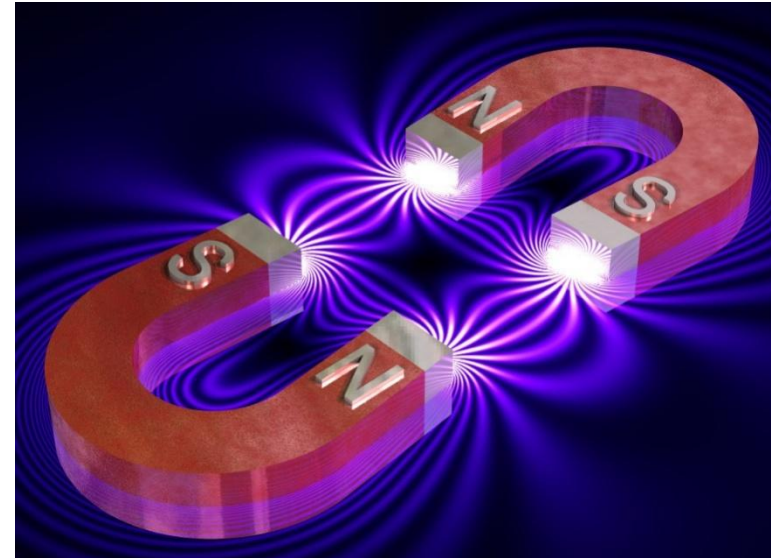


---

## Лекція 3

### Магнітне поле

1. Магнітне поле
2. Дослід Ампера
3. Напрямок магнітного поля
4. Вектор магнітної індукції
5. Лінії магнітної індукції
6. Потік вектора магнітної індукції
7. Сила Ампера
8. Сила Лоренца
9. Робота при переміщенні провідника із струмом в магнітному полі
10. Явище електромагнітної індукції. Досліди Фарадея
11. Закон електромагнітної індукції Фарадея
12. Індуктивність контуру
13. Самоіндукція
14. Енергія магнітного поля



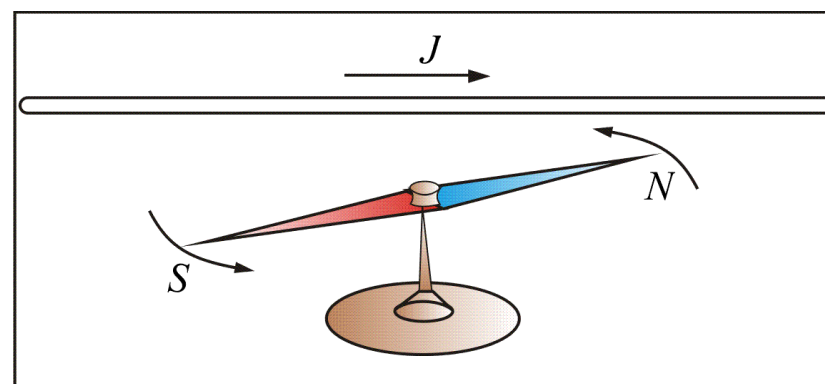
## Магнітне поле

Подібно тому, як в просторі навколо електричних зарядів, виникає **електростатичне поле**, в просторі, що оточує струми і постійні магніти, виникає **магнітне поле**.

**Магнітне поле** - фізичне поле, яке діє на рухомі електричні заряди і на тіла, що володіють магнітним моментом, незалежно від стану їх руху, складова електромагнітного поля, за допомогою якої здійснюється взаємодія між рухомими електрично зарядженими частинками.

### *Основні властивості*

- 1) магнітне поле діє тільки на рухомі заряди
- 2) магнітне поле діє на провідники зі струмом
- 3) магнітне поле діє на постійні магніти



*Матеріальним носієм магнітного поля є електричний струм*

### *Основні властивості*

- 1) магнітне поле виникає навколо рухомих зарядів
- 2) магнітне поле виникає навколо провідників зі струмом
- 3) магнітне поле виникає навколо постійних магнітів



## Дослід Ампера

При приміщенні магнітної стрілки в біля провідника зі струмом, стрілка відхиляється; після виключення струму стрілка повертається у вихідне положення.

### Висновок

*навколо прямолінійного провідника зі струмом існує магнітне поле.*

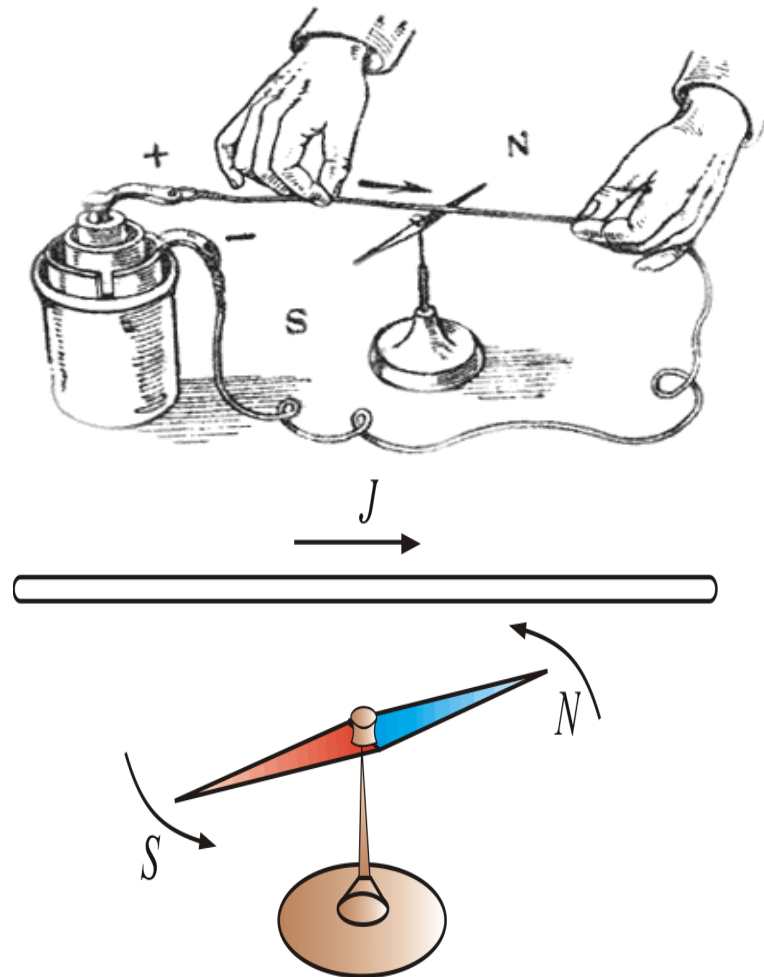
### Були встановлено

- 1) магнітне поле діє на рухомі заряди;
- 2) рухомі заряди створюють магнітне поле.

*Магнітне поле не діє на нерухомі заряди.*

Характер дії магнітного поля на струм залежить від

- (1) форми провідника, по якому тече струм;
- (2) розташування провідника
- (3) напрямку струму.



## Магнітна індукція

Візьмемо контур з струмом  $I$  і помістимо його в магнітне поле.

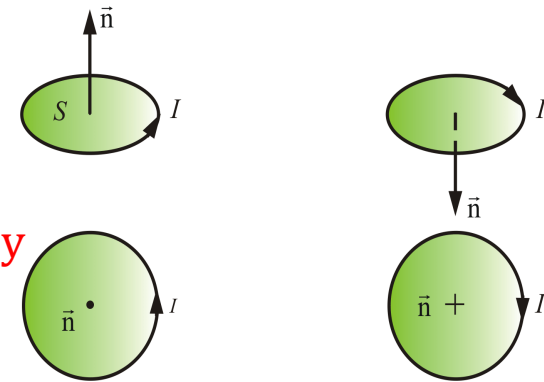
**Основна властивість магнітного поля** - здатність діяти на рухомі електричні заряди з певною силою, тому у магнітному полі контур зі струмом буде орієнтуватися певним чином.

**Обертний момент** прямо пропорційний величині струму  $I$ , площі контура  $S$  і синусу кута між напрямом магнітного поля і нормалі

$$M \sim IS \sin(\vec{n}, \vec{B}),$$

$$IS = P_m$$

**магнітний момент контуру**



Для даної точки магнітного поля відношення магнітного обертового моменту до магнітного моменту контуру буде однаковим, і називається **магнітною індукцією**:

$$B = \frac{M}{P_m \sin(\vec{n}, \vec{B})}$$

або

$$\vec{B} = \frac{\vec{M}_{\max}}{\vec{P}_m}$$

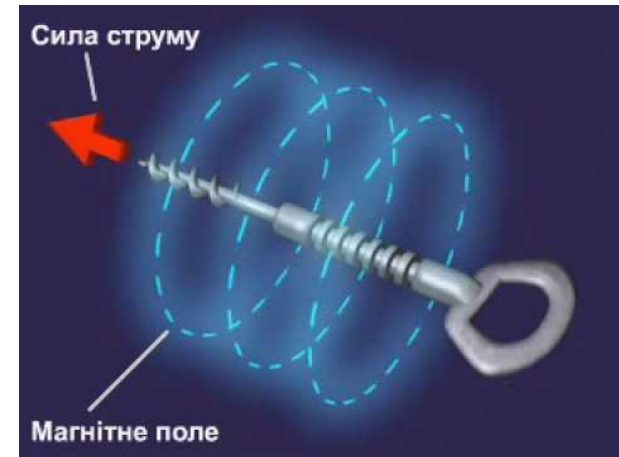
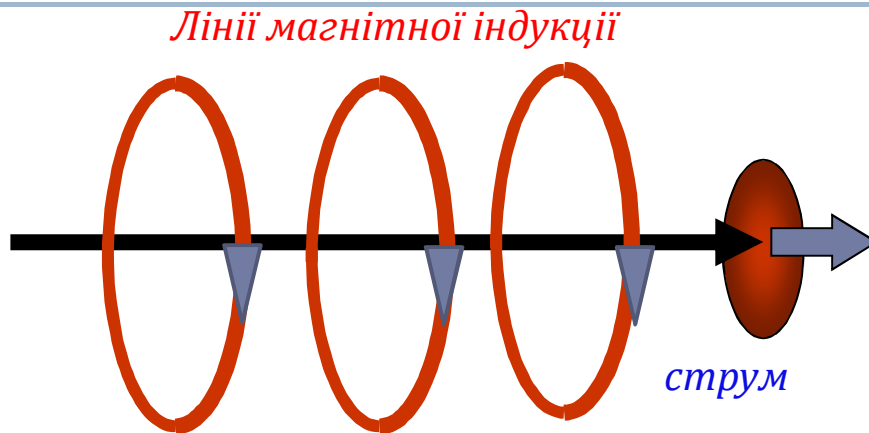
**Магнітна індукція ( $B$ )** характеризує силову дію магнітного поля на струм (аналогічно,  $E$  характеризує силову дію електричного поля на заряд).

$B$  - **силова характеристика магнітного поля**, її можна зобразити за допомогою магнітних силових ліній.

Оскільки  $M$  - момент сили і  $i$  - магнітний момент є характеристиками обертального руху, то можна припустити, що магнітне поле - вихрове.



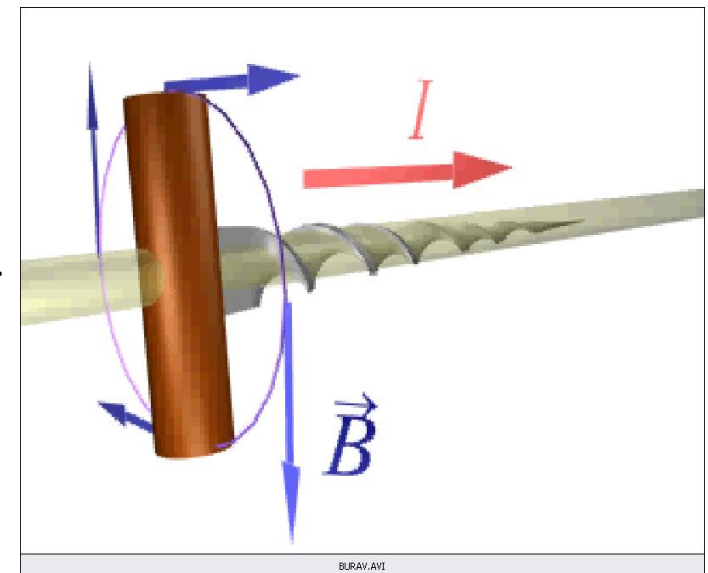
## Напрямок магнітного поля



### *Напрямок магнітного поля*

Правило гвинта (свердлика) — правило для визначення напрямку вектора магнітної індукції залежно від напрямку електричного струму, який збуджує магнітне поле.

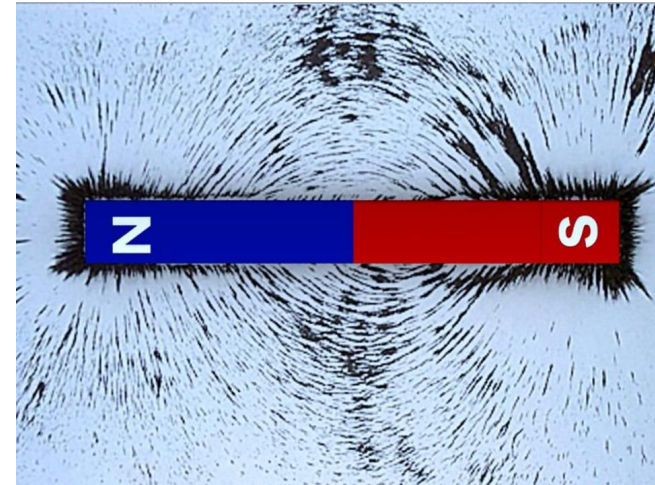
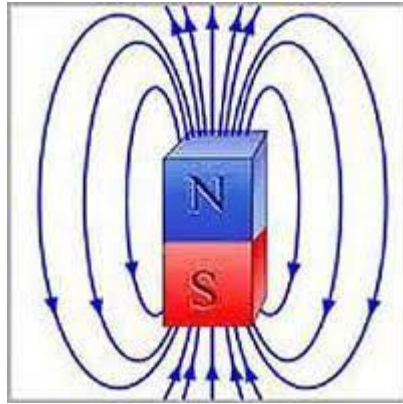
*Правило гвинта* формулюється так: якщо напрям струму збігається з напрямом руху гвинта (з правою різьбою), то напрям ліній магнітної індукції збігається з напрямом його обертального руху.



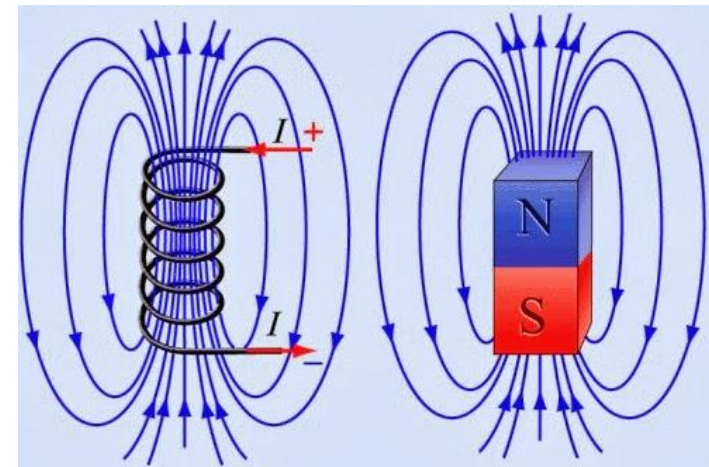
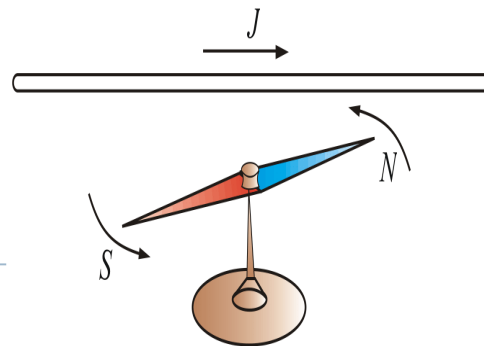
## Напрямок магнітного поля

### Лінії магнітної індукції

За напрям магнітного поля прийнято напрям, який співпадає з напрямом сили, діючої на північний полюс (N) магнітної стрілки, поміщений в дану точку поля.



### Напрямок магнітної стрілки



## Вектор магнітної індукції

Силова характеристика електростатичного поля – напруженість сила, що діє на пробний заряд

Силова характеристика магнітного поля – магнітна індукція

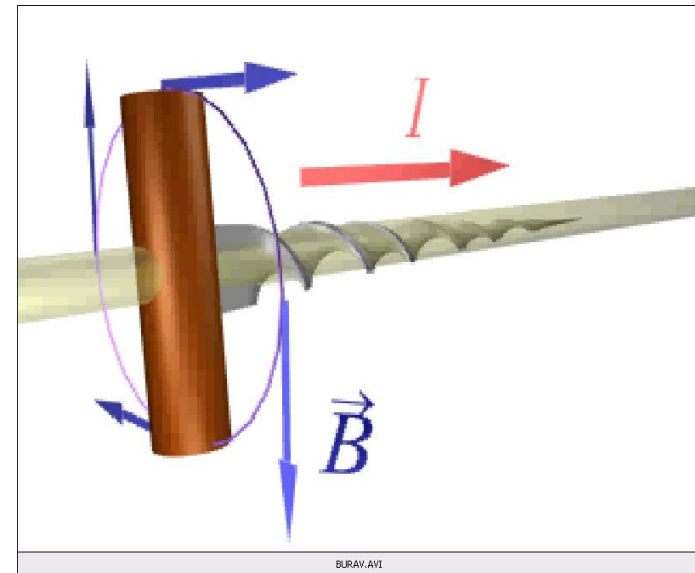
Магнітна індукція визначається силою, що діє на провідник зі струмом в магнітному полі .

$\vec{B}$

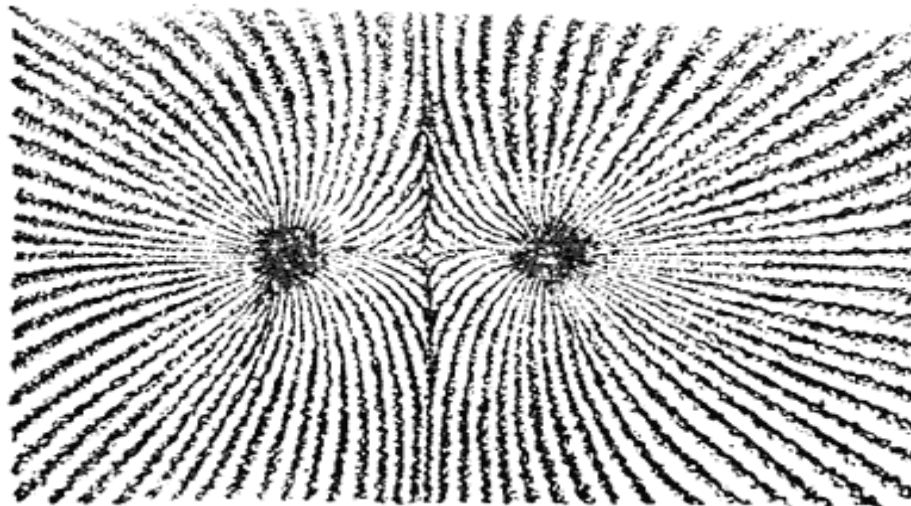
Графічно магнітне поле, так само як електричне, зображають за допомогою **ліній магнітної індукції** – ліній, дотичні до яких в кожній точці співпадають з напрямом вектора  $\vec{B}$

**Лінії магнітної індукції замкнуті** і охоплюють провідники із струмом,

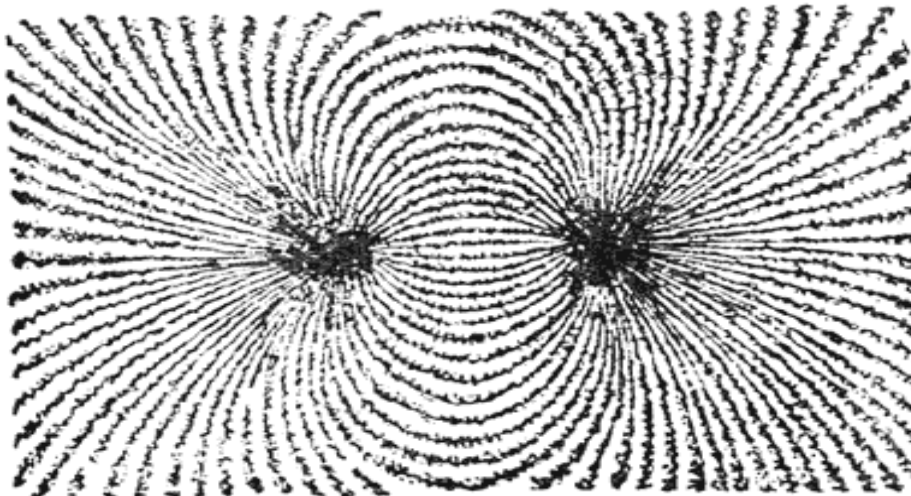
**Лінії напруженості електростатичного поля розімкнуті** (вони починаються на позитивних і закінчуються на негативних зарядах).



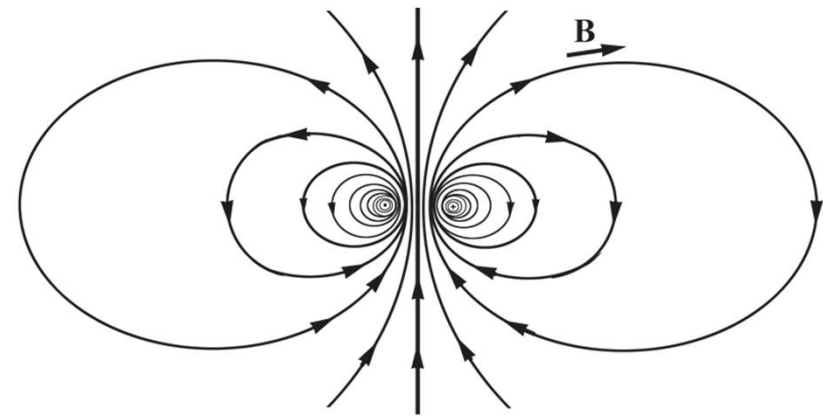
## Лінії магнітної індукції



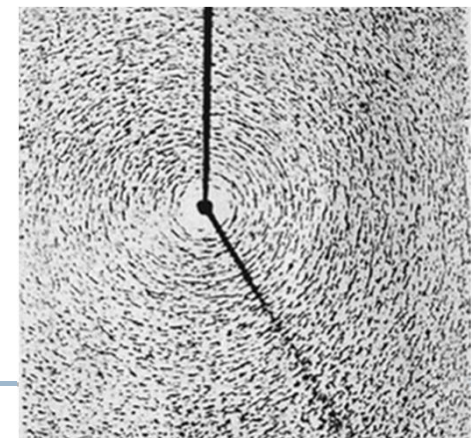
*Два однойменні полюси*



► *Два різнойменні полюси*

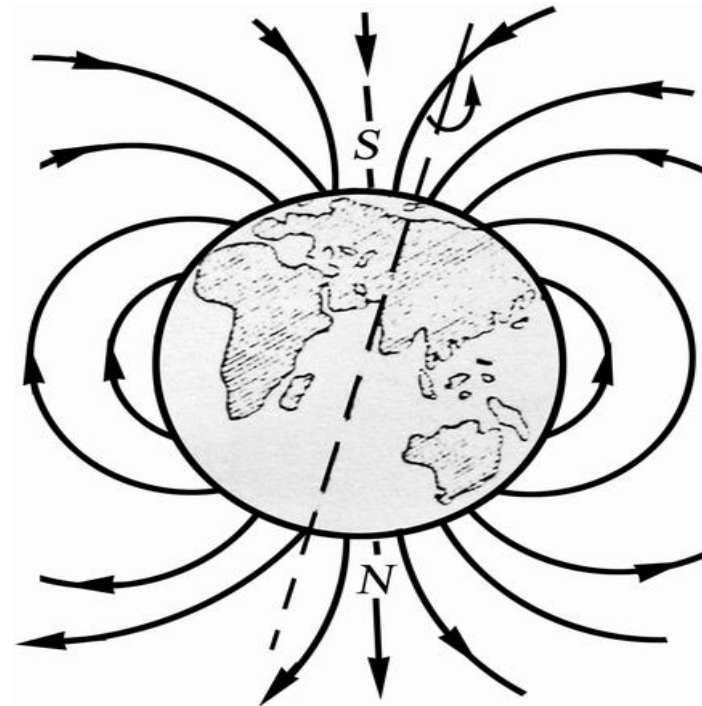
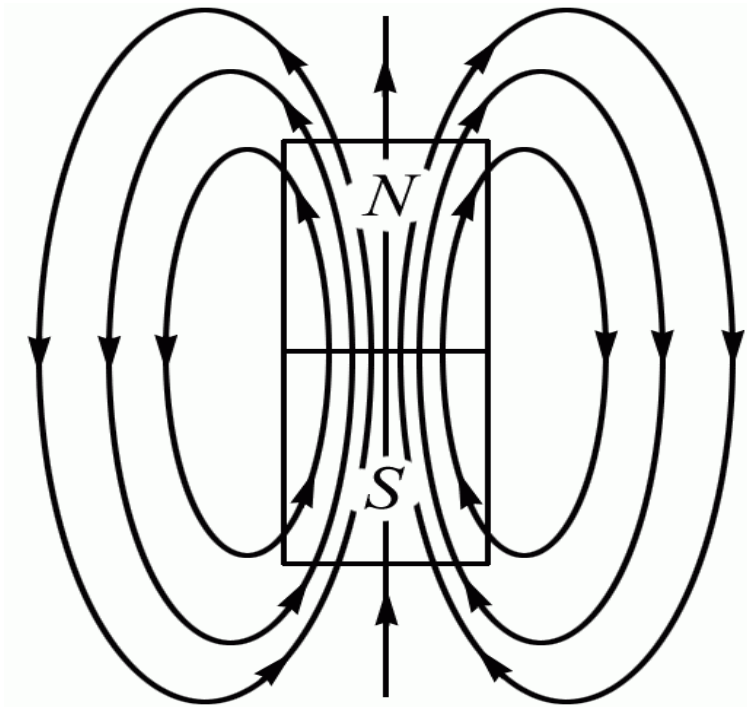


Домовилися, за напрям вектора  
вважати напрям північного  
полюсу магнітної стрілки  $\vec{B}$



## Вектор магнітної індукції

Силі лінії (лінії магнітної індукції) виходять з північного полюса, а входять в південний полюс магніту.



У 1820 р французькі фізики **Жан Батист Біо і Фелікс Савар**, провели дослідження магнітних полів струмів різної форми, а французький математик **П'єр Лаплас** узагальнив ці дослідження.

*Елемент струму довжини  $dl$  створює поле з магнітною індукцією:*

$$d\vec{B} = k \frac{I[d\vec{l}, \vec{r}]}{r^3}.$$

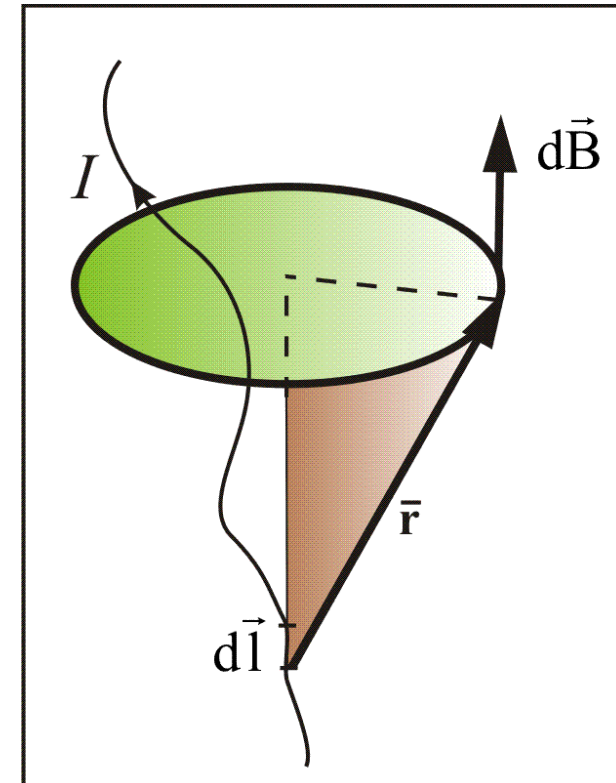
**Вектор магнітної індукції** направлений перпендикулярно до площини, що проходить через точку, в якій обчислюється поле.

Закон **Біо-Савара-Лапласа** встановлює величину і напрямок вектора  $dB$  у довільній точці магнітного поля, створеного провідником  $dl$  зі струмом  $I$ .

*Модуль вектора визначається співвідношенням:*

$$dB = k \frac{Idl \sin \alpha}{r^2}$$

$$[B] = \frac{H}{A \cdot m} = 1 \text{Тл.}$$





## Напруженість магнітного поля

**Напруженістю магнітного поля** називають векторну величину, що характеризує магнітне поле і визначається наступним чином:

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0}.$$

Напруженість магнітного поля заряду  $q$ , що рухається у вакуумі рівна:

$$\vec{H} = \frac{1}{4\pi} \frac{q[\vec{v}, \vec{r}]}{r^3} \quad (\text{Закон Біо-Савара-Лапласа})$$



## Значення вектора магнітної індукції

### Магнітне поле рухомого заряду

**Електричний струм** - **впорядкований рух зарядів**, ми довели тільки що, магнітне поле породжується рухомими зарядами.

Знайдемо магнітне поле, яке створюється одним рухомим зарядом

У рівнянні  $d\vec{B} = k \frac{I[d\vec{l}, \vec{r}]}{r^3}$  замінимо струм  $I$

на  $jS$ , де  $j$  – густина струму.

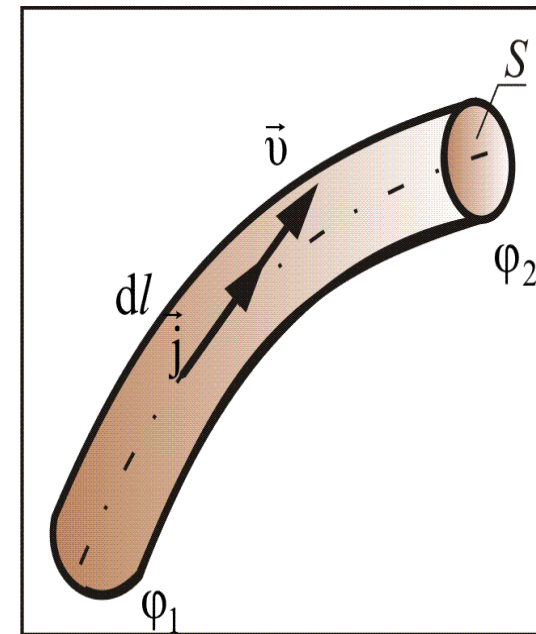
Вектори  $d\vec{l}$  і  $\vec{j}$  мають однаковий напрям, значить

$$I d\vec{l} = S j d\vec{l}.$$

Якщо всі заряди однакові по  $q$ , то:

$$\vec{j} = qn\vec{v}$$

де  $n$  – концентрація носіїв заряду,  $v$  – дрейфова швидкість зарядів.



## Значення вектора магнітної індукції

Якщо всі заряди **додатні**, то вони мають **однаковий напрям руху**, то підставивши отримаємо:

$$d\vec{B} = \frac{\mu_0 S d l n q [\vec{v}, \vec{r}]}{4\pi r^3}.$$

Якщо цей вираз **розділити на кількість зарядів**, що знаходяться у відрізьку  $dl$ , то отримаємо вираз **для індукції магнітного поля, яке створюється одним зарядом**

$$\vec{B}_1 = \frac{dB}{dN} = \frac{\mu_0 q [\vec{v}, \vec{r}]}{4\pi r^3}.$$

У скалярній формі **індукція магнітного поля одного заряду** у вакуумі:

$$B_1 = \frac{\mu_0 q v \sin(\vec{v}, \vec{r})}{4\pi r^2}.$$

Ця формула справедлива при швидкостях заряджених частинок

$$v \ll c$$

## Значення вектора магнітної індукції

### Магнітне поле прямого провідника зі струмом

Нехай точка, в якій ми шукаємо магнітне поле, знаходиться на відстані  $b$  від провідника.

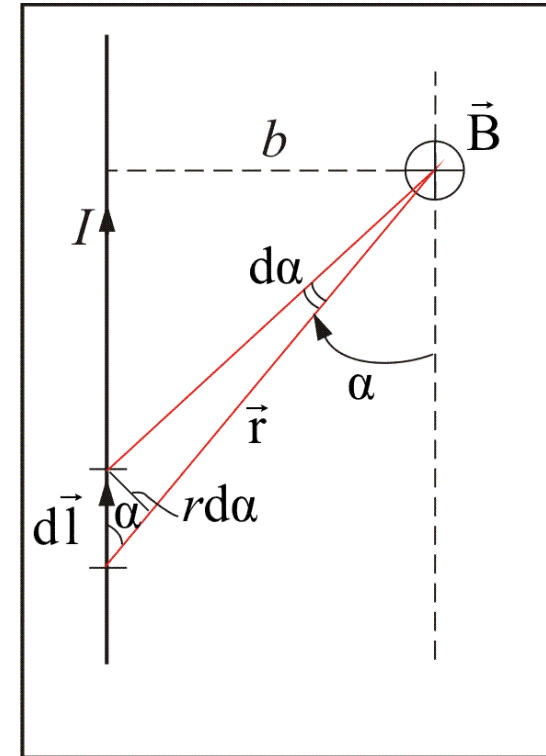
$$r = \frac{b}{\sin\alpha}; dl = \frac{rd\alpha}{\sin\alpha} = \frac{bd\alpha}{\sin^2\alpha}.$$

Підставимо знайдені значення  $r$  і  $dl$  в закон Біо-Савара-Лапласа:

$$dB = \frac{\mu_0 I b d\alpha \sin\alpha \sin^2\alpha}{4\pi \sin^2\alpha \cdot b^2} = \frac{\mu_0 I}{4\pi b} \sin\alpha d\alpha.$$

Для провідника  $\alpha$  змінюється від  $\alpha_1$  до  $\alpha_2$

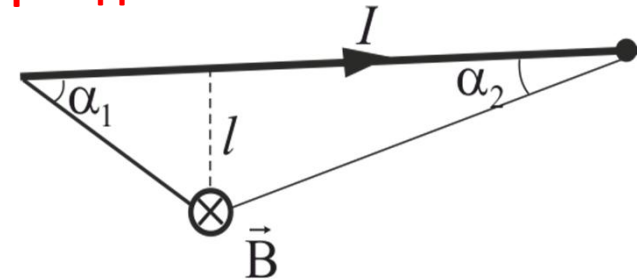
$$B = \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} dB = \frac{\mu_0 I}{4\pi b} \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \sin\alpha d\alpha = \frac{\mu_0 I}{4\pi b} (\cos\alpha_1 - \cos\alpha_2).$$



## Значення вектора магнітної індукції

Для обмеженого (кінцевого) провідника

$$B = \frac{\mu_0 I}{4\pi b} (\cos\alpha_1 - \cos\alpha_2)$$



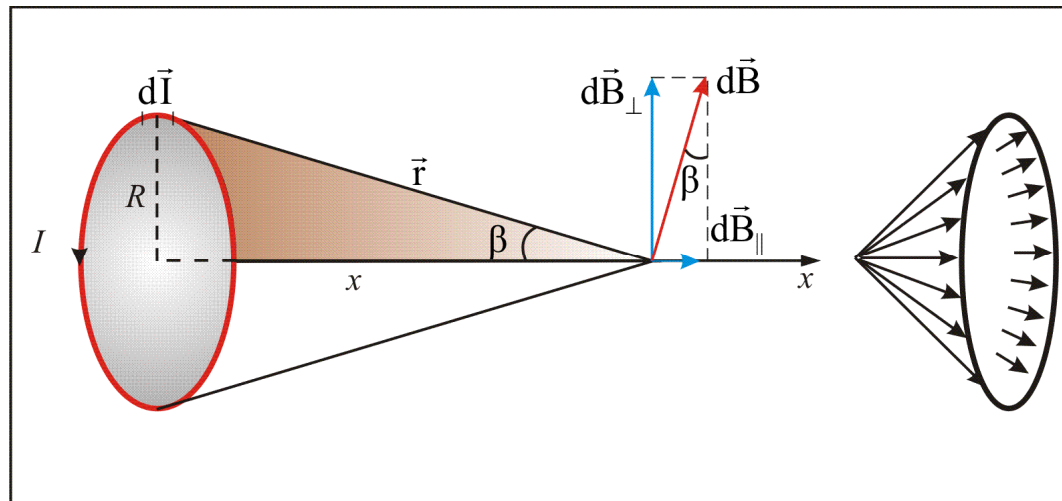
Для необмеженого (нескінченно довгого) провідника

$$B = \frac{\mu_0 I}{2\pi b}$$

$$\alpha_1 = 0, \quad \alpha_2 = \pi$$

$$B = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2I}{b}$$

Магнітне поле колового провідника зі струмом



Розглянемо поле, що створюється струмом  $I$ , який протікає по тонкому провіднику у формі кола радіуса  $R$

$$\sin\beta = \frac{R}{r}$$

$$dB_{\parallel} = dB \sin\beta$$

Оскільки, кут між  $d\vec{l}$  та  $\vec{r}$  прямий і  $\sin\alpha = 1$ ,

$$dB_{\parallel} = dB \frac{R}{r} = \frac{\mu_0 I dl R}{4\pi r^2 r}$$



## Значення вектора магнітної індукції

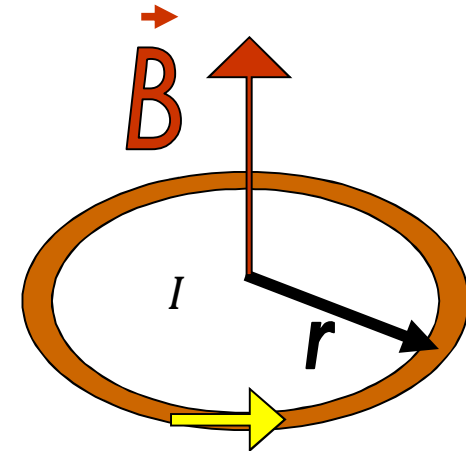
Підставимо величини

$$r = \sqrt{R^2 + x^2}$$

$$l = 2\pi R$$

То тоді:

$$B = \int_0^{2\pi R} dB_{\parallel} = \frac{\mu_0 I R}{4\pi r^3} \int_0^{2\pi R} dl = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2\pi R^2 I}{(R^2 + x^2)^{3/2}}.$$



При  $x=0$  отримаємо магнітну індукцію в центрі колового струму:

$$B = \frac{\mu_0 I}{2R}$$

На відстані  $x$  отримаємо магнітну індукцію:

$$B = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2\pi R^2 I}{(R^2 + x^2)^{3/2}}.$$

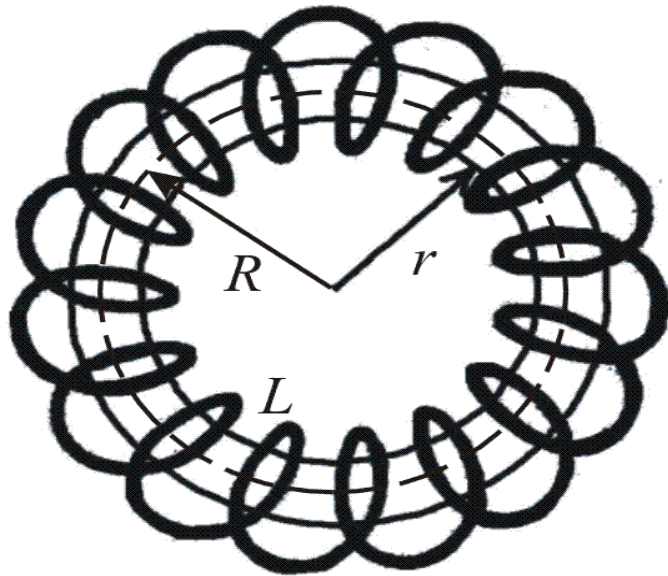
На відстані  $x \gg R$  отримаємо магнітну індукцію:

$$B = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2\pi R^2 I}{x^3}.$$

## Значення вектора магнітної індукції

**Тороїд** – це тонкий провід, що щільно намотаний на каркас у формі тора:

Візьмемо контур  $L$  у формі кола радіус  $r$ , центр якого співпадає з центром тора  $R$ .  
Відповідно до симетрії, вектор  $B$  у кожному струмі напрямлений по дотичній до контуру.



$$\oint_L B_l dl = B 2\pi r = B l$$
$$l = 2\pi r$$

всередині тороїда

$$B = \mu\mu_0 n I \frac{R}{r}$$

поза тороїдом

$$B = 0$$



## Потік вектора магнітної індукції

Потоком вектора магнітної індукції (магнітним потоком) через площадку  $dS$  називається скалярна фізична величина, рівна  $d\Phi_B = \vec{B} \cdot d\vec{S} = B_n dS$

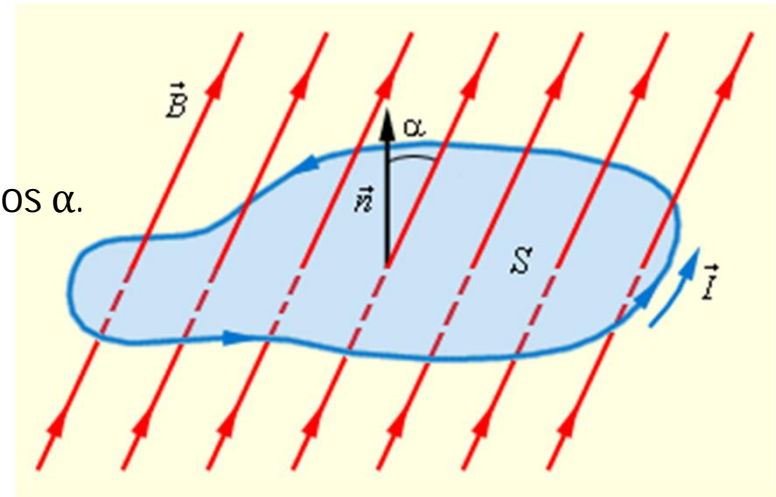
$B_n = B \cos \alpha$  – проекція вектора  $\vec{B}$  на напрям нормалі  $\vec{n}$  до площадки  $dS$ ,

$\alpha$  - кут між векторами  $\vec{B}$  і  $\vec{n}$

Потік вектора магнітної індукції може бути як позитивним, так і негативним, залежно від знаку  $\cos \alpha$ .

Якщо поле однорідне і перпендикулярно йому розташована плоска поверхня з площею  $S$ , то

$$\Phi_B = BS$$



Одиниця магнітного потоку – вебер (Вб):

1 Вб – магнітний потік, що проходить крізь плоску поверхню площею  $1 \text{ м}^2$ , розташовану перпендикулярно до однорідного магнітного поля, індукція якого рівна 1 Тл ( $1 \text{ Вб} = 1 \text{ Тл} \cdot \text{м}^2$ ).

## Теорема Гауса

---

Теорема Гауса для магнітного потоку  $\Phi_B$  (в інтегральній формі):  
 потік вектора магнітної індукції через будь-яку замкнену поверхню дорівнює нулю.

$$\Phi_B = \oint_S \vec{B} d\vec{S} = 0$$

Тобто, у природі немає магнітних зарядів - джерел магнітного поля, на яких починалися і закінчувалися б лінії магнітної індукції, магнітне поле є **безджерельне**.

Або для магнітного поля **дивергенція магнітної індукції** дорівнює нулю:


$$\operatorname{div} \vec{B} = 0$$

Напруженість електростатичного поля може бути виражена скалярним потенціалом  $\phi$ , а магнітне поле - вихрове, або соленоїдальне. Такий запис є **першим законом магнітостатики**.

**Друге рівняння говорить**, що магнітні поля створюються струмами, а магнітних зарядів немає.

$$\operatorname{rot} \vec{B} = \mu_0 \vec{j}$$


---



## Порівняння

Порівнявши рівняння **магнітостатики**

та

**електростатики**

$$\operatorname{rot} \vec{B} = \mu_0 \mathbf{j}$$

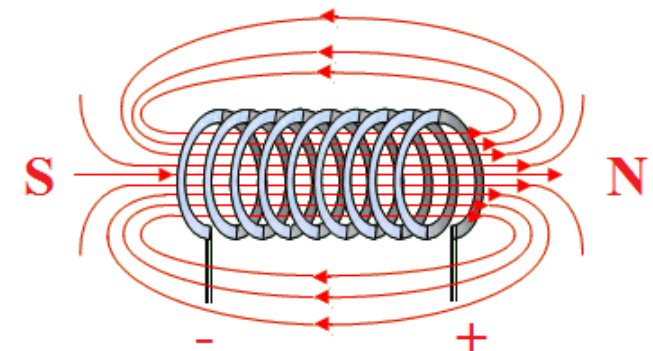
$$\operatorname{rot} \vec{E} = 0$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0$$

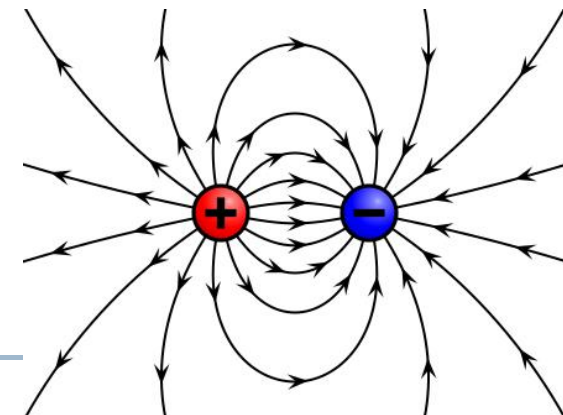
$$\operatorname{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

**можна твердити, що**

➤ магнітне поле вихрове і створюється струмами, а магнітних зарядів не існує



➤ електричне поле завжди є потенціальним, а його джерелами є електричні заряди



## Дія магнітного поля. Закон Ампера

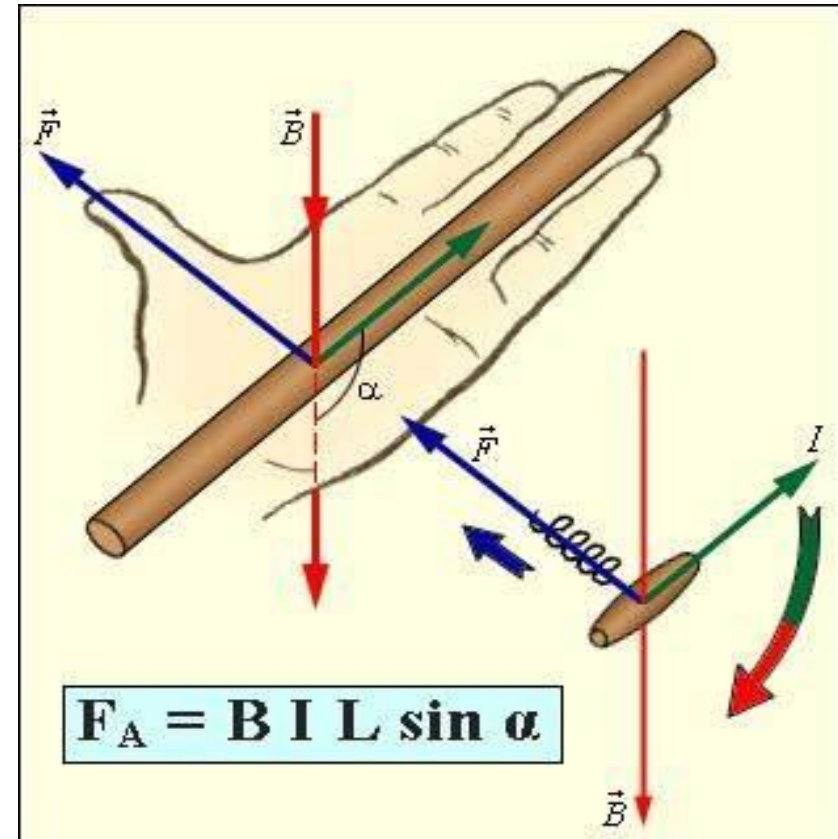
*Сила, з якою магнітне поле діє на помещений в нього провідник зі струмом*

дорівнює добутку сили струму, модуля вектора магнітної індукції, довжини відрізка провідника і синуса кута між напрямками струму і магнітної індукції

$$F_A = I \cdot B \cdot \Delta l \cdot \sin \alpha$$

**Напрямок сили Ампера** прийнято визначати за правилом лівої руки:

*якщо долоню лівої руки розташувати так, щоб в неї входив вектор магнітної індукції, а чотири витягнуті пальці розташувати по напрямку струму в провіднику, то відігнутий великий палець вкаже напрям сили Ампера*



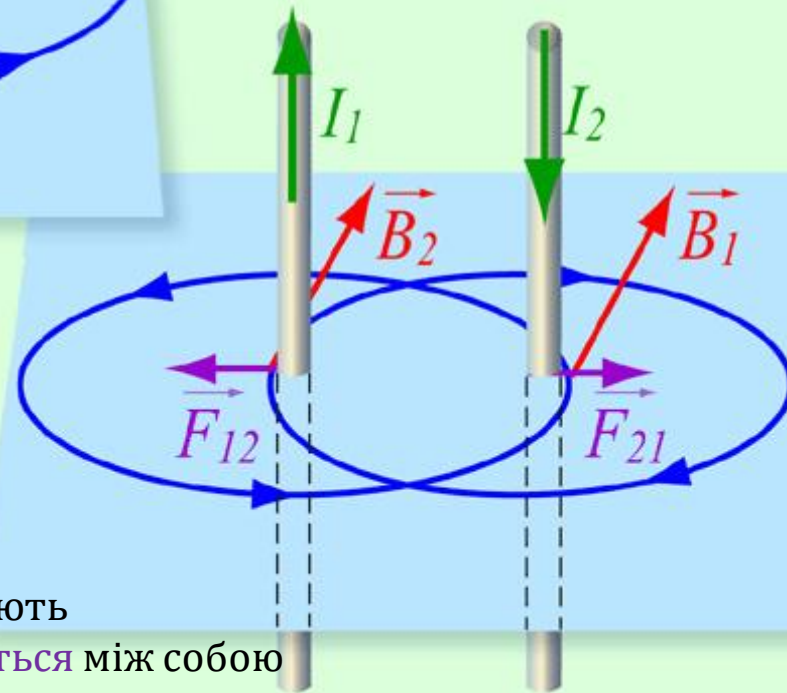
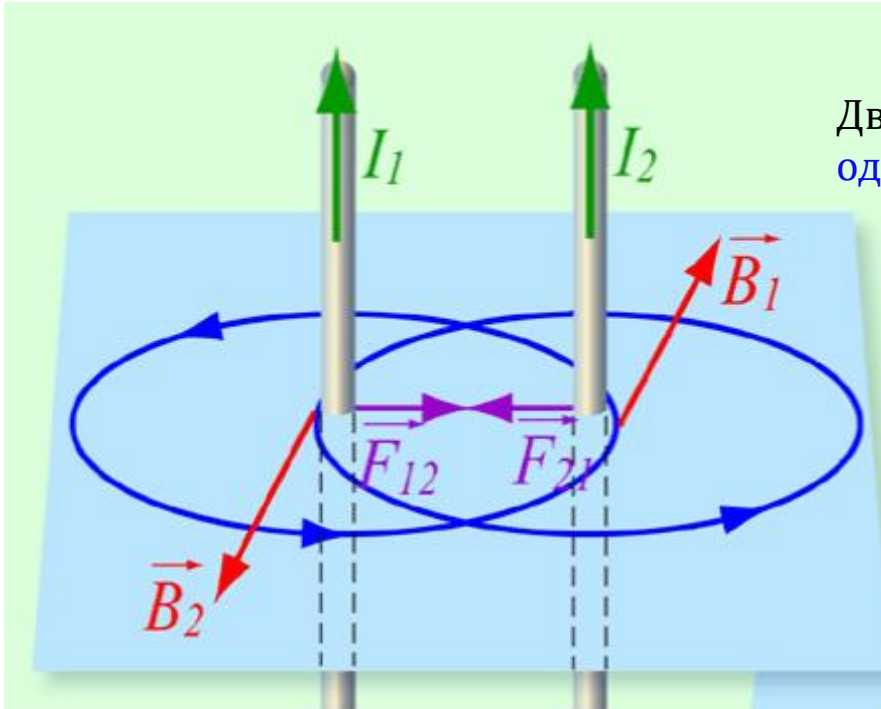
Одиниця магнітної індукції – тесла (Тл) – магнітна індукція такого магнітного поля, яке діє з силою 1 Н на кожен метр довжини провідника, розташованого перпендикулярно напрямку поля, якщо по цьому провіднику проходить струм 1 А:

$$1 \text{ Тл} = 1 \frac{\text{Н}}{\text{А} \times \text{м}}$$



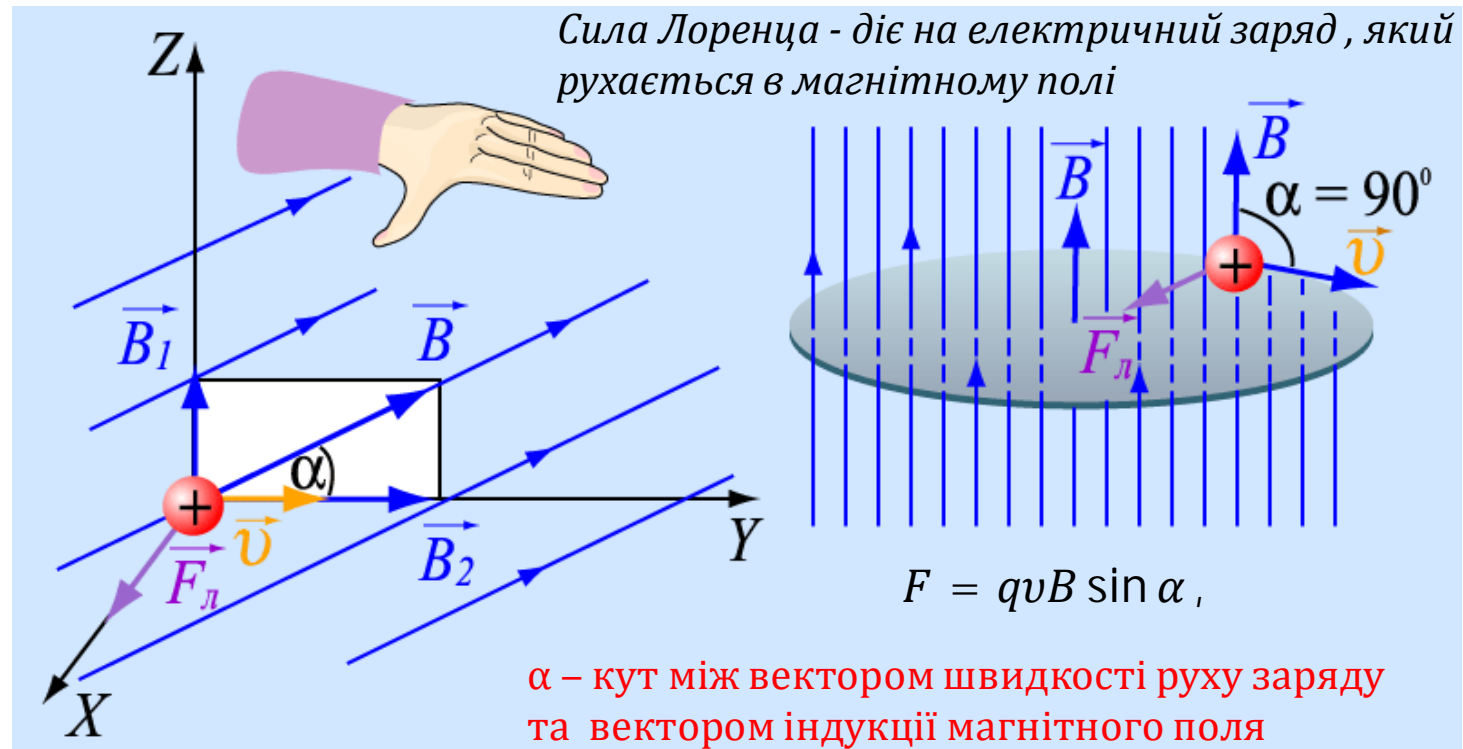
## Сила Ампера

Два провідники з струмами , які мають однакові напрямки притягуються між собою



Два провідники з струмами , які мають протилежні напрямки відштовхуються між собою

## Дія магнітного поля. Сила Лоренца



Напрямок сили Лоренца, що діє на позитивно заряджену частинку визначається за правилом лівої руки.

Сила Лоренца завжди перпендикулярна до швидкості руху зарядженої частинки, тому вона змінює тільки напрям цієї швидкості, не змінюючи її модуля.

Постійне магнітне поле **не виконує роботи** над зарядженою частинкою, яка рухається в ньому; кінетична енергія частинки при русі в магнітному полі не змінюється.



## Робота по переміщенню провідника із струмом в магнітному полі

Провідник довжиною  $l$  із струмом  $I$  може вільно переміщуватися в однорідному магнітному полі.

Поле направлене перпендикулярно до площини малюнка.

Сила Ампера, що діє з боку магнітного поля на провідник зі струмом  $F = IlB$

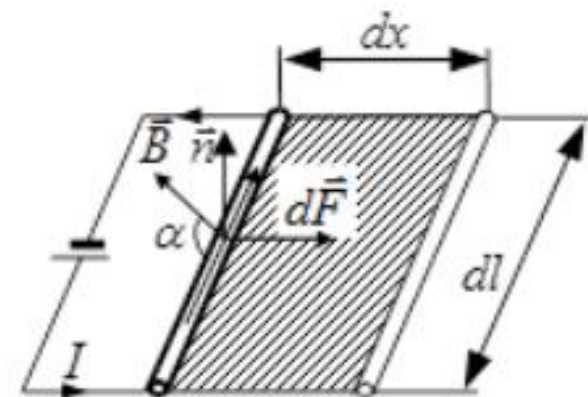
Під дією сили Ампера провідник перемістився з положення 1 в положення 2.

Робота, виконана магнітним полем:

$$dA = \vec{F} d\vec{x} = IlB dx = IB dS = Id\Phi$$

$dS = l dx$  - площа, що замітає за собою провідник при його переміщенні в магнітному полі

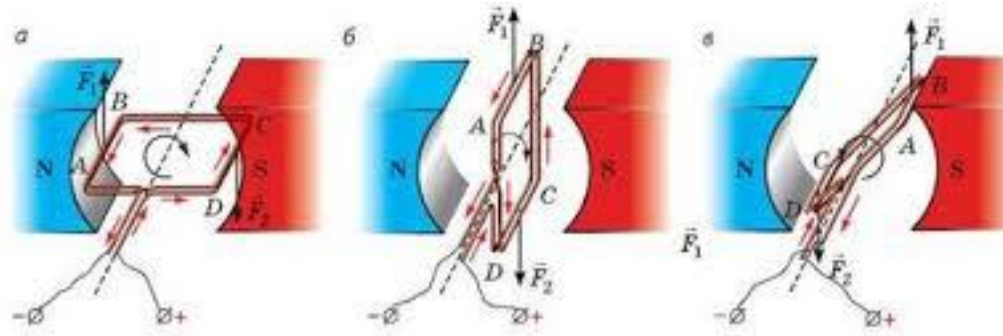
$B dS = d\Phi$  - потік вектора магнітної індукції, що пронизує цю площу



*Робота по переміщенню провідника із струмом в магнітному полі рівна добутку сили струму на магнітний потік, що перетинається рухомих провідником.*

## Дія магнітного поля

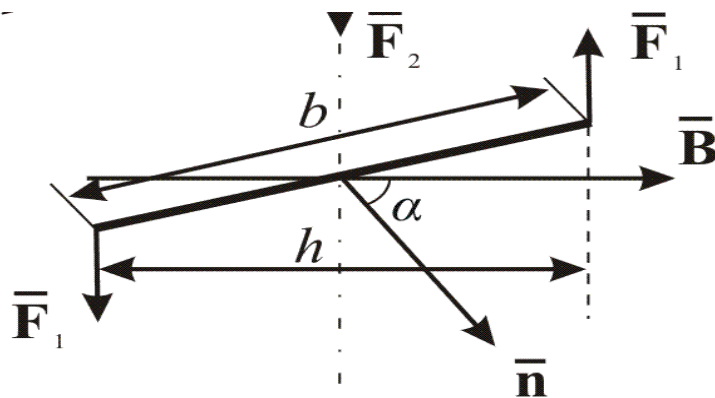
На сторони рамки зі струмом у магнітному полі діє сила Ампера, якщо :  $(\vec{B} \perp \vec{I})$ .



Оскільки таких сторін буде дві, то виникає пара сил і, відповідно, **обертний магнітний момент**

$$M = F_1 h = IlBb \sin \alpha$$

з плечем  $h = b \sin \alpha$ .



Враховавши значення площі рамки, отримуємо:

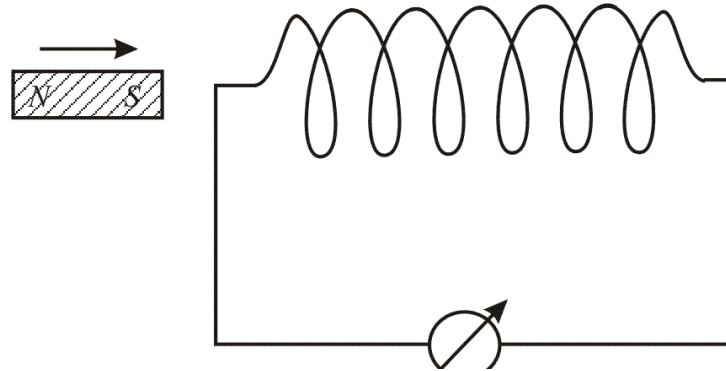
$$M = IBS \sin \alpha = P_m \sin \alpha$$



## Явище електромагнітної індукції. Досліди Фарадея

### Дослід 1.

Котушка підключена до гальванометра.



Фарадей Майкл

*Якщо в котушку вводити (або виводити з неї) постійний магніт, то в моменти введення (виведення) спостерігається відхилення стрілки гальванометра, тобто в котушці індукується ЕРС.*

*Напрямок відхилення стрілки при введенні та виведенні протилежні.*

*Якщо постійний магніт розвернути так, щоб полюси помінялися місцями, то і напрям відхилення стрілки зміниться на протилежний.*

*Відхилення стрілки гальванометра тим більше, чим більша швидкість руху магніту відносно котушки.*

*Такий же ефект буде, якщо постійний магніт залишити нерухомим, а відносно нього переміщувати котушку.*



## Явище електромагнітної індукції. Досліди Фарадея

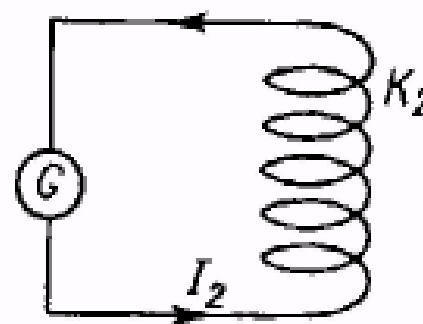
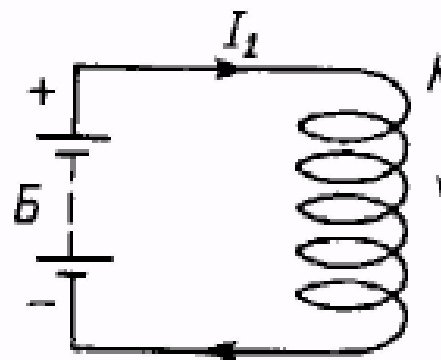
### Дослід 2.

Дві котушки впливають одна на одну

Котушка К підключена до джерела струму.  
Котушка К2 підключена до гальванометра.  
Відхилення стрілки гальванометра спостерігається в моменти появи чи зникнення струму, в моменти його збільшення або зменшення або при переміщенні котушок одна відносно іншої.

При цьому стрілка відхиляється в різні боки, тобто знак індукованої ЕРС в цих випадках різний.

Наведення в котушці К2 ЕРС різного знаку спостерігається при збільшенні або зменшенні струму в котушці К та при зближенні або віддаленні котушок.



## Явище електромагнітної індукції. Досліди Фарадея

---

У дослідах Фарадея відкрито *явище електромагнітної індукції*: в замкнутому провідному контурі при зміні потоку магнітної індукції, що охоплюється цим контуром, виникає індукційний електричний струм

### Основні властивості індукційного струму:

1. індукційний струм виникає завжди, коли відбувається *зміна* потоку магнітної індукції через площу поверхні, охоплену контуром.
2. сила індукційного струму не залежить від способу зміни потоку магнітної індукції, а визначається лише *швидкістю його зміни*.

### Відкриття явища електромагнітної індукції:

1. показало взаємозв'язок між електричним і магнітним полем;
2. виявило спосіб отримання електричного струму за допомогою магнітного поля.



## Закон електромагнітної індукції Фарадея

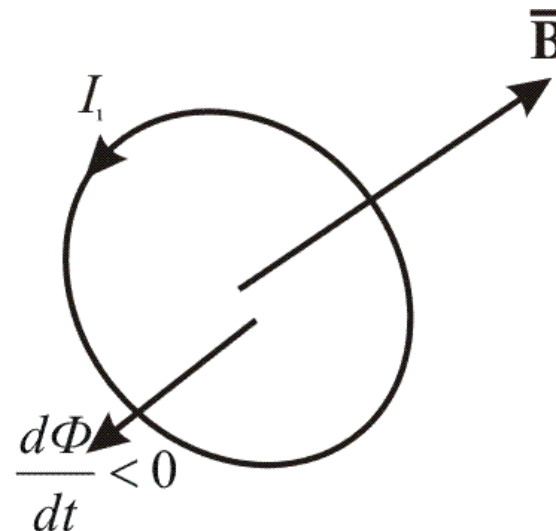
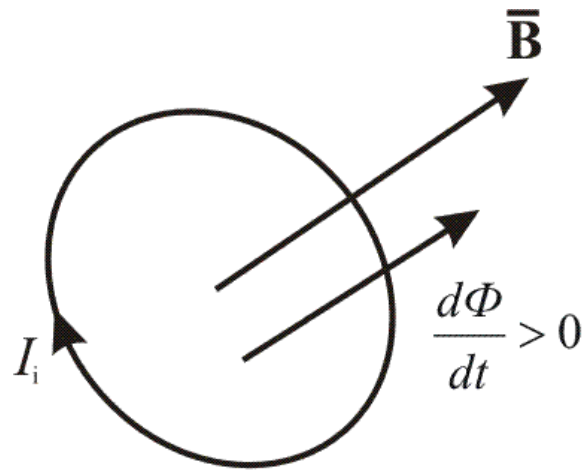
**Закон Фарадея:** електрорушійна сила електромагнітної індукції в контурі чисельно рівна і протилежна по знаку швидкості зміни магнітного потоку крізь поверхню, обмежену цим контуром:

$$\varepsilon_i = - \frac{d\Phi}{dt}$$

Напрямок індукційного струму визначається за **правилом Ленца:**

*при будь-якій зміні магнітного потоку крізь поверхню, обмежену на замкнутий провідний контур, в останньому виникає індукційний струм такого напрямку, що його магнітне поле протидіє зміні магнітного потоку.*

$$\left[ \frac{d\Phi}{dt} \right] = \frac{\text{Вб}}{\text{с}} = \frac{\text{Тл} \times \text{м}^2}{\text{с}} = \frac{\text{Н} \times \text{м}^2}{\text{А} \times \text{м} \times \text{с}} = \frac{\text{Дж}}{\text{А} \times \text{с}} = \frac{\text{А} \times \text{В} \times \text{с}}{\text{А} \times \text{с}} = \text{В}$$



*Х. Ленц*

## Індуктивність контуру

---

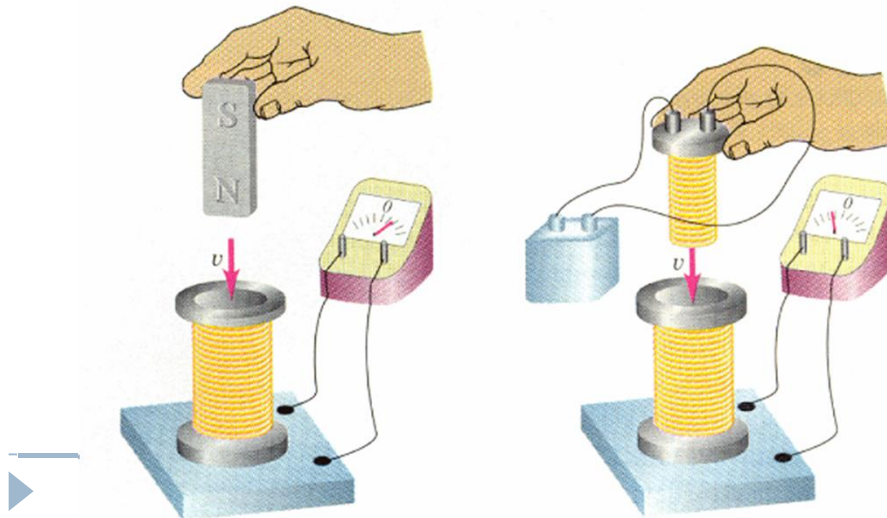
Електричний струм, який тече в замкнутому контурі, створює навколо себе магнітне поле, індукція якого пропорційна величині струму.

Магнітний потік через площину контуру пропорційний струму в контурі:  $\Phi = LI$

$L$  - індуктивність контуру.

Індуктивність контуру в залежить тільки від геометричної форми контуру, його розмірів і магнітної проникності того середовища, в якому він знаходиться.

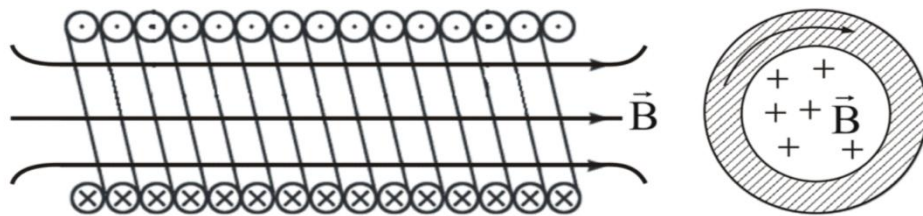
Індуктивність контуру – аналогія електричної ємності провідника, яка також залежить тільки від форми провідника, його розмірів і діелектричної проникності середовища.



## Самоіндукція

**Ідея** : при зміні сили струму в контурі змінюватиметься і породжуваний ним магнітний потік, а це, в свою чергу індукуватиме ЕРС в цьому контурі.

**Самоіндукція** - виникнення ЕРС індукції в провідному контурі при зміні в сили струму, який тече в цьому самому контурі.



ЕРС самоіндукції  $\varepsilon_{si} = -\frac{d\Phi}{dt} = -L\frac{dI}{dt}$

знак мінус показує, що наявність індуктивності в контурі приводить до уповільнення зміни струму в ньому

- Якщо **сила струму** з часом **збільшується**, то **струм самоіндукції** направлений **назустріч** струму, обумовленому зовнішнім джерелом і уповільнює його ріст.
- Якщо **сила струму** з часом **зменшується**, то **струм самоіндукції** має такий же **напрямок**, як і спадаючий струм в контурі і уповільнює його зменшення.

**Одиниця індуктивності – генрі (Гн):** 1Гн – індуктивність такого контуру, магнітний потік самоіндукції якого при струмі в 1 А рівний 1 Вб (1Гн = 1Вб/А = 1В·с/А).

## Енергія магнітного поля

---

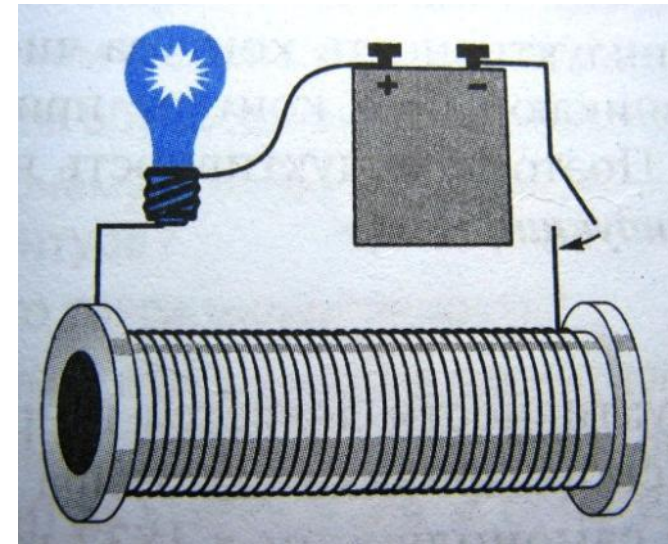
Провідник, по якому протікає електричний струм, завжди оточений магнітним полем.

Магнітне поле з'являється і зникає разом з появою і зникненням струму.

Магнітне поле, подібно електричному, є носієм енергії.

Енергія магнітного поля рівна роботі, яку витрачає струм для створення цього поля.

Енергія магнітного поля, пов'язаного з контуром:  $W = \frac{LI^2}{2}$



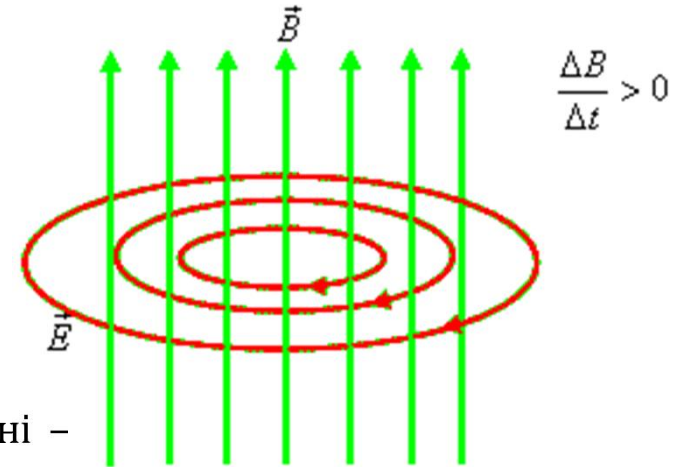
## Електромагнітна індукція.

*ЕРС електромагнітної індукції виникає в нерухомому контурі, що знаходиться в змінному магнітному полі.*

Змінне магнітне поле породжує в навколишньому просторі вихрове електричне поле, яке і є причиною виникнення індукційного струму в провіднику.

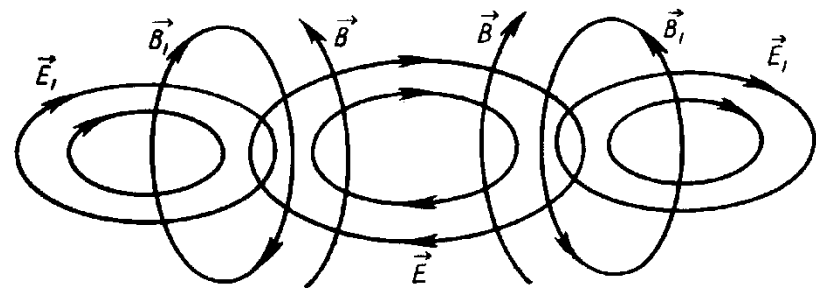
### Властивості Вихрового ЕСП

1. Вихрове електричне поле не є електростатичним.
2. Силкові лінії електростатичного поля завжди розімкнені – вони починаються і закінчуються на електричних зарядах.



### Основний наслідок:

Змінне в часі магнітне поле породжує змінне в часі електричне поле і навпаки – змінне в часі електричне поле породжує змінне в часі магнітне поле



Результат – електромагнітне поле



## Макроструми і мікроструми

---

**Макроскопічні струми** - струми, що протікають по провідниках і в електричних колах.

**Мікроскопічні струми** - струми, обумовлених рухом електронів в атомах і молекулах.

Намагніченість постійних магнітів є наслідком існування в них мікрострумів.

Зовнішнє магнітне поле здійснює орієнтуючу дію на ці мікроструми.

Якщо поблизу якогось тіла помістити провідник із струмом (макрострум), то під дією його магнітного поля мікроструми у всіх атомах орієнтуються, створюючи в тілі додаткове магнітне поле.

---

**Вектор магнітної індукції**  $\vec{B}$  характеризує результуюче магнітне поле, створюване всіма макро- і мікрострумами

При одному і тому ж макрострумі вектор  $\vec{B}$  в різних середовищах матиме різні значення.

Магнітне поле макроструму описується **вектором напруженості магнітного поля**  $\vec{H}$ .

В речовині магнітне поле макрострумів посилюється за рахунок поля мікрострумів.

$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H},$$

$\mu_0$  – магнітна стала,

$\mu$  – *магнітна проникність середовища, безрозмірна величина, яка показує, в скільки разів магнітне поле макрострумів посилюється за рахунок поля мікрострумів середовища.*

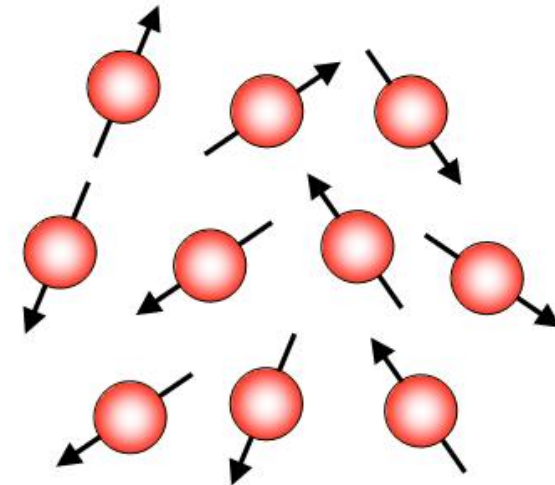
---

---

## Лекція 4

### Магнітні властивості речовини

1. Магнітні моменти електронів і атомів
2. Орбітальний магнітний момент електрона
3. Спіновий магнітний момент електрона.
4. Проекція спінового магнітного моменту електрона
5. Орбітальний магнітний момент атома
6. Атом в магнітному полі
7. Ларморівська прецесія
8. Теорема Лармора
9. Орбітальний магнітний момент атома в магнітному полі
10. Спін електрона

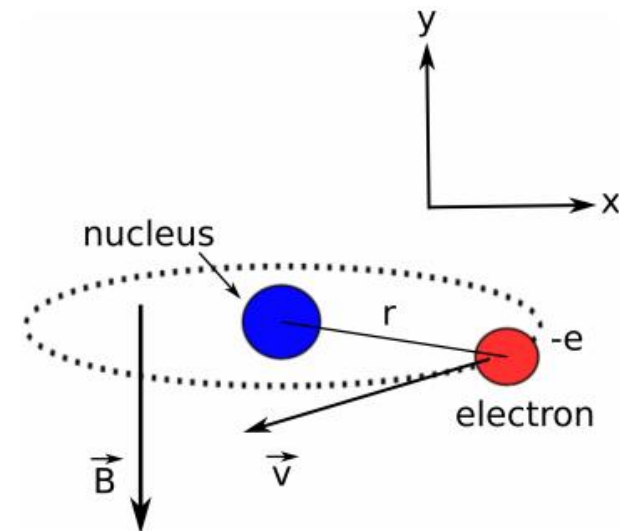


## Магнітні моменти електронів і атомів

- Конденсовані середовища при розгляді їхніх магнітних властивостей називають *магнетиками*.
- Всі речовини в тій чи іншій мірі взаємодіють з магнітним полем. У деяких матеріалів магнітні властивості зберігаються і під час відсутності зовнішнього магнітного поля.
- Намагнічення матеріалів відбувається за рахунок струмів, що циркулюють всередині атомів - обертання електронів і руху їх в атомі («струмів Ампера»).

Під час відсутності зовнішнього магнітного поля магнітні моменти атомів речовини орієнтовані безладно, тому створювані ними магнітні поля **компенсують** одне одного.

При накладанні зовнішнього магнітного поля атоми прагнуть зорієнтуватися своїми магнітними моментами у напрямку зовнішнього магнітного поля, і тоді компенсація магнітних моментів порушується, тіло набуває магнітні властивості - **намагнічується**.



## Орбітальний магнітний момент електрона

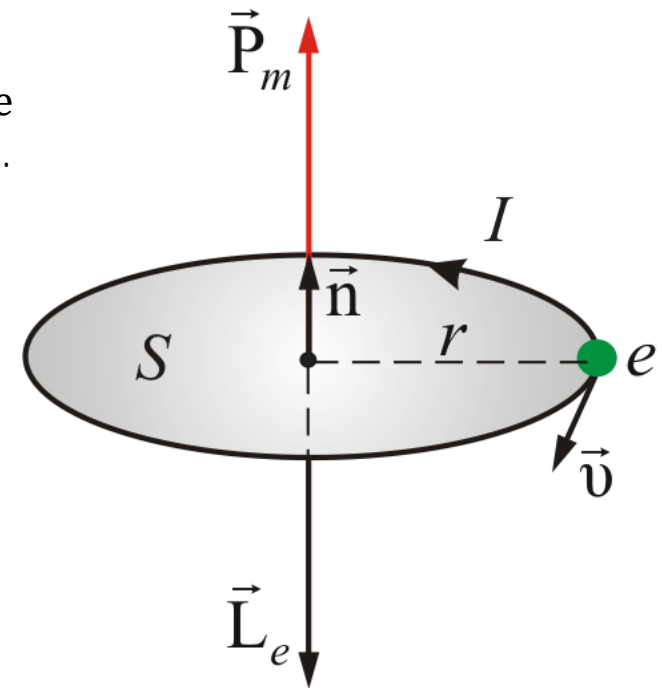
Всі тіла при внесенні їх у зовнішнє магнітне поле **намагнічуються** в тій чи іншій мірі, тобто створюють власне магнітне поле, яке накладається на зовнішнє магнітне поле. *Магнітні властивості речовини визначаються магнітними властивостями електронів і атомів*

Електрон, що «рухається» по орбіті в атомі еквівалентний замкнутому контуру з орбітальним струмом де  $e$  - заряд електрона,  
 $v$  - частота його обертання по орбіті.

Орбітальному струму відповідає **орбітальний магнітний момент електрона**

$$I = ev,$$

$$\vec{P}_m$$



$$\vec{P}_m = IS\vec{n} = \frac{e\vec{v}}{2\pi r},$$

де  $S$  - площа орбіти,  
 $\vec{n}$  - одиничний вектор нормалі до  $S$ ,  
 $\vec{v}$  - швидкість електрона.

Електрон, що рухається по орбіті володіє орбітальним моментом імпульсу  $L_e$ , який має протилежний напрямок по відношенню до  $P_m$  і пов'язаний з ним співвідношенням:

$$\vec{P}_m = \gamma \vec{L}_e.$$

$$\gamma = -\frac{e}{2m}$$

Коефіцієнт пропорційності  $\gamma$  називається **гіромагнітним співвідношенням**

## Спіновий магнітний момент електрона

Електрон володіє власним моментом імпульсу  $L_{eS}$ , який називається спіном електрона:

$$h = 6,6 \cdot 10^{-34} \frac{\text{Дж}}{\text{с}}; \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34}$$

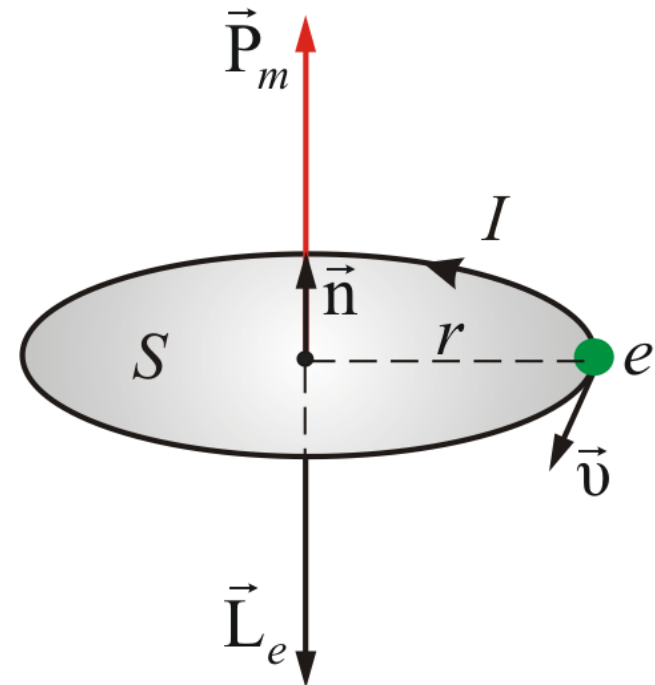
$$L_{eS} = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

Спіну електрона  $L_{eS}$  відповідає спіновий магнітний момент електрона  $P_{mS}$ , спрямований у протилежний бік відносно спінового магнітного моменту:

$$\vec{P}_{mS} = \gamma_S \vec{L}_{eS}$$

Величину  $\gamma_S$  називають гіромагнітним відношення спінових моментів

$$\gamma_S = -\frac{e}{m}$$

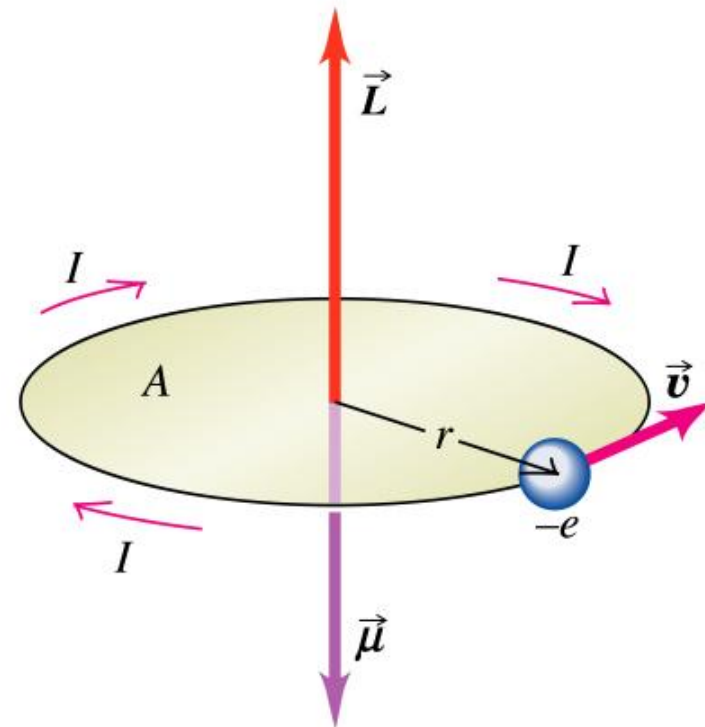


## Проекція спінового магнітного моменту електрона

Проекція спінового магнітного моменту електрона  $P_{mS}$  на напрямок вектора індукції магнітного поля  $\mathbf{B}$  може приймати **тільки одне з таких двох значень**

$$P_{mSB} = \pm \frac{e\hbar}{2m} = \pm \mu_B$$

де  $\mu_B$  - квантовий магнітний момент електрона  
- **магнетон Бора**.



Copyright © Addison Wesley Longman, Inc.



## Орбітальний магнітний момент атома

---

Орбітальним магнітним моментом  $\vec{P}_m$  атома називається геометрична сума орбітальних магнітних моментів всіх електронів атома

$$\vec{P}_m = \sum_{i=1}^Z \vec{P}_{mi}$$

де  $Z$  - число всіх електронів в атомі - порядковий номер елемента в періодичній системі Менделєєва.

Орбітальним моментом імпульсу  $\vec{L}$  атома називається геометрична сума моментів імпульсу всіх електронів атома:

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^Z \vec{L}_{ei}$$

Загальний орбітальний момент атома дорівнює векторній сумі магнітних моментів (орбітальних і спінових) всіх електронів:

$$\vec{P}_a = \sum \vec{P}_m + \sum \vec{P}_{ms}$$



## Атом в магнітному полі

---

У магнітне поле з індукцією  $\mathbf{B}$  на електрон, що рухається по орбіті еквівалентній замкнутому контуру зі струмом, діє момент сил  $\mathbf{M}$ :

$$\vec{M} = [\vec{P}_m, \vec{B}].$$

При цьому змінюється орбітальний момент імпульсу електрона:

$$\vec{P}_m = \gamma \vec{L}_e.$$

$$\frac{d\vec{L}_e}{dt} = [\vec{P}_m, \vec{B}] = [-\gamma \vec{B}, \vec{L}_e].$$

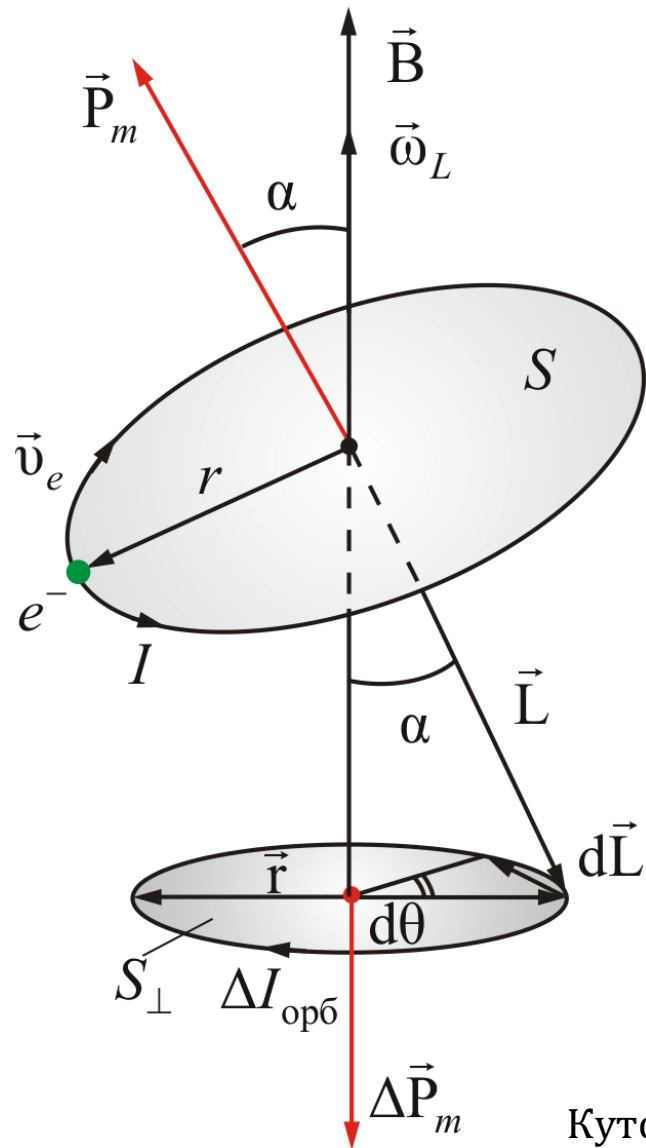
Аналогічно змінюється вектор орбітального магнітного моменту електрона

$$\frac{d\vec{P}_m}{dt} = [-\gamma \vec{B}, \vec{P}_m].$$





## Ларморівська прецесія



З цього випливає, що для векторів  $L$  і  $P_m$ , а також самої орбіти спостерігається прецесія навколо напрямку вектора індукції магнітного поля  $B$

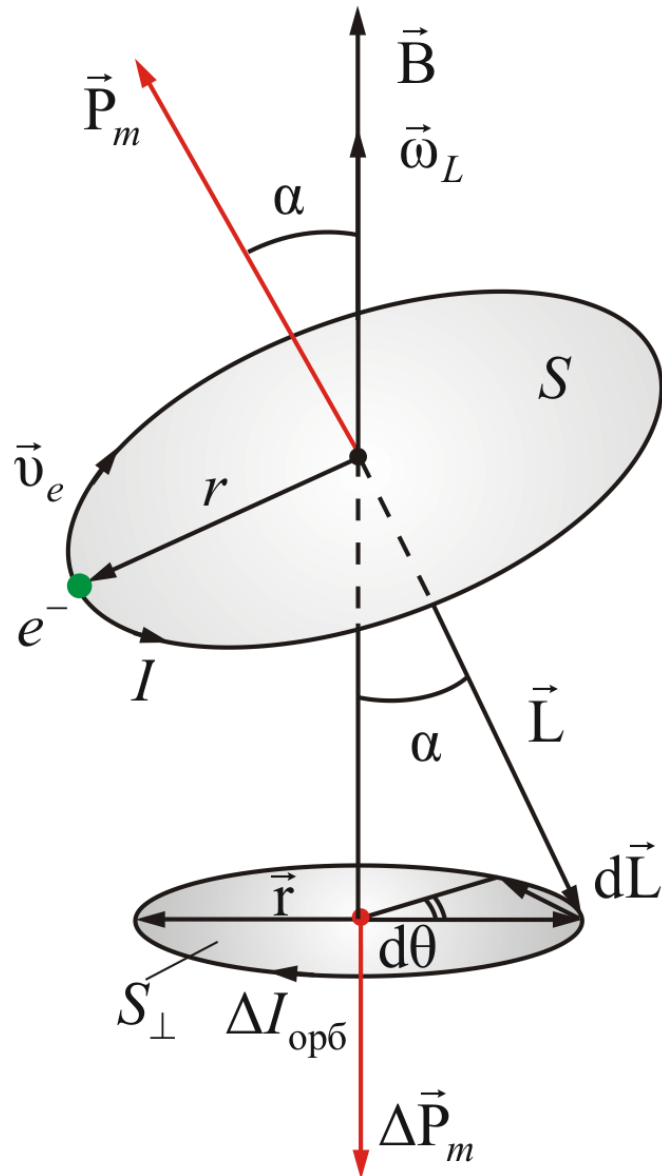


Кутова швидкість цієї прецесії  $\omega_L$  залежить тільки від індукції магнітного поля і збігається з нею за напрямком:

$$\vec{\omega}_L = \frac{e}{2m} \vec{B}$$



## Теорема Лармора



### Теорема Лармора:

єдиним результатом впливу магнітного поля на орбіту електрона в атомі є прецесія орбіти і вектора орбітального магнітного моменту електрона з кутовою швидкістю  $\omega_L$  навколо осі, що проходить через ядро атома паралельно вектору індукції магнітного поля.

Прецесія орбіти електрона в атомі призводить до появи додаткового **орбітального струму**, спрямованого протилежно струму  $I$

$$\Delta I_{\text{орб}} = e \frac{\omega_L}{2\pi}$$

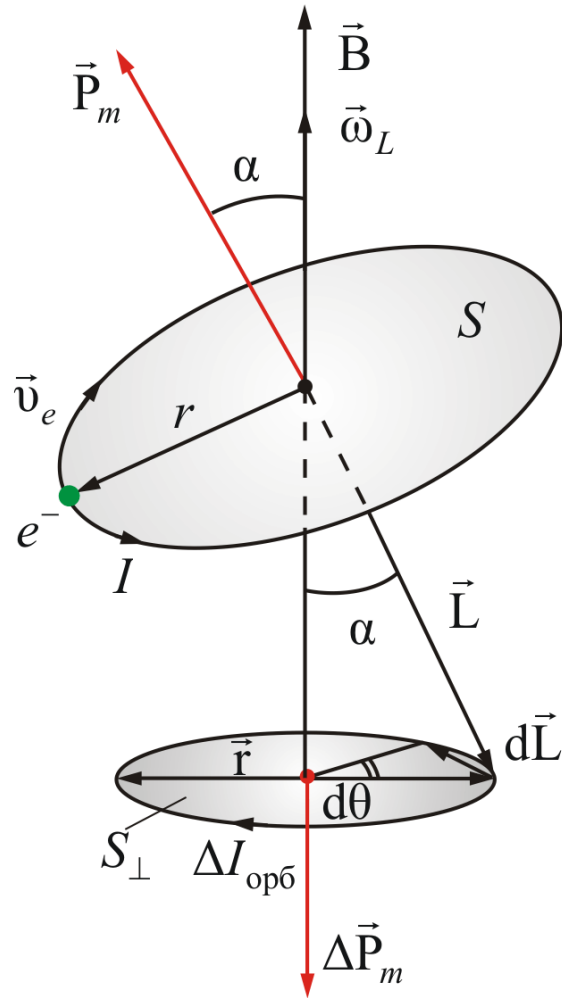
і відповідного йому наведеного **орбітального магнітного моменту**  $\Delta P_m$

$$\Delta \vec{P}_m = -\Delta I_{\text{орб}} S_{\perp} = -\frac{e^2 S_{\perp}}{4\pi m} \vec{B}$$

де  $S_{\perp}$  - площа проекції орбіти електрона на площину, перпендикулярну вектору.

Знак мінус говорить, що напрямок  $\Delta \vec{P}_m$  протилежний до вектора  $\vec{B}$ .

## Орбітальний магніний момент атома в магнітному полі



Загальний орбітальний момент атома в магнітному полі дорівнює векторній сумі:

$$\vec{P}_m = \sum \vec{P}_{m_i} + \sum \Delta \vec{P}_{m_i}$$

Перший доданок - повний магнітний момент дорівнює нулю.

Тоді орбітальний момент атома

$$\vec{P}_m = -\frac{e^2 Z S_{\perp}}{4\pi m} \vec{B}$$

$Z$  - число електронів в атомі



## Спін електрона

Якщо основною фізичною причиною діамagnetизму можна вважати орбітальний рух електронів у атомах та іонах, то парамагнетизм зумовлений спіновими моментами частинок.

**Спін** – не наслідок просторового обертання, а деяка властивість елементарної частинки, що визначає зокрема її поведінку в «колективі» інших частинок. Проекції спінового моменту для одних частинок можуть бути лише цілими, а для інших – тільки півцілими; нульовий спін зараховують до цілого

Зі спіном пов'язаний механічний момент імпульсу  $S$ :  $S = [s(s + 1)]^{\frac{1}{2}} \hbar$ .

Величину спіну позначають буквою  $s$ , а частинка зі спіном  $s$  володіє моментом імпульсу  $S$

Як показав Дірак, частинка зі спіном  $1/2$  та електричним зарядом  $e$  має магнітний момент

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$$

магнетон Бора

Частинка	Заряд	Маса	Спін	Магнітний момент
$e$	-1	1	$\frac{1}{2}$	-1
$n$	0	1840	$\frac{1}{2}$	$\frac{1,9}{1840}$
$p$	+1	1838	$\frac{1}{2}$	$\frac{2,8}{1838}$

Магнітний момент електрона може орієнтуватися у просторі тільки двома способами: або за полем, або проти нього. Відповідно, момент імпульсу електрона завжди орієнтується  $2s + 1$  способами; якщо спін  $s = 1/2$ , то цих способів лише два.



## Лекція 5

### Магнетики

---

1. Макроструми і мікроструми.
2. Магнітне поле в речовині
3. Намагніченість
4. Магнітне поле в речовині
5. Закон повного струму
6. Магнітне поле в речовині
7. Магнітна проникність
8. Порівняння магнітного і електричного полів
9. Мікромагнетизм
10. Речовина в магнітному полі
11. Діамагнетизм-причини виникнення
12. Діамагнетизм. Порівняльний аналіз.
13. Парамагнетизм
14. Феромагнетизм
15. Магнетики
16. Основні властивості феромагнетиків
17. Температура Кюрі
18. Петля гістерезису. Намагніченість насичення. Коерцетивна сила
19. Феромагнетизм . Домени
20. Феромагнетизм. Енергія кристала.
21. Ефект Баркгаузена
22. Типи феромагнетітного впорядкування
23. Ферити



## Макроструми і мікроструми. Магнітне поле в речовині

---

При вивченні магнітного поля в речовині розрізняють два типи струмів - макроструми і мікроструми.

*Макрострумами* називаються струми провідності і конвекційні струми, пов'язані з рухом заряджених макроскопічних тел.

*Мікрострумами* (молекулярними струмами) називають струми, обумовлені рухом електронів в атомах, молекулах і іонах.

Магнітне поле в речовині є суперпозицією двох полів:

**зовнішнього** магнітного поля, створюваного *макрострумами* і **внутрішнього** або власного, магнітного поля, створюваного *мікрострумами*.

$$\vec{B} = \vec{B}_{\text{зовн}} + \vec{B}_{\text{внутр}}.$$

Кількісною характеристикою намагніченого стану речовини служить **намагніченість**, рівна відношенню магнітного моменту малого об'єму речовини до величини цього об'єму:

де  $\vec{P}_{mi}$  - магнітний момент  $i$ -го атома з числа  $n$  атомів, що містяться в об'ємі  $\Delta V$ .

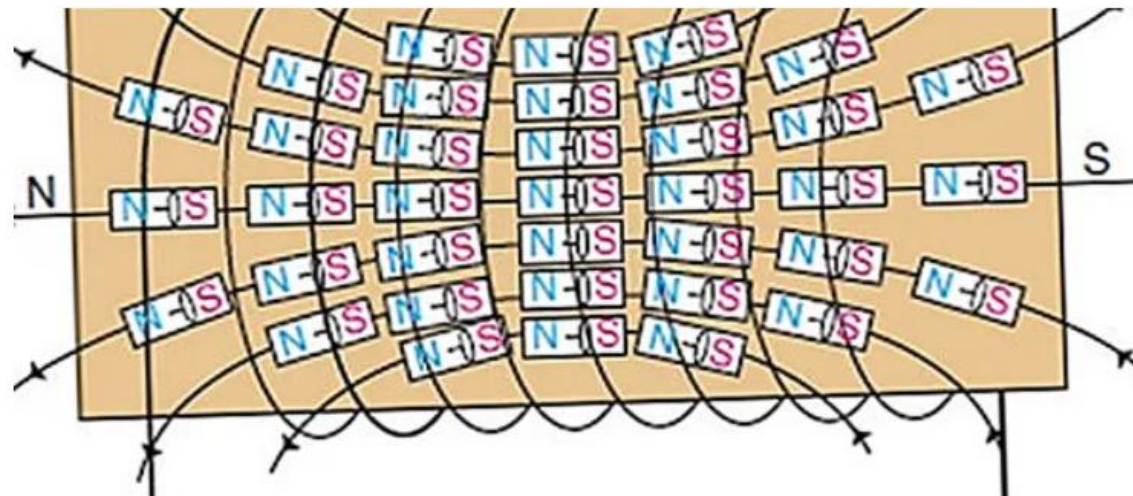
$$\vec{M} = \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^n \vec{P}_{mi},$$



## Намагніченість

Намагніченість  $\mathbf{M}$  – це густина магнітного моменту, тобто магнітний момент одиниці об'єму  $V$  речовини, характеристика магнітного стану тіла.

*У системі СІ розмірність  $M$  збігається з розмірністю напруженості поля ( $[M] = \text{А/м}$ ) і становить таку намагніченість, за якої  $1\text{ м}^3$  речовини має магнітний момент  $1 \text{ А}\cdot\text{м}^2$ .*



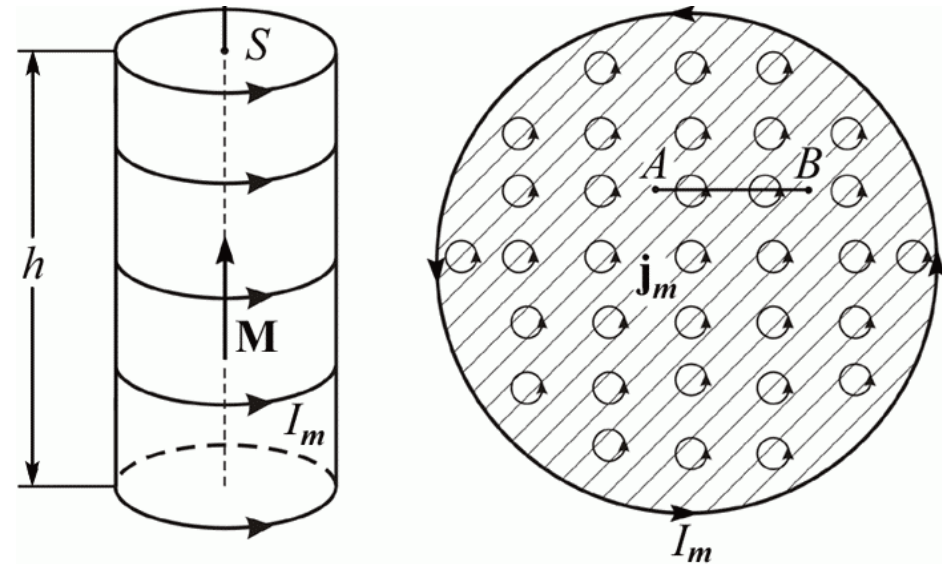
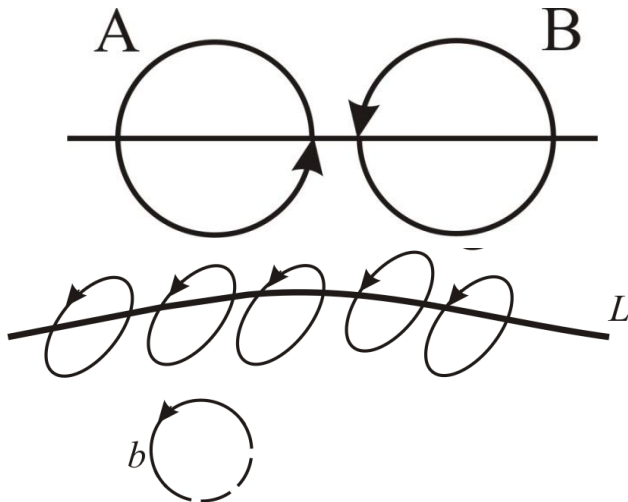
Для того щоб пов'язати вектор  $\vec{j}$  з величиною струмів  $I_{\text{мікро}}$ , розглянемо **рівномірно намагнічений** паралельно до осі циліндричний стержень:

## Магнітне поле в речовині

Кожен атомний струм в площині перерізу стержня, перпендикулярній до його осі, представляє собою **мікроскопічний контур**, причому всі мікроструми течуть в одному напрямку - проти годинникової стрілки.

Рівномірна намагніченість означає, що густина атомних циркулюючих струмів всередині матеріалу  $I_{\text{мікро}}$  всюди стала.

У місцях контакту окремих атомів і молекул **молекулярні струми** **протилежно спрямовані** і компенсують один одного.



**Некомпенсованими** залишаються лише струми, що течуть поблизу поверхні матеріалу, створюючи на поверхні матеріалу мікрострум  $I_{\text{мікро}}$ , який створює в просторі магнітне поле, рівне полю, яке створюється всіма молекулярними струмами.



## Закон повного струму

Закон повного струму для магнітного поля в речовині:

$$\oint_L \vec{B} d\vec{l} = \mu_0 (I_{\text{макро}} + I_{\text{мікро}}),$$

де  $I_{\text{мікро}}$  і  $I_{\text{макро}}$  - алгебраїчна сума макро- і мікрострумів крізь поверхню, що охоплює замкнутий контур  $L$ .

Вклад в  $I_{\text{мікро}}$  дають тільки молекулярні струми, *нанизані* на замкнутий контур  $L$ .



*Алгебраїчна сума сил мікрострумів* пов'язана з циркуляцією вектора намагніченості співвідношенням:

$$I_{\text{мікро}} = \oint_L \vec{j} d\vec{l},$$

$$\oint_L \left( \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{j} \right) d\vec{l} = I_{\text{макро}}.$$

тоді закон повного струму можна записати у вигляді

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{j}$$

Вектор  $\vec{H}$  називається *напруженістю магнітного поля*.

Закон повного струму для магнітного поля в речовині : *циркуляція вектора напруженості магнітного поля уздовж довільного замкнутого контуру  $L$  дорівнює алгебраїчній сумі макрострумів різь поверхню натягнуту на цей контур:*

$$\oint_L \vec{H} dl = I_{\text{макро}}.$$



## Магнітне поле в речовині

Намагніченість ізотропного середовища  $\vec{M}$  та напруженість магнітного поля  $\vec{H}$  пов'язані співвідношенням  $\vec{M} = \chi \vec{H}$ , де  $\chi$  - магнітна сприйнятливість середовища, коефіцієнт пропорційності, що характеризує магнітні властивості речовини.

Магнітна сприйнятливість та проникність для вибраних матеріалів

Середовище	Сприйнятність ( $\chi_m$ )	Проникність ( $\mu$ )	Відносна проникність ( $\mu_r$ )	Магнітне поле
Му-мугалт	20,000	$25,000 \times 10^{-6} \text{ Н/А}^2$	19900	при 0.002 Т
Пермалой	8000	$10,000 \times 10^{-6} \text{ Н/А}^2$	7960	при 0.002 Т
Електрична сталь	4000	$5000 \times 10^{-6} \text{ Н/А}^2$	3980	при 0.002 Т
ферит (нікельо-цинковий)		$20-800 \times 10^{-6} \text{ Н/А}^2$	16-640	
ферит (манганезо-цинковий)		$>800 \times 10^{-6} \text{ Н/А}^2$	640	
Сталь	700	$875 \times 10^{-6} \text{ Н/А}^2$	696	при 0.002 Т
Нікель	100	$125 \times 10^{-6} \text{ Н/А}^2$	99.5	при 0.002 Т
Платина	$2.65 \times 10^{-4}$	$1.2569701 \times 10^{-6} \text{ Н/А}^2$	1.0003	
Алюміній	$2.22 \times 10^{-5}$	$1.2566650 \times 10^{-6} \text{ Н/А}^2$	1.00002	
Водень	$8 \times 10^{-9}$ або $2.2 \times 10^{-9}$	$1.2566371 \times 10^{-6} \text{ Н/А}^2$	1	
Вакуум	0	$1.2566371 \times 10^{-6} \text{ Н/А}^2 (\mu_0)$	1	
Сапфір	$-2.1 \times 10^{-7}$	$1.2566368 \times 10^{-6} \text{ Н/А}^2$	0.999994	
Мідь	$-6.4 \times 10^{-6}$ або $-9.2 \times 10^{-6}$	$1.2566290 \times 10^{-6} \text{ Н/А}^2$	0.999994	
Вода	$-8.0 \times 10^{-6}$	$1.2566270 \times 10^{-6} \text{ Н/А}^2$	0.999992	

## Магнітна проникність

---

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} \vec{B} &= \vec{M}_m \mu_0 + \vec{H} \mu_0 \\ \vec{M} &= \chi \vec{H} \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \vec{B} = \chi \vec{H} \mu_0 + \vec{H} \mu_0 = \vec{H} \mu_0 (1 + \chi)$$

Магнітна проникність, як і магнітна сприйнятливість – відносні безрозмірні величини.

$$\mu = (1 + \chi)$$


У вакуумі відносна магнітна проникність  $\mu = 1$ , оскільки без речовини магнітна сприйнятливість дорівнює нулю:  
 $\chi = 0$ .

$$\vec{B} = \vec{H} \mu_0 \mu$$

Магнітна проникність  $\mu$

Аналогія - відносна діелектрична проникність вакууму  $\epsilon = 1$  і магнітна сприйнятливість без речовини  $\chi = 0$ .

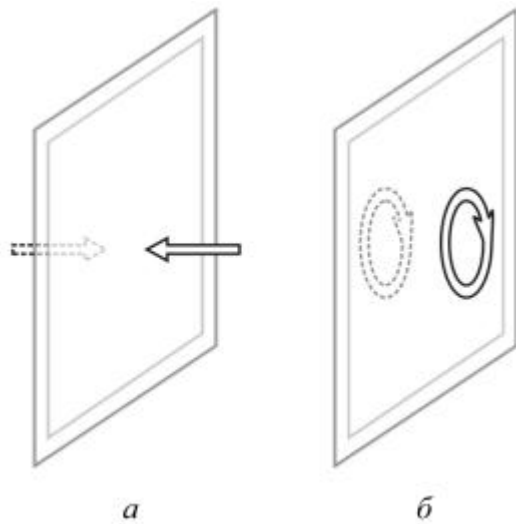
---



## Порівняння магнітного і електричного полів

**Електричний диполь** – система двох розділених у просторі електричних зарядів, однакових за значенням і протилежних за знаком, тобто полярний (звичайний) вектор (електричний диполь позначають стрілкою).

**Магнітний диполь**, утворений рухом електричних зарядів, умовно зображують коловим електричним струмом; він є аксіальним вектором (тобто вектором в орієнтованому просторі, який зі зміною орієнтації простору на протилежну перетворюється на протилежний вектор).



Дзеркальне відбиття:  
а – електричного диполя;  
б – магнітного диполя

У макроскопічному процесі магнітним диполем є замкнений контур електричного струму в провіднику.

Магнітні властивості речовини під час мікроскопічних процесів зумовлено внутрішніми формами мікроруку електричних зарядів, які описуються квантовою механікою.

**Мікроскопічний магнітний диполь створюється за рахунок таких процесів:**

1. зміни орбітального моменту електронної оболонки атома (іона, молекули), яка приводить до діамагнітної складової намагніченості;
2. «власного обертання», тобто спіну електронів, який зумовлює утворення парамагнітної та феромагнітної складових намагніченості;
3. наявності магнетизму в атомному ядрі (ядерний магнетизм дуже слабкий).

## Мікромагнетизм

---

В основному стані атома водню ( $1s^1$ -стані) *орбітальний момент дорівнює нулю* – тому магнітний момент зумовлюється *тільки спіном електрона*.

В атомі гелію ( $1s^2$ ) як спіновий, так і орбітальний моменти дорівнюють нулю, тому можливий лише індукований зовнішнім полем момент. Аналогічно для молекули водню  $H_2$ .

*В атомах, іонах та молекулах із повністю заповненими електронними оболонками спіновий, і орбітальний моменти рівні нулю, якщо електронні оболонки частково незаповнені то моменти відмінні від нуля.*

Для електронів може бути два типи моментів («мікроскопічного струму»): орбітальні, зумовлені перенесенням центра ваги електронів у атомі; спінові, зумовлені власним моментом електронів.

**Характеристикою магнетизму є орбітальний і спіновий магнітні моменти електронів.**

Протони й нейтрони також мають магнітні моменти, але ядерний магнетизм порівняно з електронним малий (приблизно у тисячу разів менший), оскільки власні магнітні моменти обернено пропорційні масам частинок.

Таким чином магнітні властивості речовини визначаються властивостями електронів (електрон має масу приблизно на три порядки меншу в порівнянні з протоном).

В окремих випадках – (важливих для спеціальних досліджень і застосувань у фізиці, хімії та біології) – ядерний магнетизм становить значний інтерес (ефекти ядерного магнітного резонансу та розмагнічування ядер, який застосовують для глибокого охолодження і досягнення наднизьких температур).



## Речовина в магнітному полі

Мікроскопічні густини струмів в намагніченому речовині складні і змінюються навіть в межах одного атома.

Характеристикою намагніченого стану речовини служить векторна величина  $\vec{M}$  намагніченість, що дорівнює відношенню магнітного моменту об'єму речовини до величини цього об'єму:

$$\vec{M} = \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^n \vec{P}_{mi},$$

де  $\vec{P}_{mi}$  - магнітний момент  $i$ -го атома з числа  $n$  атомів, що містяться в об'ємі  $\Delta V$ .

Магнетики поділяються на групи: діамагнетики, парамагнетики і феромагнетики.

Якщо магнітне поле **слабо посилюється** в речовині, то ця речовина називається **парамагнетиком** ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ )

$$\mu = \frac{B}{B_0} > 1$$

Якщо магнітне поле **послаблюється** в речовині, то ця речовина називається **діамагнетиком** ( $\text{Bi}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  і ін.).

$$\mu = \frac{B}{B_0} < 1$$

Речовини, що **багатократно посилюють** магнітне поле називають **феромагнетиками** ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  та ін.).

$$\mu = \frac{B}{B_0} \gg 1$$



Діамагнетизм пов'язаний з орбітальним рухом електронів, що відбувається в атомах. Діамагнетизм зумовлює **незначне зменшення кутової швидкості орбітального руху** при внесенні атома в магнітне поле. Рух електрона орбітою можна розглядати як замкнений струм.

У разі внесення контуру зі струмом у магнітне поле, згідно із законом електромагнітної індукції Фарадея, у ньому виникає додаткова електрорушійна сила (ЕРС), у результаті чого сила струму в контурі змінюється, і з'являється додатковий магнітний момент. Відповідно принципу Ленца цей момент напрямлений так, щоб протидіяти зовнішньому полю, яке зумовлює індукцію, тобто індукований момент напрямлений проти поля, що за означенням є основною ознакою діамагнетика.

**З принципу Ленца випливає, що діамагнетик має виштовхуватися з магнітного поля.**

Оскільки стан електронних оболонок атомів та іонів майже не залежать від температурних коливань кристалічної ґратки, то й діамагнітна напрямленість, маючи від'ємне значення, слабо змінюється залежно від температури.

**Діамагнетизм, наведений зовнішнім магнітним полем  $H$ , нагадує електричну поляризацію зміщення електронних орбіталей, індуквану зовнішнім електричним полем  $E$ .**



## Діамагнетизм

**Діамагнетизм** (від грец. Dia - розбіжність) - властивість речовин намагнічуватися протилежно до прикладеного магнітного поля.

Діамагнетиками називаються речовини, магнітні моменти атомів яких при відсутності зовнішнього поля дорівнюють нулю, тому що магнітні моменти всіх електронів атома взаємно скомпенсовані (наприклад інертні гази, водень, азот, NaCl, Bi, Cu, Ag, Au і ін.). При внесенні діамагнітної речовини в магнітне поле його атоми набувають наведених магнітних моментів  $\Delta P_m$  спрямованих протилежно до вектора  $\vec{B}$

Вектор намагніченості діамагнетика дорівнює

$$\vec{M} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} \chi = \vec{H} \cdot \chi,$$

Для всіх діамагнетиків  $\chi < 0$

Вектор магнітної індукції власного магнітного поля, створюваного діамагнетиком при його намагнічуванні в зовнішньому полі спрямований в бік, протилежний до напрямку зовнішнього поля (на відміну від діелектрика в електричному полі).

Для діамагнетиків  
магнітна сприйнятливість середовища.

$$|\chi| \sim 10^{-6} \div 10^{-5}.$$

Речовина	$i_{\text{мол}} \cdot 10^{-6}$
He	-2,02
Cu	-5,41
Zn	-11,40
Ag	-21,50
Au	-29,59
Bi	-284,0
CO <sub>2</sub>	-21



## Парамагнетизм

**Парамагнетизм** (від грец. Para - біля) - властивість речовин в зовнішньому магнітному полі намагнічуватися в напрямку цього поля. Як результат всередині парамагнетика до дії зовнішнього поля додається дія наведеного внутрішнього поля.

**Парамагнетиками** називаються речовини, атоми яких мають при відсутності зовнішнього магнітного поля, відмінний від нуля магнітний момент  $\vec{P}_m$

До парамагнетиків належать лужні метали,  $O_2$ ,  $NO$ ,  $FeCl_2$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Li$ . При відсутності зовнішнього магнітного поля намагніченість парамагнетика  $J = 0$ , оскільки вектори різних атомів орієнтовані безладно.

При внесенні парамагнетика в зовнішнє магнітне поле, відбувається переважна орієнтація власних магнітних моментів атомів у напрямку поля, тому парамагнетик намагнічується.

Значення магнітної сприйнятливості для парамагнетиків додатні  $\chi > 0$  і знаходяться в межах  $\sim 10^{-5} \div 10^{-3}$ , тобто за модулем приблизно як і у діамагнетиків.

Речовина	$\chi_{\text{мол}} \cdot 10^{-6}$	Речовина	$i_{\text{мол}} \cdot 10^{-6}$
Mg	13,25	Sr	91,2
Na	15,1	Ti	161,0
Rb	18,2	U	414,0
Ba	20,4	Pu	627,0
K	21,25	FeS	1074,0
Li	24,6	EuCl <sub>3</sub>	2650,0
Ca	44,0	CoCl <sub>3</sub>	121660,0



## Ферромагнетизм

До **ферромагнетиків** (ferrum - залізо) відносяться речовини, магнітна сприйнятливість  $\chi$  яких додатня і дуже велика.

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \qquad \vec{B} = (\vec{H} + \vec{M})\mu_0$$

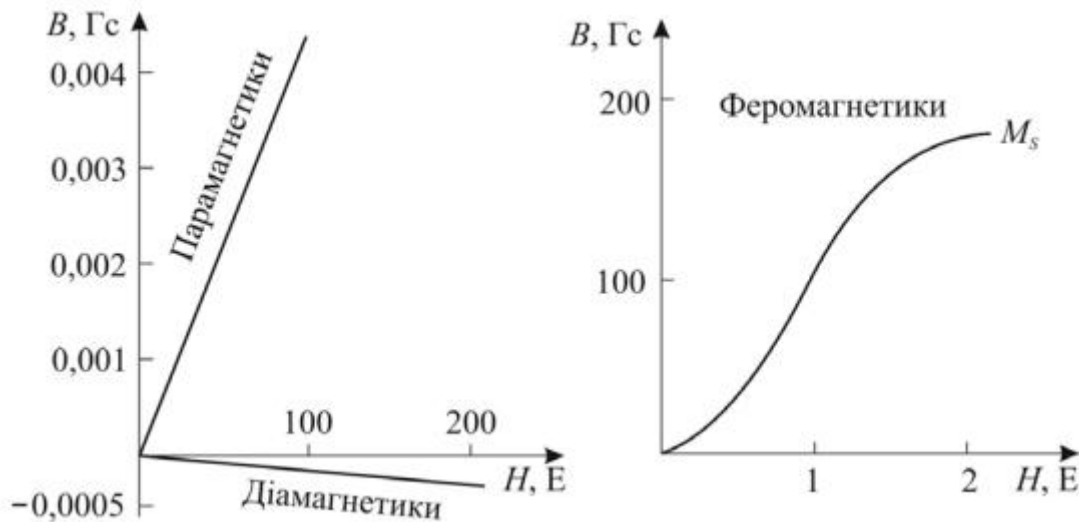
**Намагніченість** і **магнітна індукція** ферромагнетиків ростуть зі збільшенням напруженості магнітного поля нелінійно, і в полях  $\sim 8 \cdot 10^3$  А/м намагніченість ферромагнетиків досягає граничного значення, а вектор магнітної індукції зростає лінійно з збільшенням напруженості поля :

$$\vec{B} = \vec{M}_m \mu_0 + \vec{H} \mu_0.$$

*Наявність у ферромагнетиків спонтанного магнітного моменту при відсутності зовнішнього магнітного поля означає, що електронні спіни і магнітні моменти атомних носіїв магнетизму **впорядковано** орієнтовані в речовині.*

1. Ферромагнетики - речовини, що володіють спонтанною намагніченістю, залежною від зовнішніх впливів - магнітного поля, деформації, температури.
2. У ферромагнетиків магнітна сприйнятливість додатня і велика – близько  $10^4$ -  $10^5$ .
3. В ферромагнетиках відбувається різке посилення зовнішніх магнітних полів.
4. **Магнітна сприйнятливість ферромагнетиків складним чином залежить від величини магнітного поля.**
5. Типовими ферромагнетиками є Fe, Co, Ni, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, а також сполуки ферромагнітних матеріалів з неферромагнітними: Fe<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>Mn, ZnCMn<sub>3</sub>
6. Внутрішнє магнітне поле в ферромагнетиках, на відміну від діа- і парамагнетиків, може в сотні разів перевершувати зовнішнє магнітне поле.





## Магнетики

Залежність індукованого магнітного моменту від прикладеного магнітного поля

На магнітні властивості речовини впливають внутрішні взаємодії (електричної і магнітної природи) між частинками – носіями магнітного моменту (атомами, іонами, молекулами).

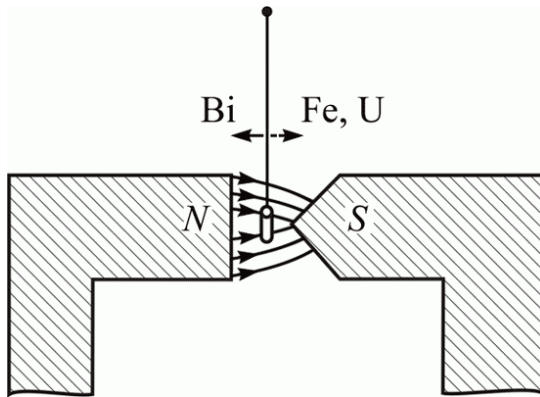
Завдяки цим взаємодіям іноді енергетично вигідніша ситуація, за якої речовина має самовільну (без дії зовнішнього магнітного поля) впорядкованість орієнтації магнітних моментів частинок – **ферромагнетизм**.

У **діамагнетиках** власних магнітних моментів немає – намагнічування індукується зовнішнім полем.

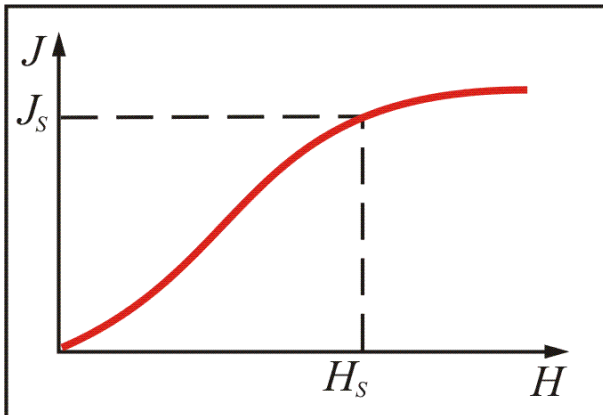
**Парамагнетизм** зумовлюється наявністю власних магнітних моментів, але вони неупорядковані при відсутності зовнішнього магнітного поля. Намагнічування в парамагнетиках індукується зовнішнім магнітним полем через орієнтацію вже існуючих власних магнітних моментів.



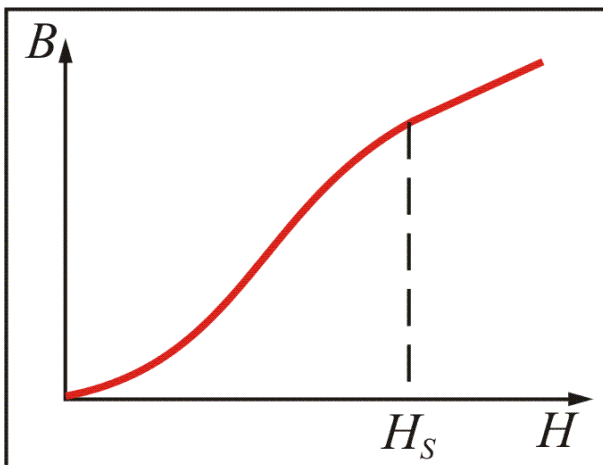
## Основні властивості ферромагнетиків



Ферромагнетики (Fe, Co, Ni та ін.) і парамагнетики (U, Pu, FeS) **втягуються** в область сильнішого поля, діамагнетики (Bi) - **виштовхуються** з області сильного поля.

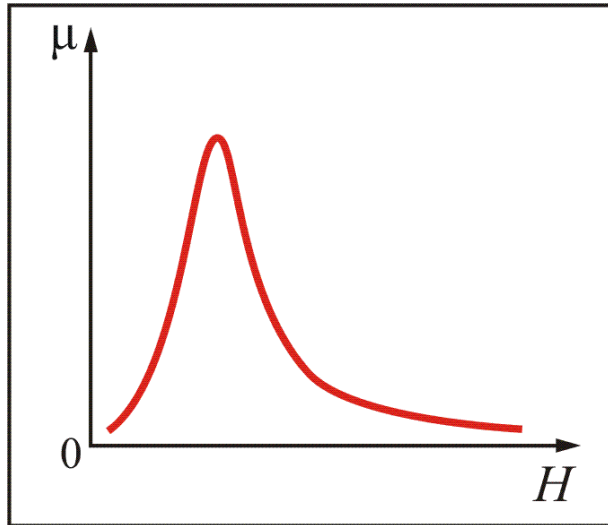


Спостерігається нелінійна залежність намагніченості від напруженості магнітного поля  $H$ .  
При  $H > H_s$  спостерігається магнітне насичення.

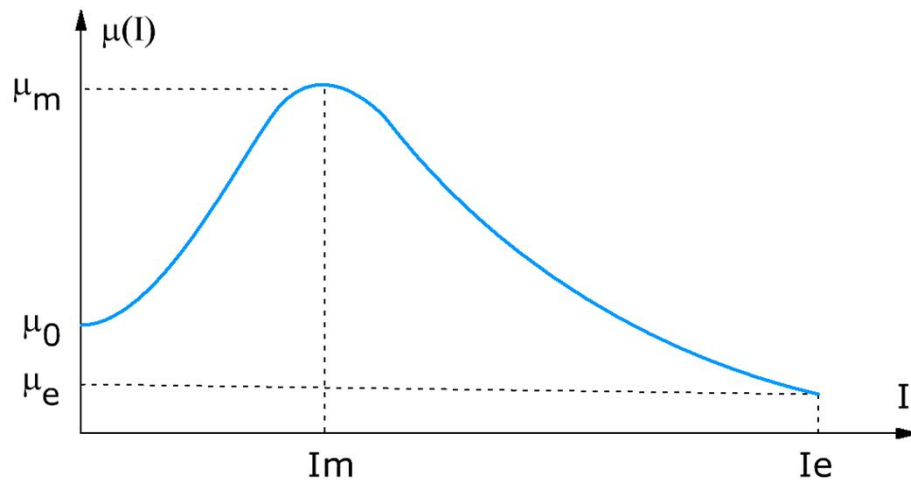


При  $H < H_s$  залежність магнітної індукції  $B$  від  $H$  нелінійна, а при  $H > H_s$  - лінійна

## Основні властивості феромагнетиків



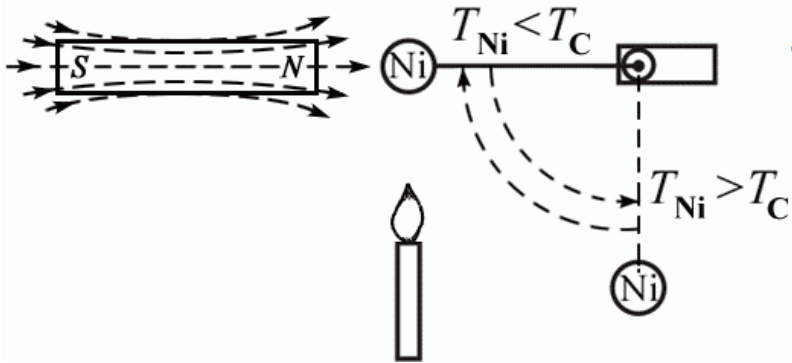
Залежність відносної магнітної проникності  $\mu$  від  $H$  має складний характер, причому максимальні значення  $\mu$  дуже великі ( $10^3 \div 10^6$ ).



Залежність магнітної проникності феромагнетиків від напруженості магнітного поля - *крива Столетова*.



## Температура Кюрі



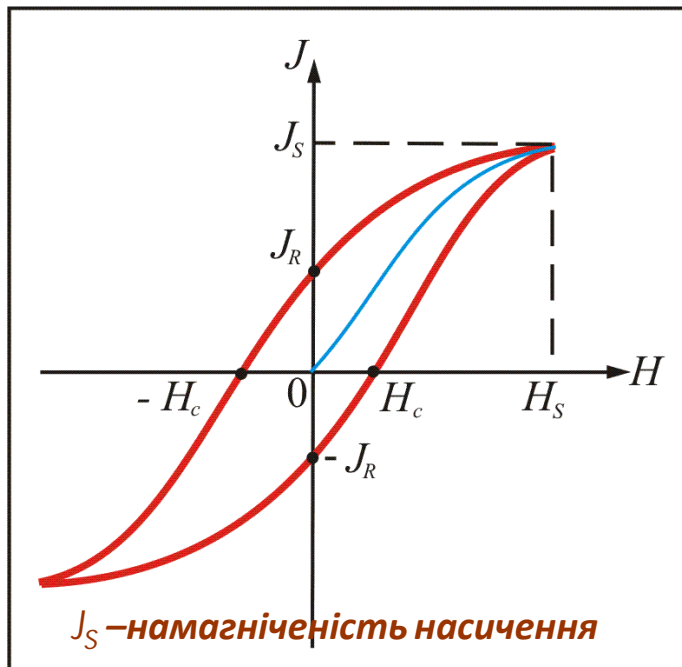
Для кожного феромагнетика існує характеристична температура, вище якої ця речовина втрачає свої магнітні властивості – **температура Кюрі** ( $T_K$ ), .

*Для нікелю температура Кюрі дорівнює 360 °C. Якщо підвісити зразок нікелю поблизу полум'я пальника так, щоб він знаходився в полі постійного магніту, то холодний зразок може розташовуватися горизонтально притягаючись до магніту. У міру нагрівання зразка і досягнення температури  $T > T_K$  феромагнітні властивості у нікелю зникають і зразок нікелю падає. Охолонувши до температури нижче точки Кюрі, зразок знову притягнеться до магніту. Нагрівшись, знову падає. Періодичні коливання триватимуть поки горить пальник.*

**Наявність температури Кюрі пов'язано з руйнуванням при  $T > T_K$  упорядкованого стану магнітної підсистеми кристалу (паралельної орієнтації магнітних моментів).**

Матеріал	Fe	Co	Ni	Gd	Dy	Ho	Tm
Температура Кюрі, К	1043	1403	631	289	87	20	25

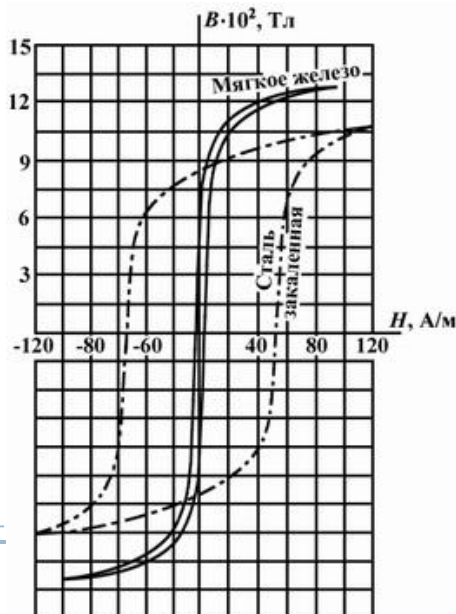




$J_S$  – намагніченість насичення

$J_R$  - залишкова намагніченість

$H_c$  – коерцитивна сила



## Петля гістерезису. Намагніченість насичення. Коерцитивна сила

Для феромагнетиків спостерігається існування магнітного **гістерезису**.

**Петля гістерезису** - графік залежності намагніченості речовини від напруженості магнітного поля  $H$ .

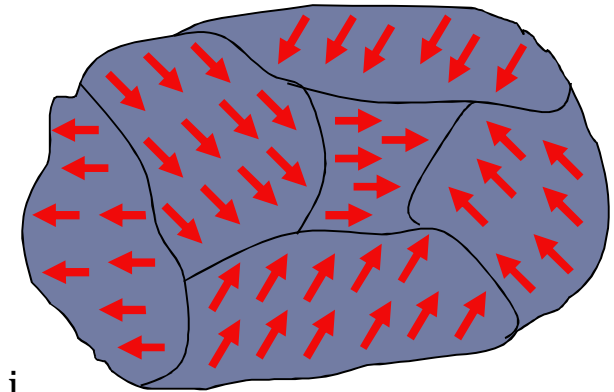
- Намагніченість  $M_S$  при  $H = H_S$  називається **намагніченістю насичення**.
- Намагніченість  $M_R$  при  $H = 0$  називається **залишковою намагніченістю** (використовується для створення постійних магнітів)
- Напруженість  $H_c$  магнітного поля, за умови, коли феромагнетик повністю розмагнічений, називається коерцитивною силою (характеризує здатність феромагнетика зберігати намагнічений стан). **Великою** коерцитивною силою (широкою петлею гістерезису) характеризуються **магнітотверді матеріали** (використовуються для виготовлення постійних магнітів)  
**Малу** коерцитивну силу мають **магнітомяккі матеріали** (використовуються для виготовлення осердь трансформаторів).

## Феромагнетизм.

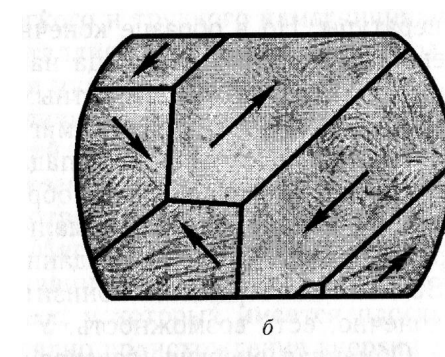
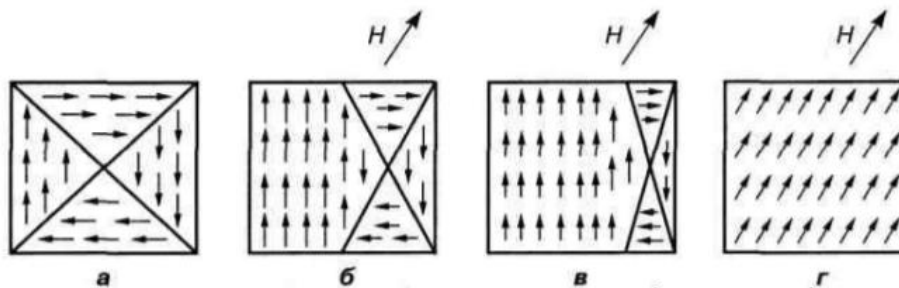
Атоми феромагнетиків володіють постійним магнітним моментом і можуть утворити систему з іншими атомами з паралельним магнітним моментом з переходом в стан з нижчою енергією

Результат - виникають мікроскопічні області (магнітні домени), в яких магнітні диполі є паралельними.

При температурах вищих критичної температури Кюрі, тепловий рух атомів руйнує феромагнітне впорядкування і матеріал перестає бути феромагнетиком



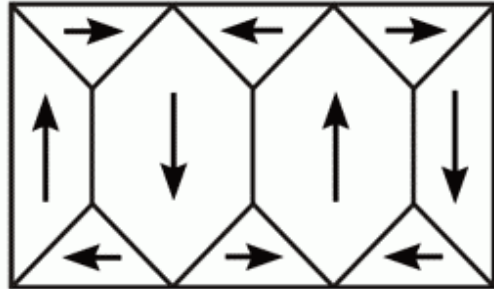
У сильному магнітному полі домени змушені об'єднуватися в більші області, орієнтовані по зовнішньому полю - коли зовнішнє поле вимикають, електрони в оболонках підтримують впорядкування і спостерігається залишковий магнетизм (явище гістерезису)



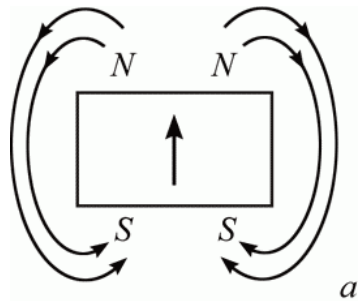


## Ферромагнетизм . Домени

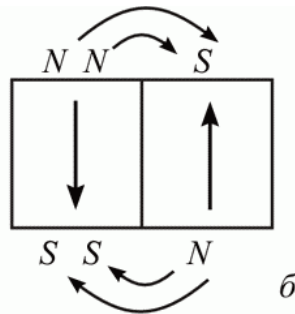
Самовільно намагнічуються лише малі монокристали ферромагнітних матеріалів (нікелю або заліза). Шматок заліза розбитий на області ( $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  см) намагнічені до насичення області - домени.



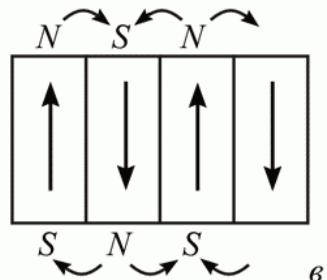
*Вектори намагніченості доменів за відсутності зовнішнього магнітного поля орієнтовані таким чином, що повний магнітний момент ферромагнітного матеріалу дорівнює нулю.*



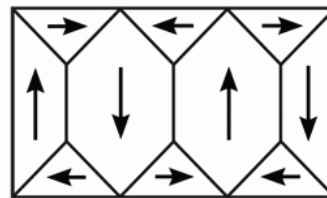
а



б



в



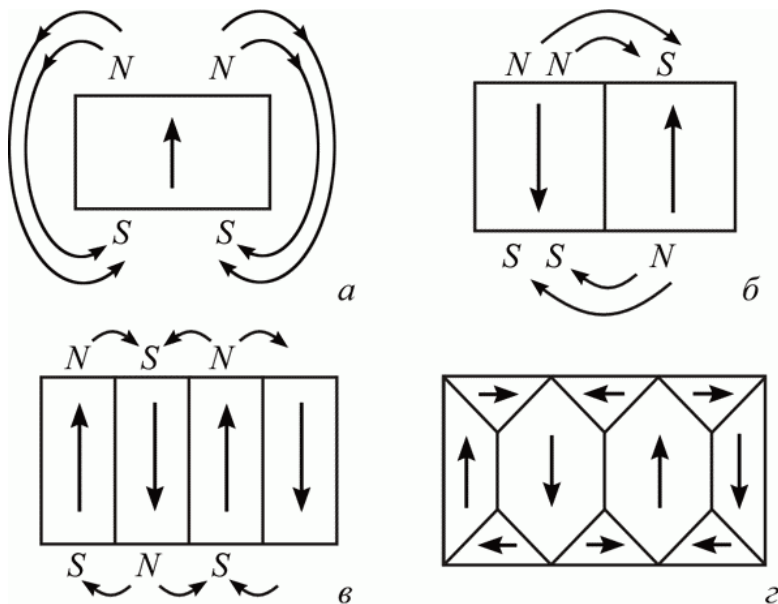
г

Якби при відсутності зовнішнього поля кристал становив би єдиний домен, то це призвело б до виникнення магнітного поля, що володіло б певною енергією.

Розбиваючись на домени, ферромагнітний кристал зменшує енергію магнітного поля.

При цьому, за умови появи косокутних областей, отримується стан ферромагнітного кристала, при якому зовнішнє магнітне поле відсутнє

## Ферромагнетизм. Енергія кристала.



*Розбиття кристала на домени зменшує загальну енергію системи пропорційно об'єму кристала.*

У монокристалі реалізується таке розбиття на **доменні структури**, яке відповідає **мінімуму вільної енергії ферромагнетика**.

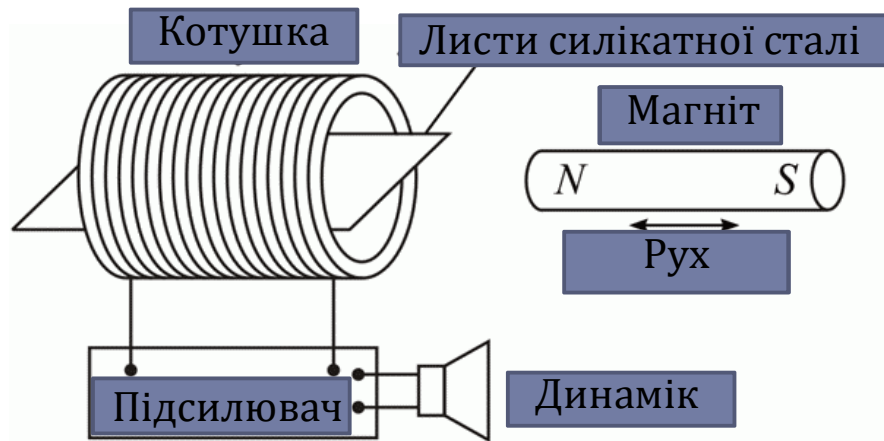
Якщо **помістити** ферромагнетик, розбитий на домени, в **зовнішнє магнітне поле**, то в ньому починається **рух доменних стінок**.

Стінки переміщуються таким чином, щоб **областей з орієнтацією вектора намагніченості по полю стало більше**, ніж областей з **протилежного орієнтацією**.

**Рух доменних стінок зменшує енергію ферромагнетика в зовнішньому магнітному полі.**

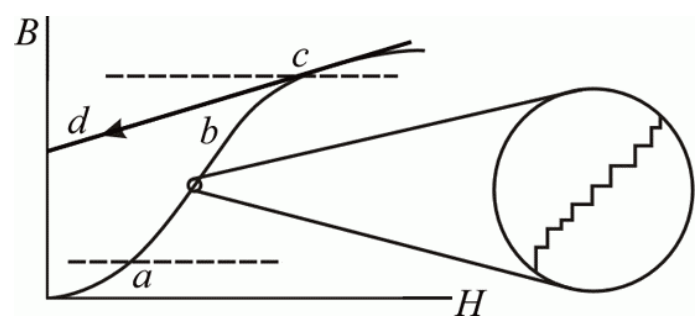
У міру наростання магнітного поля весь кристал перетворюється в один великий домен з магнітним моментом, орієнтованим по полю.





## Ефект Баркгаузена

*Рух доменних стінок при зростанні магнітного поля призводить до характерного шуму (ефект Баркгаузена).*



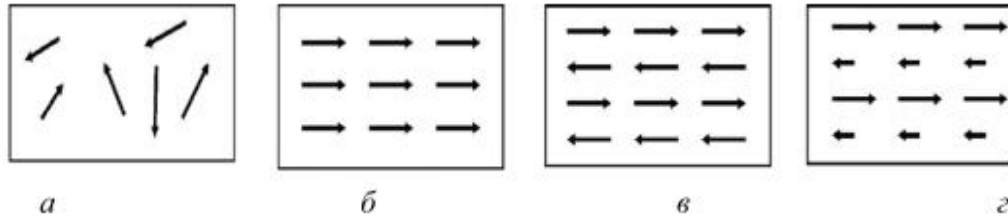
### Намагнічування полікристалічного феромагнетика:

- a - область оборотного намагнічування;
- b, c - необоротне намагнічування;
- d - зміна намагнічування при виключенні зовнішнього магнітного поля.

*Вставка - збільшений детальний хід процесу намагнічування*



## Типи феромагнітного впорядкування



Схеми впорядкування магнітних моментів окремих атомів:

а – парамагнетик; б – феромагнетик;  
в – антиферомагнетик; г – феримагнетики

Магнітна структура твердого тіла характеризується різними видами самовольної (спонтанної) впорядкованості.

Кристали й полікристали, власні атомні магнітні моменти яких орієнтовані паралельно один одному, називають *феромагнетиками*.

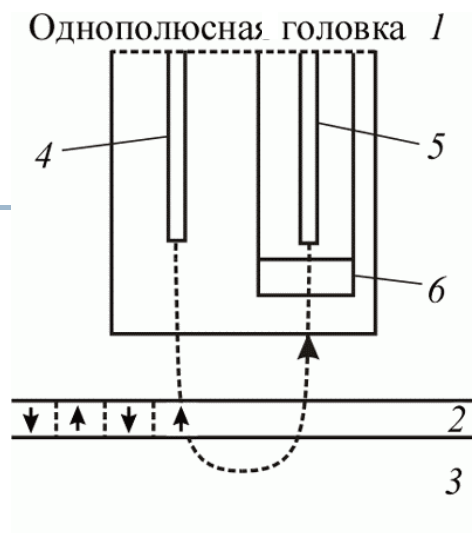
*Антиферомагнетиками* називають речовини, у яких сусідні атомні магнітні моменти розміщені антипаралельно.

Антиферомагнетизм і феромагнетизм можуть співіснувати в одному кристалі – це означає, що антиферомагнітна компенсація атомних магнітних моментів виявляється неповною *феримагнетизмом*, а такі речовини – *феритами*.

Крім порівняно простих колінарних феро-, антиферо- й феримагнітних атомних структур спостерігаються і більш складні – неколінарні магнітні структури.

Таким чином, магнітні властивості речовини можна умовно поділити на *слабкий магнетизм* (діамагнетизм, парамагнетизм) та *сильний магнетизм* (феромагнетизм, антиферомагнетизм і феримагнетизм).





Магнітна речовина нанесена тонким шаром на основу твердого диска.

Кожен біт інформації представлений групою магнітних доменів (в ідеальному випадку - одним доменом).

Для перемагнічування домену (зміни напрямку вектора його намагніченості) використовується поле записуючої головки.

Енергія, необхідна для цього, залежить від об'єму домену та наявності додаткових стабілізуючих шарів, що перешкоджають самовільному розмагнічуванню. При цьому використовується запис на вертикально орієнтовані домени і досягається густина запису до  $450 \text{ Гб} / \text{см}^2$

Феромагнітні матеріали відіграють значну роль в сучасній техніці.

**Магнітом'які** матеріали використовуються в електротехніці при виготовленні трансформаторів, електромоторів, генераторів, техніці зв'язку і радіотехніці;

**Магнітотверді** матеріали застосовують при виготовленні постійних магнітів.

Широке поширення в радіотехніці, особливо в високочастотній радіотехніці отримали **ферити** - феромагнітні неметалеві матеріали - сполуки оксидів заліза з оксидами інших металів. **Ферити** поєднують феромагнітні і напівпровідникові властивості, саме з цим пов'язано їх застосування як магнітних матеріалів в радіоелектроніці.

Ферити володіють високим значеннями намагніченості і температурами Кюрі.



## Лекція 6

---

### Механізми виникнення діа- та парамагнітних властивостей

1. Сильний та слабкий магнетизм
2. Ларморівський діамагнетизм
3. Типи діамагнетизму
4. Аналіз причин парамагнітних властивостей
5. Парамагнетизм-Механізм Ланжевена-Кюрі
6. Правила Хунда
7. Заповнення електронами оболонок. Магнітні моменти атомів
8. Магнітні моменти іонів
9. 4f-метали (лантаноїди)
10. 3d- та 4f-метали – порівняння
11. Температурна залежність магнітної сприйнятливості парамагнетиків
12. Парамагнетизм-Механізм Паулі
13. Температурна залежність  $\chi$  при парамагнетизмі Паулі
14. Парамагнетизм металів-підсумок



## Спін електрона

Якщо основною фізичною причиною діамagnetизму можна вважати орбітальний рух електронів у атомах та іонах, то парамагнетизм зумовлений спіновими моментами частинок.

**Спін** – не наслідок просторового обертання, а властивість елементарної частинки, що визначає зокрема її поведінку в «колективі» інших частинок.

Проекції спінового моменту для одних частинок можуть бути лише цілими, а для інших – тільки півцілими; нульовий спін зараховують до цілого

Зі спіном пов'язаний механічний момент імпульсу  $S$ : 
$$S = [s(s + 1)]^{\frac{1}{2}} \hbar.$$

Величину спіну позначають буквою  $s$ , а частинка зі спіном  $s$  володіє моментом імпульсу  $S$

Як показав Дірак, частинка зі спіном  $1/2$  та електричним зарядом  $e$  має магнітний момент

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$$

магнетон Бора

Частинка	Заряд	Маса	Спін	Магнітний момент
$e$	-1	1	$\frac{1}{2}$	-1
$n$	0	1840	$\frac{1}{2}$	$\frac{1,9}{1840}$
$p$	+1	1838	$\frac{1}{2}$	$\frac{2,8}{1838}$

Магнітний момент електрона може орієнтуватися у просторі тільки двома способами: або за полем, або проти нього. Відповідно, момент імпульсу електрона завжди орієнтується  $2s + 1$  способами; якщо спін  $s = 1/2$ , то цих способів лише два.



## Сильний та слабкий магнетизм

---

За характером взаємодії з магнітним полем і особливостями внутрішньої магнітної структури речовини поділяють на **магнітнвпорядковані** й **магнітнневпорядковані**.

Магнітні властивості магнітнвпорядкованих речовин проявляються сильно, магнетизм магнітнневпорядкованих твердих тіл слабкий.

Терміни «слабкий» і «сильний» магнетизм умовні!

У слабких магнетиках відносна магнітна проникність  $\mu \approx 1$  мало відрізняється від вакууму, де  $\mu = 1$ . У «сильних» магнетиках значення  $\mu$  велике– досягає сотень тисяч.

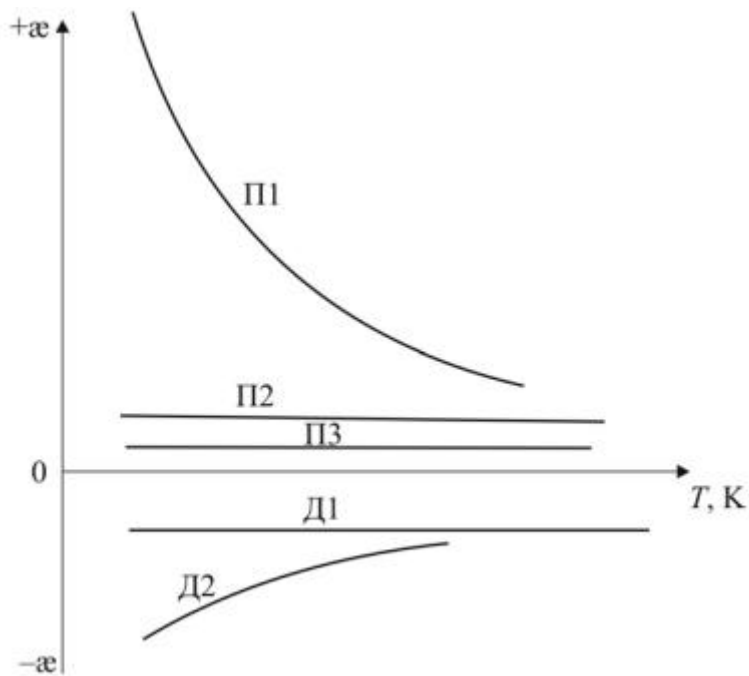
*Для більшості технічних розрахунків, пов'язаних із поширенням або поглинанням електромагнітних хвиль у кристалах слабким магнетизмом можна нехтувати.*

**Але**

У криогенній техніці саме завдяки слабкому парамагнетизму можна досягнути наднизьких температур. В техніці фізичного експерименту, і в медицині методи електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) й ядерного магнітного резонансу (ЯМР) є найважливішими методами дослідження і діагностики, хоча й використовують слабкий магнетизм.







Температурна залежність магнітної сприйнятливості  $\chi$  у разі слабого магнетизму:

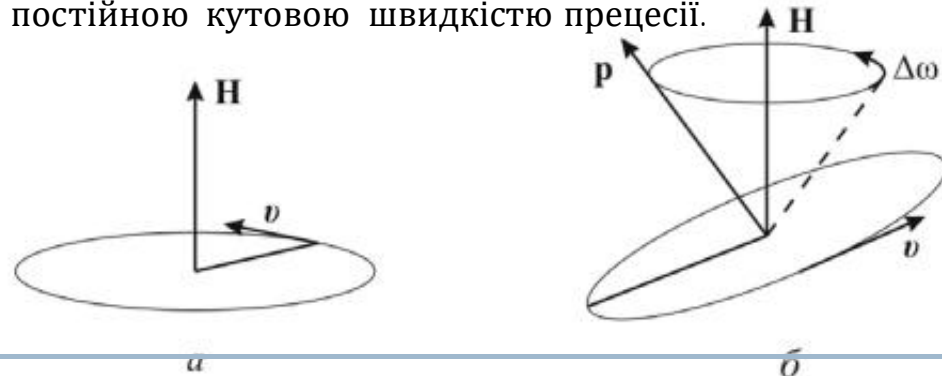
- П1 – ланжевенівській парамагнетик з  $\chi(T)$ , що змінюється за законом Кюрі;
- П2 – парамагнетизм у металах;
- П3 – Ван-Флеківський парамагнетизм;
- Д1 – діамагнетизм;
- Д2 – діамагнетизм у фулеритах і нанотрубках

## Ларморівський діамагнетизм

**Фізична природа діамагнетизму** полягає у виникненні індукованих зовнішнім магнітним полем вихрових мікроскопічних струмів пов'язаних зі спіральним обертанням (прецесією орбіти) електронів зі змінною кутовою швидкістю.

**Основним механізмом** намагнічування для всіх речовин є **ларморівський діамагнетизм**, що виникає за рахунок прецесії електронних орбіталей атомів. Прецесія в зовнішньому магнітному полі  $H$  відбувається завжди (**теорема Лармора**).

У магнітному полі виникає «гальмування» – колова частота обертання електрона  $\omega$  зменшується на величину  $\Delta\omega$ . Нормаль до площини орбіти описує конус навколо вектора магнітного поля  $H$  з постійною кутовою швидкістю прецесії.



## Типи діамагнетизму

У **металах**, окрім ларморівського, наявний **діамагнетизм Ландау**, який полягає у квантуванні руху вільних електронів провідності у магнітному полі і також характеризується малим значенням магнітної сприйнятливості ( $\chi = -10^{-5}$ ).

До речовин з діамагнітними властивостями належать :

1. усі речовини, атоми, іони або молекули яких не мають власного результуючого магнітного моменту;
2. органічні сполуки з неполярним зв'язком, у яких молекули чи радикали або не мають магнітного моменту, або діамагнітний ефект у них домінує над парамагнітним; у цих сполуках  $\chi \approx - (10^{-5} \dots 10^{-6})$  і володіє анізотропією;
3. кристалічні речовини, зокрема деякі метали (Zn, Au, Hg), сплави металів і хімічні сполуки, в іонах яких переважає діамагнетизм (іони, подібні до атомів інертних газів:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ).

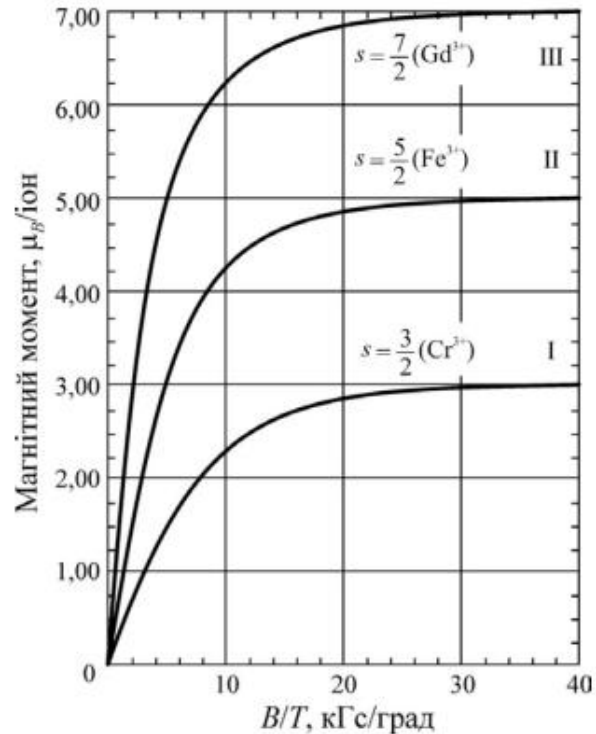
Отже, **діамагнетизм** властивий усім речовинам і є переважним видом магнетизму в речовинах із **заповненими електронними оболонками** (багато діелектриків, напівпровідники, деякі метали). Для кристалів германію  $\chi = -8 \cdot 10^{-6}$ , кремнію  $\chi = -3 \cdot 10^{-6}$ , міді  $\chi = -6 \cdot 10^{-6}$ , срібла  $\chi = -22 \cdot 10^{-6}$ . Для вісмуту, сурми, графіту та інших напівметалів діамагнітна сприйнятливість анізотропна.

Збільшене від'ємне значення магнітної сприйнятливості ( $-\chi$ ) спостерігається не тільки у графіті, але і в інших модифікаціях вуглецю – фулеренах та вуглецевих нанотрубках. У цих матеріалах  $-\chi$  зростає зі зниженням абсолютної температури.

Підсилення діамагнетизму в напівметалах може свідчити про тенденцію до переходу в надпровідний стан. Надпровідник виштовхує із себе магнітне поле (тобто у ньому  $\mu = 0$ ), тому його магнітна сприйнятливості рівна  $\chi = -1$ . Така поведінка надпровідників спричиняють електричні струми, що проходять у їх тонкому поверхневому шарі, екрануючи об'єм від зовнішніх магнітних полів - в масивному надпровіднику магнітне поле дорівнює нулю.



## Аналіз причин парамагнітних властивостей



Зі зростанням зовнішнього магнітного поля всі магнітні моменти парамагнітних частинок орієнтуються по полю, тому й залежність  $M(H)$  стає нелінійною – спостерігається магнітне насичення

**Парамагнетизм** характерний для речовин, структурні одиниці (атоми, молекули, іони, атомні ядра) яких мають власний магнітний момент, але без дії зовнішнього поля ці моменти орієнтовані хаотично, тому **в цілому намагніченість дорівнює нулю**.

У зовнішньому магнітному полі  $H$  магнітні моменти структурних одиниць парамагнетика орієнтуються переважно у напрямку поля, причому з підвищенням інтенсивності прикладеного поля намагніченість парамагнетиків лінійно зростає.

**Магнітні моменти** в атомах або іонах, зумовлюючі парамагнетизм речовин, можуть спричинятись як спіновим моментом самих електронів (**спіновим** парамагнетизмом), так і рухом електронів навколо ядра атома (**орбітальним** парамагнетизмом).



## Парамагнетизм-Механізм Ланжевена–Кюрі

Відповідно до механізму Ланжевена–Кюрі парамагнітна сприйнятливість підвищується у процесі охолодження кристала за законом Кюрі:  $\chi \sim K/T$ , де  $K$  – константа Кюрі.

У разі механізму *парамагнетизму Паулі* парамагнітна сприйнятливість хоч і перевищує діамагнітну, але *не залежить від температури*.

Для парамагнетизму Ван Флека (характерний для деяких молекулярних сполук) магнітна сприйнятливість теж невелика і слабо залежить від температури

Причиною існування власних магнітних моментів атомів та іонів є некомпенсовані в незаповнених d- або f-орбіталах спінові моменти електронів.

*В перехідних металах магнітні моменти створюються 3d-електронами в M-оболонці атомів.*

В атомах K і Ca d-орбіталь зовсім незаповнені, а в атомах Cu і Zn ця орбіталь цілком заповнена (спінові магнітні моменти електронів попарно скомпенсовані).  
Наслідок:

*атоми K, Ca, Cu і Zn не є парамагнітними.*

Елемент		K (n = 1)		L (n = 2)		M (n = 3)		N (n = 4)	
Символ	Атомний номер	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
K	19	2	2	6	2	6	–	1	–
Ca	20	2	2	6	2	6	–	2	–
Sc	21	2	2	6	2	6	1	2	–
Ti	22	2	2	6	2	6	2	2	–
V	23	2	2	6	2	6	3	2	–
Cr	24	2	2	6	2	6	5	1	–
Mn	25	2	2	6	2	6	5	2	–
Fe	26	2	2	6	2	6	6	2	–
Co	27	2	2	6	2	6	7	2	–
Ni	28	2	2	6	2	6	8	2	–
Cu	29	2	2	6	2	6	10	1	–
Zn	30	2	2	6	2	6	10	2	–

## Правила Хунда

*Правила Хунда*, застосовані до електронів електронної оболонки певного атома, визначають характер заповнення електронами енергетичних рівнів.

Для основного стану електронів мають виконуватися такі вимоги:

- 1) максимальне значення повного спіну  $S$  – узгоджуватися з принципом Паулі;
- 2) максимальне значення орбітального моменту імпульсу  $L$  (орбітального кутового моменту) – узгоджуватися зі значенням  $S$ ;
- 3) значення повного моменту імпульсу  $J$  (повного обертового моменту) –дорівнювати  $|L - S|$ , якщо оболонка заповнена електронами менш ніж наполовину, і  $L + S$ , якщо оболонка заповнена електронами більш ніж наполовину (коли в оболонці заповнено рівно половину місць, то застосування першого правила приводить до  $L = 0$ ).

В основу першого правила Хунда покладено принцип Паулі й кулонівське відштовхування між електронами. Принцип Паулі не допускає, щоб в одному й тому самому місці в певний момент перебували два електрони з однаковими напрямками спінів.

Унаслідок кулонівської взаємодії енергія електронів з однаковими напрямками спінів знижується, тобто середня потенціальна енергія паралельно орієнтованих спінів може бути меншою, ніж антипаралельних.

Наприклад, у 3d-оболонці іона  $Mn^{2+}$  є п'ять електронів, а отже вона заповнена рівно наполовину. Спіни цих електронів можуть бути паралельними (однонапрямленими), якщо електрони займають різні стани, тобто є п'ять різних дозволених станів, що характеризуються орбітальними квантовими числами  $m = 2, 1, 0, -1, -2$ . Кожен із цих станів може бути зайнятим одним електроном.

У цьому разі повний спін  $S$  має дорівнювати  $5/2$ , а оскільки  $\sum m = 0$ , то єдине можливе значення для  $L$  дорівнює нулю, що і підтверджено експериментально.



## Заповнення електронами оболонок. Магнітні моменти атомів

Гранична кількість 3d-електронів – десять, тому в d-оболонці до п'яти електронів (як у разі марганцю і хрому) можуть мати однакову орієнтацію спінів, перш ніж почнеться заповнення рівня електронами з протилежною орієнтацією.

*Квантово-механічні розрахунки показують, що для перехідних металів однакова орієнтація спінів п'яти електронів у d-оболонці відповідає меншій енергії (стабільнішому стану).*

У разі хрому, наприклад, виникає електронна конфігурація  $3d^5 4s^1$ , а не  $3d^4 4s^2$ , атом міді має конфігурацію електронів  $3d^{10} 4s^1$ , а не  $3d^9 4s^2$ , як можна було б припустити.

Z		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	3d					4s
19	K		□	□	□	□	□	↑
20	Ca		□	□	□	□	□	↑↓
21	Sc		↑	□	□	□	□	↑↓
22	Ti		↑	↑	□	□	□	↑↓
23	V		↑	↑	↑	□	□	↑↓
24	Cr		↑	↑	↑	↑	↑	↑
25	Mn		↑	↑	↑	↑	↑	↑↓
26	Fe		↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓
27	Co		↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓
28	Ni		↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓
29	Cu		↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
30	Zn		↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

*Оскільки магнітні властивості атомів зумовлені спінами електронів, то некомпенсована орієнтація спінів дозволяє оцінити значення магнітного моменту атома.*

Наприклад, вільний атом титану має магнітний момент двох спінів (два магнетони Бора,  $2\mu_B$ ), а вільний атом кобальту – момент трьох спінів ( $3\mu_B$ ). 3d-електрони в атомах можуть розміщуватися зі збереженням паралельної орієнтації спінів, другий електрон у кожному стані орієнтований антипаралельно.

## Заповнення електронами оболонок. Магнітні моменти іонів

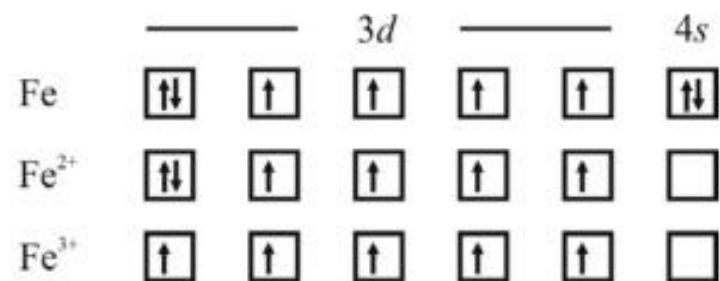
Іони 3d-металів характеризуються змінною валентністю і залежно від цього мають різні спінові моменти, що важливо для синтезу магнітних матеріалів різного призначення.

Приклад - розподіл спінових моментів у d-орбіталях іонів заліза  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$  порівняно з атомом заліза (Fe).

$Fe^{2+}$  має магнітний момент близько  $4\mu_B$  ( $\mu_B$  - магнетон Бора),  $Fe^{3+}$  магнітний момент  $5\mu_B$ .

**Модель є спрощеною, оскільки в ній не враховано спин-орбітальної взаємодії.**

Якщо враховано цю взаємодію, то магнітний момент  $Fe^{2+}$  характеризується величиною  $5,4\mu_B$ , а  $Fe^{3+}$  -  $5,9\mu_B$ .



Атоми й іони рідкісноземельних елементів (РЗЕ), з сталою валентністю +3, володіють некомпенсованим спіновим моментом, але у f-орбіталях.

Іони різних рідкісноземельних елементів достатньо близькі за своїми хімічними властивостями, оскільки їх зовнішні електронні оболонки ідентичні - всі вони мають конфігурацію  $5s^2 5p^6$ .

Радіуси тривалентних іонів при переході від одного елемента групи до другого зменшуються від  $1,11 \text{ \AA}$  для церію до  $0,94 \text{ \AA}$  для ітербію- *лантанойдним стисненням*, завдяки якому можна у широких межах керувати властивостями кристалів, що містять рідкісноземельні елементи, підбираючи потрібний радіус тривалентного іона.

**Експериментально отримані для лантанойдів числа магнетонів Бора**

Іон РЗЕ	$La^{3+}$	$Ce^{3+}$	$Pr^{3+}$	$Nd^{3+}$	$Pm^{3+}$	$Sm^{3+}$	$Eu^{3+}$	$Gd^{3+}$	$Tb^{3+}$	$Dy^{3+}$	$Ho^{3+}$	$Er^{3+}$	$Tm^{3+}$	$Yb^{3+}$	$Lu^{3+}$
Момент, $\mu_B$	0	2,4	3,5	3,5	-	1,5	3,4	8,0	9,5	10,6	10,4	9,5	7,4	4,5	0

## 4f-метали (лантаноїди)

	Z		4f	5s	5p	5d	6s
У лантані (La) оболонка 4f порожня, в церію (Ce) в 4f-оболонці вже є два електрони. Кількість 4f-електронів послідовно збільшується в кожному наступному елементі групи аж до ітербію (Yb) і лютецію (Lu) з 14 електронами в заповненій 4f-оболонці. Іони $La^{3+}$ і $Lu^{3+}$ є діамагнітними, а решта іонів рідкісноземельних елементів від $Ce^{3+}$ до $Yb^{3+}$ – парамагнітними.	55	Cs	□ □ □ □ □ □ □ □	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	□ □ □ □ □ □ □ □	↑↓
	56	Ba	□ □ □ □ □ □ □ □	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	□ □ □ □ □ □ □ □	↑↓
	57	La	□ □ □ □ □ □ □ □	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ □ □ □ □ □ □ □	↑↓
	58	Ce	↑ ↑ □ □ □ □ □ □	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	□ □ □ □ □ □ □ □	↑↓
	59	Pr	↑ ↑ ↑ □ □ □ □ □	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	□ □ □ □ □ □ □ □	↑↓
	60	Nd	↑ ↑ ↑ ↑ □ □ □ □	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	□ □ □ □ □ □ □ □	↑↓
	61	Pm	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ □ □ □	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	□ □ □ □ □ □ □ □	↑↓
	62	Sm	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ □ □	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	□ □ □ □ □ □ □ □	↑↓
	63	Eu	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ □	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	□ □ □ □ □ □ □ □	↑↓
	64	Gd	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ □ □ □ □ □ □ □	↑↓
	65	Tb	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ □ □ □ □ □ □ □	↑↓
	66	Dy	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	□ □ □ □ □ □ □ □	↑↓
	67	Ho	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	□ □ □ □ □ □ □ □	↑↓
	68	Er	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	□ □ □ □ □ □ □ □	↑↓
69	Tm	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	□ □ □ □ □ □ □ □	↑↓	
70	Yb	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	□ □ □ □ □ □ □ □	↑↓	
71	Lu	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ □ □ □ □ □ □ □	↑↓	
72	Hf	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑ □ □ □ □ □ □	↑↓	
73	Ta	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑ ↑ □ □ □ □ □	↑↓	





## 3d- та 4f-метали – порівняння

**Відмінність** магнітних властивостей іонів групи рідкісноземельних елементів від перехідних (3d) металів полягає в тому, що спінові моменти 4f-електронів сховані у внутрішній електронній оболонці рідкісноземельного елемента, радіус якої становить близько 0,3 Å.

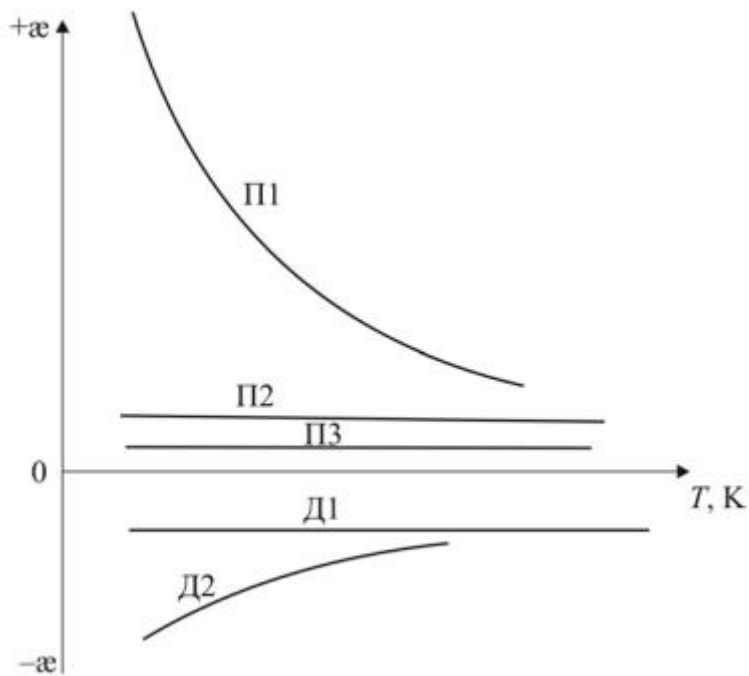
З огляду на це феримагнітні матеріали (ферити), синтезовані на основі рідкоземельних елементів, мають високу електромагнітну добротність (тобто малі втрати електромагнітної енергії).

Причина цього полягає в тому, що зв'язок активної «магнітної підсистеми», яка збуджується у феритах зовнішнім електромагнітним полем, з тепловими фононами (коливаннями кристалічної ґратки, у яких втрачається частина прикладеної електромагнітної енергії) є слабким, тобто відбувається своєрідне «екранування» магнітноактивної підсистеми від теплових коливань.

**Electron Configurations in the Periodic Table**

1 H 1s																	2 He 1s
3 Li 2s	4 Be 2s											5 B 2p	6 C 2p	7 N 2p	8 O 2p	9 F 2p	10 Ne 2p
11 Na 3s	12 Mg 3s											13 Al 3p	14 Si 3p	15 P 3p	16 S 3p	17 Cl 3p	18 Ar 3p
19 K 4s	20 Ca 4s	21 Sc 3d	22 Ti 3d	23 V 3d	24 Cr 3d	25 Mn 3d	26 Fe 3d	27 Co 3d	28 Ni 3d	29 Cu 3d	30 Zn 3d	31 Ga 4p	32 Ge 4p	33 As 4p	34 Se 4p	35 Br 4p	36 Kr 4p
37 Rb 5s	38 Sr 5s	39 Y 4d	40 Zr 4d	41 Nb 4d	42 Mo 4d	43 Tc 4d	44 Ru 4d	45 Rh 4d	46 Pd 4d	47 Ag 4d	48 Cd 4d	49 In 5p	50 Sn 5p	51 Sb 5p	52 Te 5p	53 I 5p	54 Xe 5p
55 Cs 6s	56 Ba 6s	57 La 5d	72 Hf 5d	73 Ta 5d	74 W 5d	75 Re 5d	76 Os 5d	77 Ir 5d	78 Pt 5d	79 Au 5d	80 Hg 5d	81 Tl 6p	82 Pb 6p	83 Bi 6p	84 Po 6p	85 At 6p	86 Rn 6p
87 Fr 7s	88 Ra 7s	89 Ac 6d	104 Rf 6d	105 Db 6d	106 Sg 6d	107 Bh 6d	108 Hs 6d	109 Mt 6d	110	111	112	113	114				
		58 Ce 4f	59 Pr 4f	60 Nd 4f	61 Pm 4f	62 Sm 4f	63 Eu 4f	64 Gd 4f	65 Tb 4f	66 Dy 4f	67 Ho 4f	68 Er 4f	69 Tm 4f	70 Yb 4f	71 Lu 4f		
		90 Th 5f	91 Pa 5f	92 U 5f	93 Np 5f	94 Pu 5f	95 Am 5f	96 Cm 5f	97 Bk 5f	98 Cf 5f	99 Es 5f	100 Fm 5f	101 Md 5f	102 No 5f	103 Lr 5f		

by: Remo Fedi



Температурна залежність магнітної сприйнятливості  $\chi$  у разі слабкого магнетизму:

- П1 – ланжевенівський парамагнетик з  $\chi(T)$ , що змінюється за законом Кюрі;
- П2 – парамагнетизм у металах;
- П3 – Ван-Флеківський парамагнетизм;
- Д1 – діамагнетизм;
- Д2 – діамагнетизм у вуглецевих нанотрубках

## Температурна залежність магнітної сприйнятливості парамагнетиків

Температурну залежність магнітної сприйнятливості парамагнетиків для моделі невзаємодіючих атомів, що перебувають у слабкому магнітному полі за достатньо високої температури ) добре описує класична [формула Ланжевена](#), згідно з якою магнітну сприйнятливості розраховують за формулою

$$\chi = \frac{NP^2}{3kT}$$

$N$  – кількість парамагнітних атомів у одному молі речовини;  
 $T$  – температура;  $k$  – стала Больцмана;  
 $P$  – магнітний момент атома.

З підвищенням температури в разі незмінної напруженості поля підсилюється вплив теплового руху (який дезорієнтує магнітні моменти частинок), і магнітна сприйнятливості парамагнетиків знижується за законом Кюрі:

$$\chi = \frac{K}{T} \quad \text{де } K \text{ – стала Кюрі.}$$

*Причиною однакової залежності електричних і магнітних параметрів речовини (температурного зниження  $\chi$  та  $\sigma$  за законом  $K/T$ ) є зростання інтенсивності теплових коливань з підвищенням температури. Фонони спричиняють розупорядкування як магнітного, так і діелектричного диполів, а також зниження дрейфової швидкості електронів.*



## Парамагнетизм-Механізм Паулі

Оскільки **електрон володіє магнітним моментом**, який приблизно дорівнює одному магнетону Бора, то можна було б очікувати, що електрони провідності в металах зроблять у намагніченість великий **парамагнітний внесок, описуваний законом Кюрі**:

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{3kT}$$

де  $N$  – об'ємна концентрація електронів, яка у металах  $10^{23} \text{ см}^{-3}$ .

Однак експериментальні дослідження показують, що сприйнятливість  $\chi$  неферромагнітних металів не залежить від температури, а її значення може становити лише близько 1 % від передбачених за механізмом Ланжевена.

**Парамагнетизм** електронів провідності настільки слабкий, що в багатьох металах діамагнетизм переважає над парамагнетизмом.

Як показав Паулі, слабкість парамагнетизму вільних електронів у металі пояснює **квантова теорія**, яка вважає, що **електрони в металі підпорядковуються статистиці Фермі-Дірака**.

Спіну електрона  $L_{eS}$  відповідає спіновий магнітний момент електрона  $P_{mS}$ , спрямований у протилежний бік відносно спінового магнітного моменту:

$$\vec{P}_{mS} = \gamma_S \vec{L}_{eS}. \quad \gamma_S = -\frac{e}{m}.$$

Коефіцієнт пропорційності  $\gamma$  - **гіромагнітне співвідношенням спінів**

**Для систем електронів вводиться поняття g-фактору, або фактором спектроскопічного розщеплення g** - відношення магнітного моменту системи, вираженого у магнетонах Бора, до моменту кількості руху системи, вираженого в одиницях  $\hbar$ .

$$g = \frac{\gamma \hbar}{\mu_B}$$



## Парамагнетизм-Механізм Паулі

Для електронного спіну  $g = 2,0023$ , але вважають, що  $g = 2,00$ .

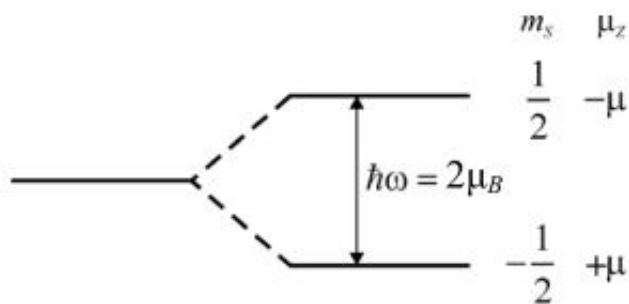
*Енергетичні рівні спіну вільного електрона* (без орбітального моменту) в магнітному полі  $H$  розщеплюються на значення  $\delta E = \pm\mu_B H$ . (магнітне поле прикладено у напрямку, що збігається з додатною віссю  $Z$ ).

Для електрона напрям магнітного моменту протилежний напрямку спіну. У низькоенергетичному стані магнітний момент паралельний магнітному полю.

*Внутрішнє кристалічне магнітне поле так само, як і зовнішнє, приводить до розщеплення рівнів.*

Властивості сполук 3d-елементів (оксидів, солей) відрізняється від властивостей 4f-елементів, у яких 4f-орбіталі містяться глибоко під 5s- і 5p-орбіталами і «екрановані» від електричних впливів. У хімічних сполуках 3d-елементів електрони d-орбіталей зазнають сильного впливу, створюваного сусідніми іонами – *внутрішнім кристалічним полем*.

Розщеплення в цьому полі може зменшувати внесок в орбітальний магнітний момент.

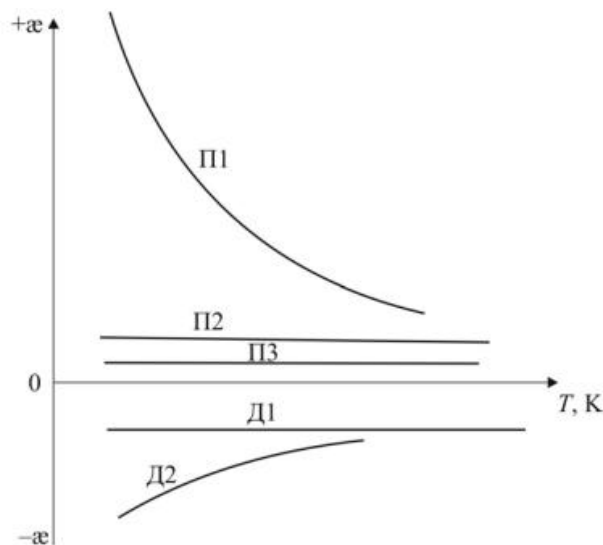


$$\vec{P}_{mS} = \gamma_S \vec{L}_{eS} \quad g = \frac{\gamma \hbar}{\mu_B}$$

$$\vec{P}_{mS} = \frac{\mu_B g}{\hbar} \vec{L}_{eS} \quad L_{eS} = s\hbar$$

$$\vec{P}_{mS} = g s \mu_B$$



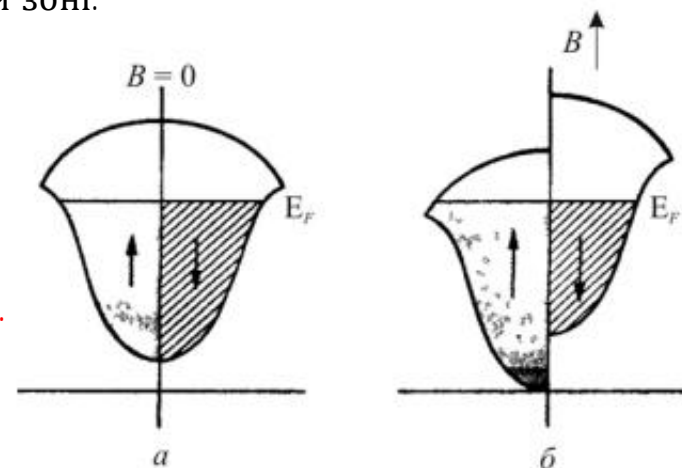


## Парамагнетизм-Механізм Паулі

Пояснення температурної стабільності магнітної сприйнятливості, зумовленої слабким парамагнетизмом електронів провідності (лінія П2), ґрунтується на статистиці Фермі-Дірака, яка описує рух електронів у металах. У металах немає забороненої зони, оскільки з  $2N$  рівнів зайнята лише нижня половина, тоді як верхня – це вакантні стани, легко заповнювані в разі збудження електронів. Заборонена зона є у напівпровідниках (кристал Si), оскільки всі зайняті стани у валентній зоні.

Густина станів  $N(E)$  максимальна в середині зони, причому в нижній половині зони вона зростає за параболічним законом. При відсутності нагрівання чи електричного поля електрони займають у зоні нижчі стани, а високі енергетичні рівні залишаються порожніми. Зайняті й порожні стани розділяє рівень Фермі з енергією  $E_F$ .

Магнітне поле змінює енергію електронів.



Заповнені електронами стани розділено на дві підзони: у лівій підзоні поміщено електрони з напрямком спіну «вгору», а у правій – з напрямком спіну «вниз». Без впливу магнітного поля кількість цих станів однакова. Під дією зовнішнього магнітного поля утворюється надлишок станів зі спінами, напрямленими «вгору» – механізм виникнення парамагнетизму Паулі.



## Температурна залежність $\chi$ при парамагнетизмі Паулі

У разі термічного збудження з енергією  $k_B T$  межа зайнятих і вільних станів «розмивається» відповідно до розподілу Фермі:

$$F(E) = \left\{ 1 + \exp \left[ \frac{E - E_F}{k_B T} \right] \right\}^{-1}.$$

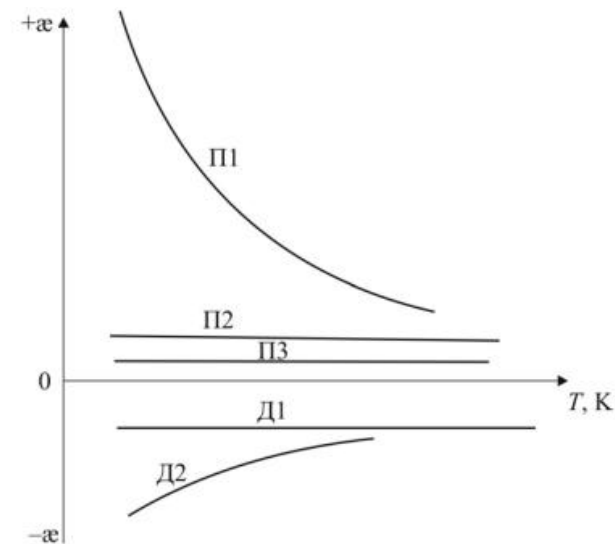
Для більшості електронів у металі ймовірність того, що спіновий момент під впливом зовнішнього поля повернеться в напрямку поля, дорівнює нулю, оскільки стани нижче від рівня Фермі зі спіном уздовж поля вже зайняті.

Лише у невеликій частини електронів з енергіями  $k_B T$  спіни мають змогу повернутися в напрямку поля, і в такий спосіб тільки частина від загальної кількості електронів (пропорційна  $k_B T$ ) робить внесок у магнітну сприйнятливість.

Таким чином магнітна сприйнятливість мала б зростати з ростом температури пропорційно до  $T$ .

**Але**

Діє протилежний механізм: через теплові коливання кристалічної ґратки, інтенсивність яких пропорційна  $T$ ,  $\chi$  має зменшуватися з підвищенням температури як **результат - механізм Паулі передбачає незалежність магнітної сприйнятливості від температури**



## Парамагнетизм металів-підсумок

---

Парамагнетизм валентних електронів більшості металів робить невеликий внесок у магнітну сприйнятливість, яка не підпорядковується закону Кюрі й не залежить від температури.

Хвильові функції валентних електронів у твердому тілі вже не мають атомного характеру, але кожний помітний за імпульсом енергетичний стан валентного електрона має два спінові стани. У валентній зоні всі «глибинні» рівні (нижчі від рівня Фермі) повністю заповнені електронами з протилежними спінами, тому ці електрони не можуть орієнтувати спінові моменти прикладеним ззовні магнітним полем.

До переорієнтації чутливі тільки частина електронів у смузі  $k_B T$  поблизу енергії Фермі, набагато більшої від теплової енергії:  $E_F \gg k_B T$ .

Кількість електронів, здатних до переорієнтації зовнішнім магнітним полем, збільшується пропорційно температурі металу  $T$ , але сприйнятливість у цьому разі не зростає, оскільки тепловий рух руйнує орієнтацію спінів електронів з інтенсивністю оберненопропорційною до  $T$ , що пояснює температурну незалежність магнітної сприйнятливості вільних електронів металу.

---

Парамагнетизм d- і f-електронів у перехідних металах і лантаноїдах відповідає орієнтаційному механізму Ланжевена–Кюрі. Для перехідних металів спостерігається зростання парамагнітної сприйнятливості в міру наближення їх порядкового номера до «тріади заліза» (Fe–Co–Ni).

*На початку ряду калій і кальцій діамагнітні, оскільки в них d-оболонка не містить електронів. У кінці ряду перехідних металів діамагнітними є мідь і цинк, оскільки їх d-оболонка заповнена.*

*Подібна ситуація спостерігається й у лантаноїдах: лантан (з порожньою f-оболонкою) і лютецій (із цілком заповненою f-оболонкою) – діамагнітні.*

---



## Лекція 7

---

### Кінетичні ефекти у магнітних полях

1. Гальваномагнітні ефекти. Огляд
2. Парні та непарні гальваномагнітні ефекти
3. Ефект Хола
4. Класичний ефект Хола
5. Квантовий ефект Хола
6. Рівні Ландау
7. Магнітоопір
8. Магнітоопір. Феноменологічна модель
9. Коефіцієнт магнітоопору
10. Поперечний гальванотермомагнітний ефект (ефект Еттінгсгаузена)
11. Поздовжній гальванотермомагнітний ефект (ефект Нернста)
12. Ефект звуження плазмового шнура (пінч-ефект)
13. Термомагнітні ефекти
14. Ефект Томсона
15. Поперечний ефект Нернста–Еттінгсгаузена
16. Поздовжній ефект Нернста–Еттінгсгаузена
17. Ефект Рігі–Ледюка
18. Ефект Маджі–Рігі–Ледюка
19. Магнітооптичні ефекти
20. Фотоелектромагнітний ефект (Кікоїна–Носкова)
21. Магнітооптичний ефект Фарадея
22. Подвійне променезаломлення





## Гальваномагнітні ефекти. Огляд

Під час спільної дії електричного й магнітного полів на провідники і напівпровідники відбуваються кінетичні явища (явища переносу), внаслідок яких виникає різниця потенціалів або температур, або ж змінюються електропровідність і теплопровідність. Такі явища - **гальваномагнітні ефекти**



**Ефект Холла** - виникнення поперечної різниці потенціалів у провіднику зі струмом, поміщеному в магнітне поле

**Магнітоопір** або магніторезистивний ефект - зміна поздовжнього опору кристалу в магнітному полі.

Поперечний гальванотермомагнітний **ефект Еттінгсгаузена** - виникнення в магнітному полі поперечної різниці температур - виникнення в магнітному полі поздовжньої різниці температур.

Поздовжній гальванотермомагнітний **ефект Нернста** - виникнення в магнітному полі поздовжньої різниці температур.

**Пінч-ефект** - звуження електропровідного плазмового каналу під дією самоіндукованого струмом магнітного поля.



## Парні та непарні гальваномагнітні ефекти

В залежності від впливу орієнтації магнітного поля гальваномагнітні ефекти поділяють на **парні й непарні**.

Ефект називають **непарним**, якщо зі зміною напрямку магнітного поля він змінює свій знак на протилежний.

Приклади **непарних** ефектів: ефект Холла і поперечний гальванотермомагнітний ефект.

Якщо знак ефекту зі зміною напрямку магнітного поля не змінюється, то такий ефект називають **парним**:

Приклади **парних** ефектів: ефект магнітоопору й поздовжній гальванотермомагнітний ефект.

Всі гальваномагнітні явища можна розглядати як у **адіабатичних**, так і в **ізотермічних** умовах. Ефект є адіабатичним, якщо досліджуваний зразок не обмінюється енергією з навколишнім середовищем та в ньому виникає градієнт температур  $\nabla T$ .

В ізотермічних умовах, навпаки, відбувається обмін енергією з навколишнім середовищем і градієнт температур не виникає:  $\nabla T = 0$ .

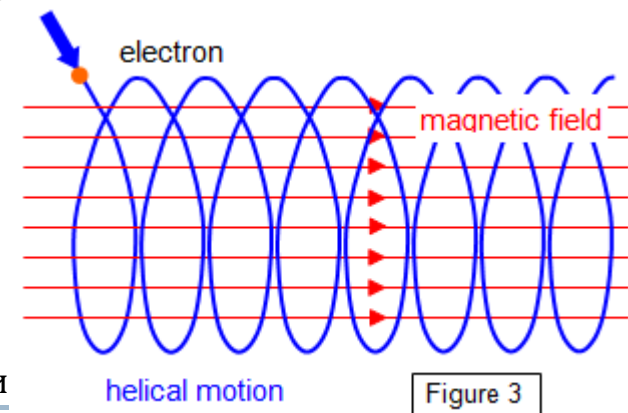
Ефекти Холла й магнітоопору розглядають в ізотермічних умовах.

Гальваномагнітні ефекти можна описати, розглядаючи рух зарядженої частинки у перпендикулярних магнітному  $\mathbf{B}$  й електричному  $\mathbf{E}$  полях. Сила, що діє на електричний заряд у електромагнітному полі:

$$\mathbf{F}_{\text{Лор}} = e (\mathbf{E} + [\mathbf{v}_d \mathbf{B}]).$$

В результаті електрон обертається по колу і водночас переміщується під дією електричного поля та описувати

**циклоїду**

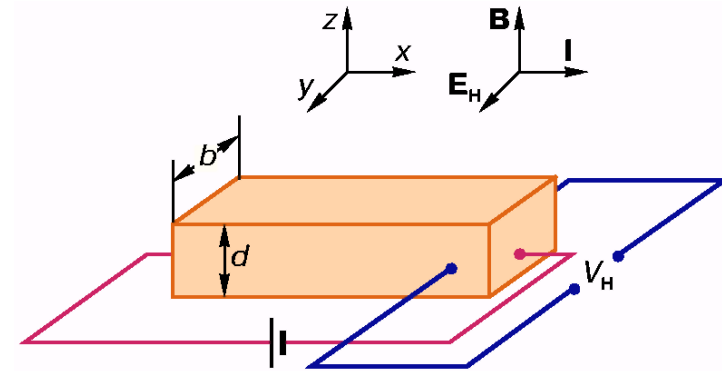


## Ефект Холла

Класичний ефект Холла полягає у виникненні в провіднику з струмом  $I$ , вміщеному в магнітне поле  $B$ , електричного поля  $E_H$  в напрямку, перпендикулярному до  $I$  і  $B$ .

Нехай провідник із струмом  $I$ , що тече уздовж осі  $x$  під дією створеного джерелом ЕРС електричного поля, поміщений в магнітне поле  $B$ , спрямоване вздовж осі  $z$ .

На електрони, що рухаються в провіднику зі швидкістю  $v$  і створюють струм  $I$ , з боку магнітного поля дітиме спрямована по осі  $y$  сила Лоренца  $F_B = evB$ ,



Під дією сили Лоренца електрони відхиляються від осі  $x$  і скупчуються біля бокової грані, перпендикулярній до осі  $y$ , заряджаючи її негативно.

Протилежна бічна грань заряджає позитивно - в провіднику вздовж осі  $y$  виникає електричне поле  $E_H$ .

Електрони будуть відхилятися під дією сили Лоренца до тих пір, поки

$$F_H = eE_H \quad eE_H = evB$$

Результат – виникнення  $V_H$  (напруги) між бічними гранями провідника.

$$V_H = E_H b = bvB.$$

$$I = ev\sigma S, \quad n = \frac{N}{V}$$

$$V_H = R_H I, \quad R_H = \frac{B}{en\sigma d}$$



## Класичний ефект Холла

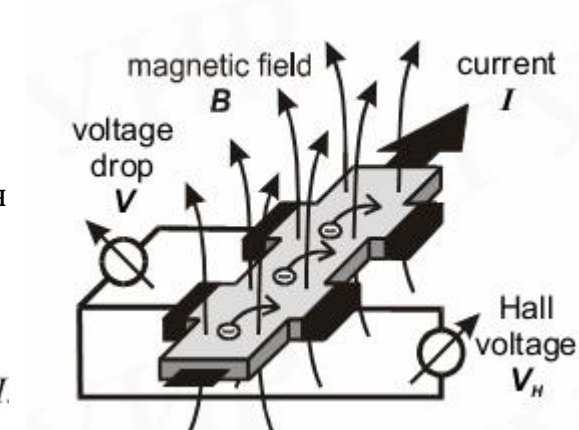
### Класичний ефект Холла

**Ідея** - провідний матеріал поміщають у магнітне поле і через пропускають через нього струм;  
на електрони діє сила Лоренца, перпендикулярна до магнітного поля і початкового напрямку руху електронів, під її дією електрони притискаються до однієї зі сторін зразка (в залежності від напрямку магнітного поля), викликаючи накопичення заряду на цій стороні. Спад напруги  $V$ , виміряний при заданому струмі  $I$  через зразок, характеризує опір матеріалу  $R = V / I$ .  
Опір, виміряний у присутності магнітного поля – **магнітоопір**  $R_H$

$$R_H = V_H / I$$

Різниця потенціалів індукована магнітним полем – **напруга Холла**.

$$R_H = B / (en)$$



Опір Холла  $R_H$  не залежить від форми зразка, збільшується лінійно зі збільшенням магнітного поля, в той час як поздовжній опір  $R$  незалежний від нього.

**Результат** - класичний ефект Холла став стандартною методикою для визначення типу, концентрації та рухливості вільних носіїв заряду в металах і напівпровідниках.



## Квантовий ефект Холла

### Ідея

При наявності квантового обмеження вздовж осі  $z$  рух електрона в площині  $(x, y)$  відбуватиметься по колу радіусом  $r$ , тобто рух електрона виявляється локалізованим в обмеженій області простору по всіх трьох координатах  $x, y$  і  $z$ , і як **наслідок** - поява **дискретного** енергетичного спектру носіїв .

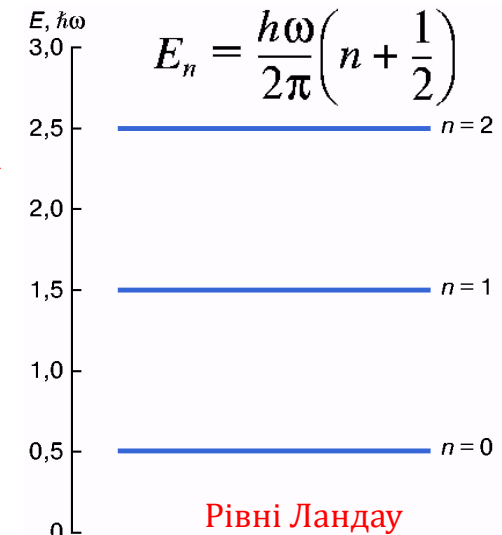
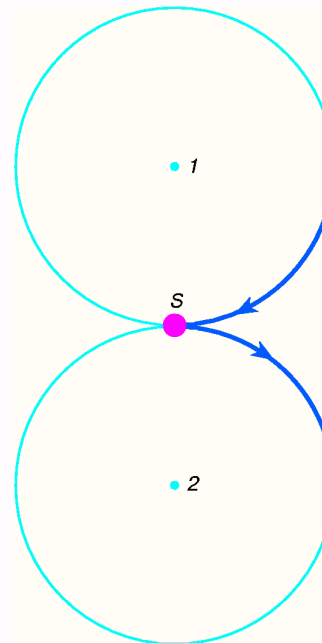
$$r = \left( \frac{\hbar}{\pi e B} \right)^{1/2} \quad \omega = \frac{eB}{m} \quad \text{циклотронна частота}$$

$$S_e = \pi r^2 = \frac{\hbar}{eB} \cdot \text{площа циклотронної орбіти} \quad N_0 = \frac{S_0}{S_e} = \frac{S_0 e B}{\hbar}$$

$S_0$  - площа двомірного електронного шару

**Результат** : завдяки розсіюванню електронів дискретні енергетичні рівні перетворюються у вузькі енергетичні смуги шириною  $\Delta E \sim \hbar / t$ , де  $t$  - середній час між актами розсіювання.

Оскільки в межах рівня Ландау можлива плавна зміна енергії електрона під дією електричного поля, то стає можливим електричний струм уздовж осі  $x$ . Умова протікання струму уздовж осі  $x$  - наявність процесів розсіювання.



Процес розсіювання електрона зі стану з центром орбіти в точці 1 (стан 1) у стан з центром в точці 2 (стан 2)

## Квантовий ефект Холла

**Проявляється** при низьких температурах в зразку, що містить двомірний електронний газ, в якому електрони здатні рухатися тільки в межах площини,

**Прояв** - на залежності напруги Холла від магнітного поля з'являється ряд плоских сходинок (плато).

Цілочисельний квантовий ефект Холла

$$R_H = h/(ie^2)$$

Дробовий Квантовий ефект Холла

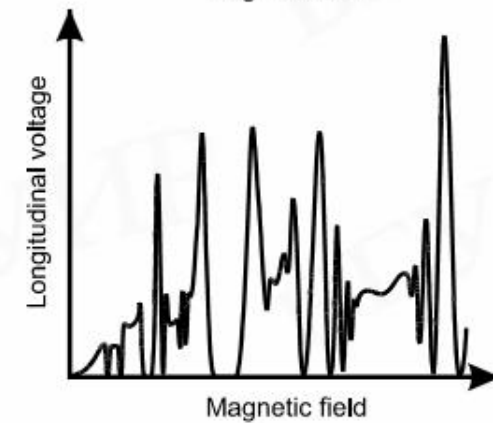
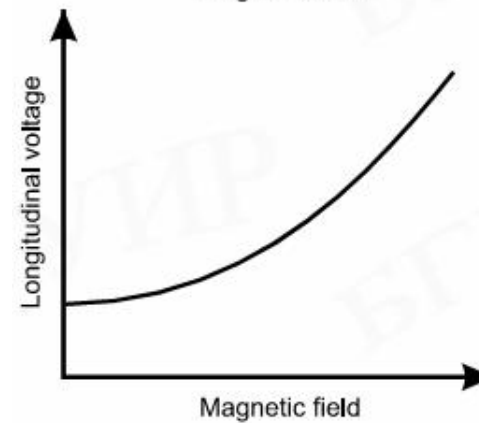
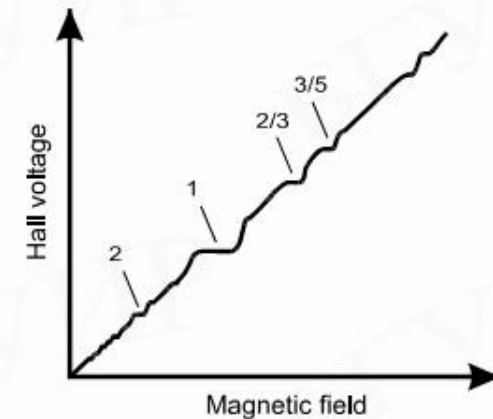
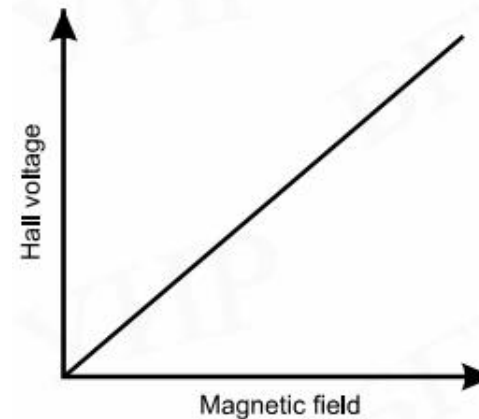
$$i = p/q \quad 1/3, 2/3, 2/5, 3/5$$

**Умова** дробового ефекту Холла – часткове заповнення рівнів Ландау.

**Походження** - взаємодія між електронами: у результаті електростатичної взаємодії електрони займають лише частину рівнів Ландау (щоб триматися якнайдалі від сусідів).

**Приклад** -фактор заповнення  $1/3$ - третина рівнів зайнята; якщо електрон додається до одного з незаповнених рівнів, енергія його відштовхування буде більшою, тому що він буде ближче до сусідів, ніж всі інші електрони

**Наслідок** - існує енергетичний зазор між частково зайнятим станом і станом, розташованим вище.



a

б

## Рівні Ландау

Електрони, що рухаються перпендикулярно магнітному полю, змінюють траєкторію руху на колову - циклотронний рух з частотою  $\omega_c$

$$\omega_c = eB/m,$$

**Наслідок** – дозволені енергетичні стани для електронів стають квантованими (рівні Ландау)

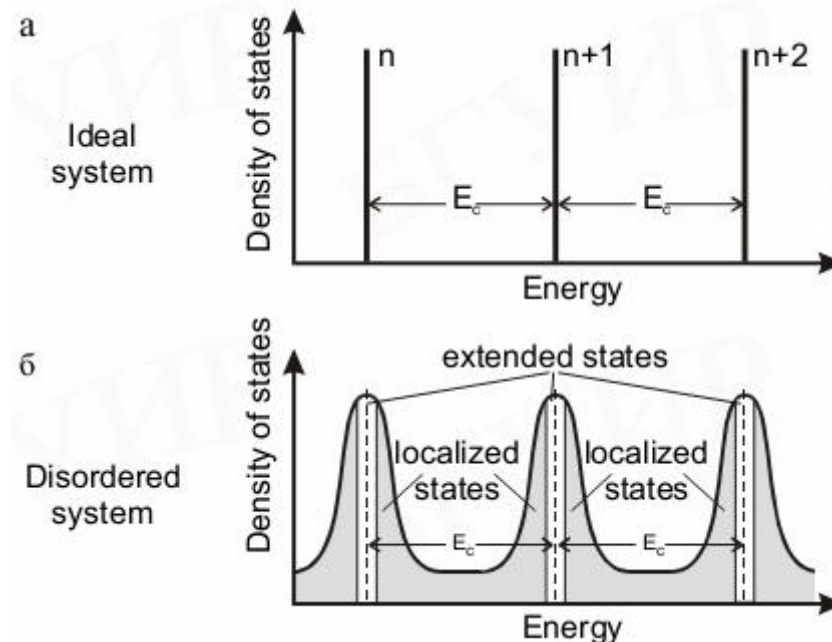
$$E_i = (i + 1/2)\hbar\omega_c$$

$$E_i = (i + 1/2)\hbar\omega_c \quad \text{с } i = 1, 2, \dots$$

- Електрони можуть знаходитися тільки на рівнях Ландау, але не в проміжках між ними.
- Існування зазорів між рівнями є критичним для виникнення квантового ефекту Холла.
- Двомірний електронний газ відрізняється від газу вільних електронів. Рух в третьому вимірі, уздовж магнітного поля, може призвести до додавання енергії до енергії рівнів Ландау і до заповнення, таким чином, зазорів між ними.

**Наслідок** при русі носіїв у трьох вимірах не спостерігається енергетичних зазорів і немає передумов появи квантового ефекту Холла.

Число зайнятих рівнів Ландау – **фактор заповнення**



Необхідною умовою для спостереження квантового ефекту Холла є наявність у зразку **структурних недосконалостей, домішок**, які викликають розширення дозволених енергетичних зон біля рівнів Ландау

## Квантовий ефект Холла

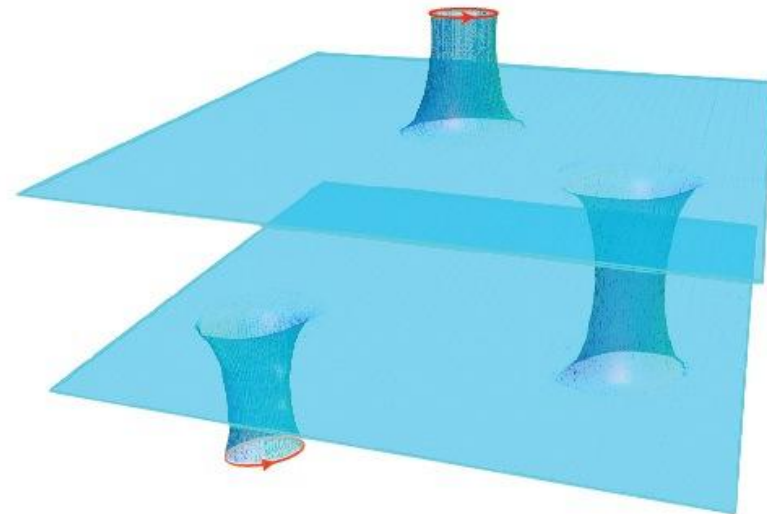
---

Наслідок ідеї про часткове заповнення рівнів Ландау –

електрони в двомірному електронному газі, поміщеному в сильне магнітне поле, конденсуються в новий колективний стан - квантову рідину.

Квант магнітного потоку і електрон існують як квазічастинка, яка несе дробовий заряд.

Такі частинки не підкоряються ні статистиці Фермі-Дірака, ні статистиці Бозе-Ейнштейна, а описуються спеціальною, дробовою статистикою.





## Магнітоопір

---

**Магнітоопір** (або магніторезистивний ефект Гаусса) – це зміна електричного опору провідника у магнітному полі.

У загальному випадку завжди спостерігається ефект зміни струму через досліджуваний зразок при постійній напрузі за умови зміни зовнішнього магнітного поля.

*У напівпровідниках відносна зміна опору може бути в сотні разів більшою, ніж у металах.*

Кількісною характеристикою зміни опору в магнітному полі є коефіцієнт  $K_{pm} = \frac{R(B) - R(0)}{R(0)}$ ,

R(B) – опір за наявності магнітного поля;

R(0) – опір, якщо магнітне поле відсутнє

Магнітоопір матеріалу залежить і від орієнтації зразка відносно магнітного поля –

Магнітне поле не змінює проекцію швидкості заряджених частинок на напрямок магнітного поля, сила Лоренца змінює напрямки руху у площині, перпендикулярній магнітному полю.



## Магнітоопір. Феноменологічна модель

Нехай через зразок проходить струм  $j_x$  уздовж осі  $x$ , швидкість теплового руху електронів у виродженому електронному газі набагато більша від дрейфової швидкості.

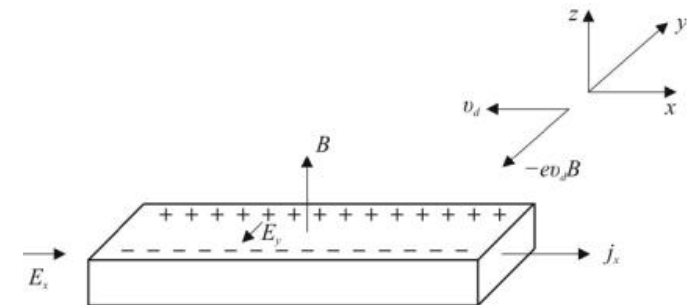
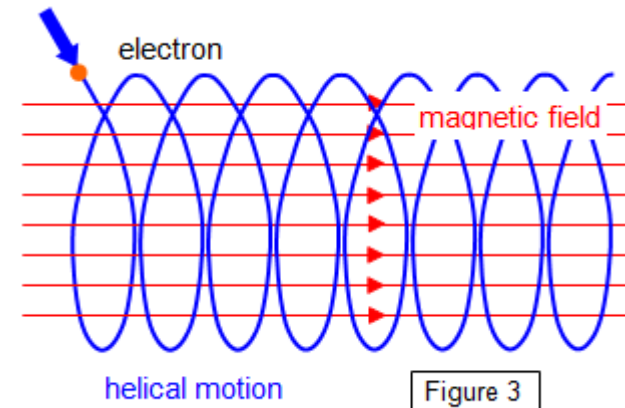
Без магнітного поля носії заряду рухаються прямолінійно між двома зіткненнями.

У зовнішньому магнітному полі  $B$  (перпендикулярному струму) траєкторія електронів буде ділянкою **циклоїди** довжиною  $l$  (довжина вільного пробігу), тому за час вільного пробігу (час між двома зіткненнями) уздовж поля  $E$  частинка пройде менший шлях, ніж  $l$ , а саме  $l_x \approx l \cos(\phi)$ , що відповідає зменшенню дрейфової швидкості, або рухливості, а тому й провідності електронного газу, тобто **у металах опір повинен зростати**.

У напівпровідниках **причиною ефекту магнітоопору** є розподіл **носіїв заряду за швидкостями**. Якби всі носії заряду рухалися з однією середньою дрейфовою швидкістю, то вони мали б однакову довжину вільного пробігу та ізотропну ефективну масу, **тому в результаті компенсації магнітної сили Лоренца холлівським полем траєкторія руху цих носіїв заряду була б прямолінійною**, а довжина вільного пробігу не змінювалася.

Однак електрони й дірки мають розподіл за енергіями і швидкостями в магнітному полі. Траєкторія їх руху вже не буде прямолінійною і компенсація виконуватиметься лише для носіїв, які рухаються із середньою швидкістю. На носії заряду з меншою швидкістю, ніж середня, **сильніше** діє електричне холлівське поле. Водночас на носії з швидкостями більшими ніж середня сильніше діє магнітна складова сили Лоренца, що відхиляє носії у протилежний бік.

► **В обох випадках ефективна довжина вільного пробігу в магнітному полі зменшиться.**



## Коефіцієнт магнітоопору

Для напівпровідників з домішкою з переважаючим одним типом носіїв, з врахуванням статистичного розподілу за швидкостями кінетичний коефіцієнт магнітоопору рівний :

$$K_{pm} = C\mu^2 B^2$$

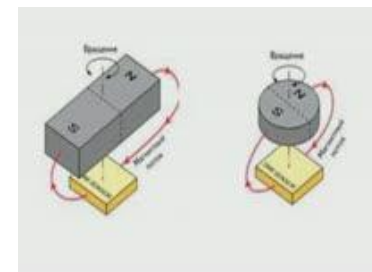
ефект магнітоопору – парний ( $B^2$ ),  
вимірювання опору в магнітному полі дозволяє визначити рухливість носіїв, якщо відомий механізм розсіювання

$\mu$  – рухливість;  
 $B$  – магнітна індукція;  
 $C$  – коефіцієнт, що залежить від механізму розсіювання.

На основі **магніторезистивного ефекту** створюють датчики магнітного поля. При виборі матеріалів датчиків вирішальне значення має рухливість носіїв заряду. Чутливість датчика – магніторезистора залежить від рухливості носіїв заряду.

Типово  $\mu_n > \mu_p$ , тому для магніторезисторів використовують електронні напівпровідники. **Параболічна залежність магнітоопору від індукції ускладнює градування магнітометрів, які використовують ефект Гаусса.**

У наноструктурних напівпровідниках-магнетиках знайдено гігантський ефект магнітоопору,



## Поперечний гальванотермомагнітний ефект (ефект Еттінгсгаузена)

---

Поперечний гальванотермомагнітний ефект полягає у виникненні градієнта температури у зразку в напрямку, перпендикулярному магнітному полю  $\mathbf{B}$  і вектору густини струму  $\mathbf{j}$ , який проходить у напрямку прикладеного електричного поля  $E_x$

$$\nabla_{\perp} T = A_{\perp} [\mathbf{j} \times \mathbf{B}],$$

Знак поперечного градієнта температур  $\nabla_{\perp} T$  залежить від напрямку магнітного поля.

де  $A_{\perp}$  – кінетичний коефіцієнт поперечного гальванотермомагнітного ефекту.

*Фізична природа ефекту Еттінгсгаузена :*

різний вплив холлівського поля і магнітної сили Лоренца на швидкі й повільні носії заряду. Для носіїв, швидкість яких більша, ніж середня, магнітна складова сили Лоренца перевищуватиме дію поперечного електричного холлівського поля  $E_y$ , і вони відхилитимуться до однієї з граней зразка. Для носіїв заряду, швидкість яких менша за середню, холлівське поле діятиме сильніше, ніж сила Лоренца, й вони відхилитимуться до протилежної грані.

Порівняно швидші носії, накопичуючись біля однієї із граней, віддаватимуть свою енергію кристалічній ґратці - **грань нагріватиметься**.

Протилежна грань, на якій накопичуються повільні носії, **охолоджуватиметься**, оскільки, повертаючись до термодинамічної рівноваги, носії заряду забирають енергію у кристалічній ґратці.

*Таким чином, уздовж напрямку, поперечного як до магнітного, так і до електричного полів, поряд із поперечним полем Холла  $E_y$  виникає поперечний градієнт температур  $\nabla_{\perp} T$*

---



## Поздовжній гальванотермомагнітний ефект (ефект Нернста)

---

**Поздовжній гальванотермомагнітний ефект** (Нернста) пов'язаний з різним впливом холлівського поля й магнітної сили Лоренца на носії заряду, що рухаються з різною швидкістю.

**Повільніші носії сильніше закручуватимуться магнітним полем, ніж швидкі.**

Внаслідок різного відхилення «гарячих» і «холодних» носіїв змінюватиметься їх внесок в енергію, яка переноситься вздовж електричного поля в поздовжньому напрямку  $x$ .

Швидші носії заряду накопичуватимуться біля тієї грані вздовж напрямку  $x$ , до якої вони рухаються, і нагріватимуть її.

Повільніші носії заряду через їх уповільнення магнітним полем збиратимуться біля протилежної грані вздовж напрямку  $x$ , зумовлюючи її охолодження.

*Таким чином, якщо немає теплового потоку вздовж напрямку електричного поля  $E_x$ , то виникає поздовжній градієнт температур*

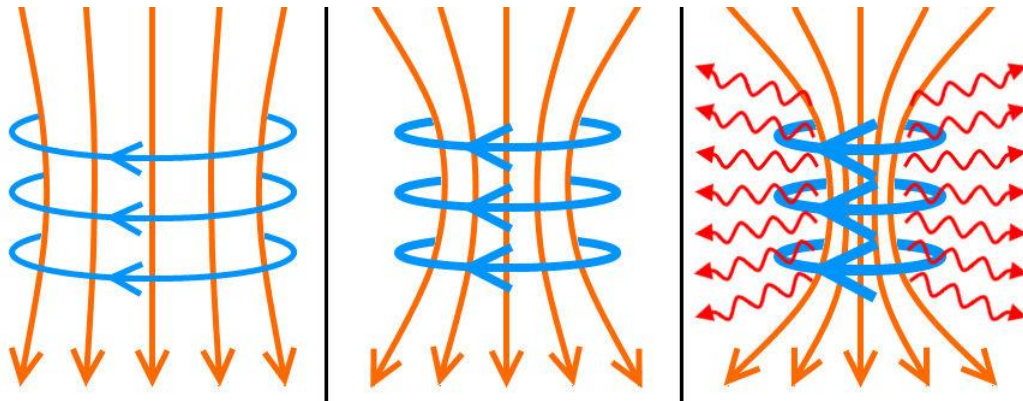
$$\nabla_{\parallel} T = A_{\parallel} j_x B, \quad \text{де } A_{\parallel} - \text{кінетичний коефіцієнт поздовжнього гальванотермомагнітного ефекту.}$$

Знак поздовжнього градієнту температур  $\nabla_{\parallel} T$  не залежить від напрямку магнітного поля.



## Ефект звуження плазмового шнура (пінч-ефект)

---



**Пінч-ефект** (від англ. pinch – звуження) – це самоствиснення електричного розряду, тобто стягання електричного струмового каналу в шнур, виникає у провідному середовищі й зумовлене дією власного (породжуваного самим струмом) магнітного поля.

У процесі стиснення плазми носіїв заряду настає короткочасний (декілька мікросекунд) період квазістаціонарного утримання звуження струмового каналу, коли тиск плазми зрівноважується магнітним тиском, після чого розвиваються коливання й настає обрив струму.

Залежно від напрямку струму в плазмовому стовпі розрізняють

**Z-пінч**- стиск відбувається при взаємодії поздовжнього струму в плазмі зі створеним ним магнітним полем,

**$\theta$ -пінч**, магнітне поле створюється зовнішнім струмом та взаємодіє з наведеним струмом у плазмі.



## Ефект звуження плазмового шнура (пінч-ефект)

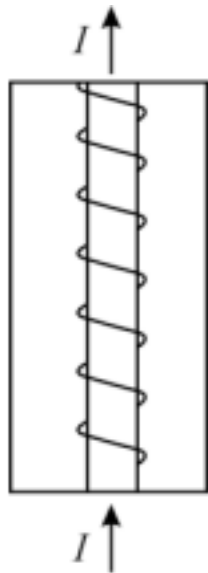
Механізм ефекту стиснення на прикладі Z-пінча.

Силіві лінії магнітного поля, що створюється струмом, мають вигляд **концентричних кіл**, площини яких перпендикулярні до осі струму.

Електродинамічна сила, що виникає, діє на одиницю об'єму середовища зі струмом, спрямована по радіусу до осі струмового каналу й спричиняє його стиснення.

Стискувальну дію струму можна пояснити також як наслідок закону Ампера про магнітне притягання окремих паралельних струмових ниток, по яких проходить електричний струм однакового напрямку.

За деякого значення струму магнітний тиск на рухоме плазмове середовище стає настільки великим, що струмовий канал починає зменшувати свій переріз – виникає пінч-ефект.



За стаціонарних умов умова рівноваги між газокінетичним тиском, що прагне розширити плазмовий шнур, і електродинамічними силами, які стискають його має вигляд

$$-\frac{dp}{dr} = \frac{1}{c} jH,$$

*Якщо електричну дугу пропускати через сопло й обдувати газом, то дуга стискається, причому на межі електричного розряду спостерігаються теплообмін і деіонізація.*

*В результаті збільшуються напруженість електричного поля розряду та електрична потужність, що виділяється в одиниці об'єму стовпа дуги – температура по осі дуги може сягати 20000-50000 К.*

$j$  – густина струму;  
 $H$  – напруженість магнітного поля на відстані  $r$  від осі шнура;  
 $p$  – тиск;  $c$  – швидкість світла.

## Термомагнітні ефекти

---

**Теплопровідність** пов'язана з потоком носіїв заряду, тому за наявності градієнта температури в магнітному полі мають відбуватися термомагнітні явища, зумовлені викривленням траєкторій носіїв у магнітному полі.

Незважаючи на те, що під час спостереження термомагнітних ефектів зовнішнє електричне поле до провідника не прикладено, електричний потенціал у ньому може виникати за наявності градієнта температур  $\nabla T$  і у присутності магнітного поля  $B$ .

Якщо магнітного поля немає, але у провіднику є потік теплоти, зумовлений не тільки фононами, але й перенесенням носіїв заряду (електронна теплопровідність), то має з'явитися електричне поле. Оскільки середня енергія (а в напівпровідниках і концентрація носіїв заряду) зростає з підвищенням температури, то градієнт температури спричиняє появу потоку вільних зарядів.

У неоднорідно нагрітому напівпровіднику внутрішнє електричне поле може виникнути й тоді, коли зовнішнього електричного поля немає (**ефект Томсона**), оскільки концентрація носіїв заряду вища там, де вища температура, тому градієнт температури приводить до градієнта концентрацій і виникає дифузійний струм носіїв заряду.

Результат - виникає перерозподіл носіїв заряду, що створює поздовжнє електричне поле (термоерс):  $E = \alpha \nabla T$

Якщо вздовж однорідного провідника, по якому проходить електричний струм, є градієнт температур, то в об'ємі провідника залежно від напрямку струму поглинається або виділяється деяка кількість теплоти  $Q$ , пропорційна густині струму, часу й градієнту температури:

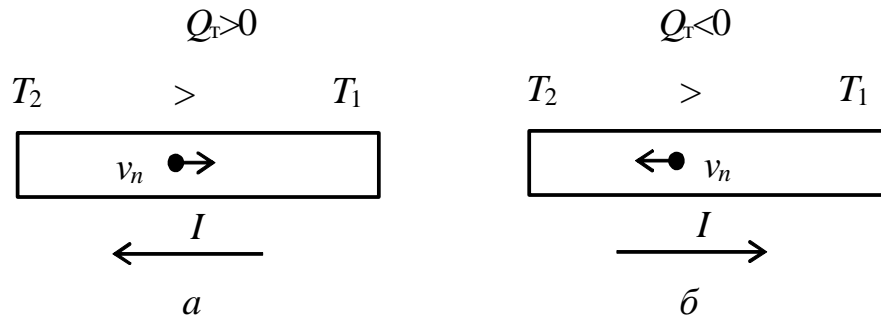
$$\delta Q = j t \nabla T$$

---





## Ефект Томсона



*Протікання струму в провіднику при наявності градієнта температури: а - електрони віддають енергію провіднику ( $Q_m > 0$ ); б - електрони поглинають енергію з провідника ( $Q_m < 0$ )  
 $v_n$  - напрямок руху електронів*

$$Q_T = \tau \cdot \Delta T \cdot I \cdot t$$

де  $\tau$  – коефіцієнт Томсона, В/К;  
 $\Delta T$  – градієнт температур вздовж провідника, К;  
 $I$  – струм через провідник, А;  
 $t$  – час, с.

### Фізична причина ефекту Томсона

Якщо **вздовж провідника**, по якому проходить електричний струм, є **градієнт температур**, а напрямок струму відповідає руху електронів від гарячого кінця до холодного, то електрони, переходячи від гарячої ділянки до холодної, віддають надлишкову енергію навколишнім атомам. У цьому місці виділяється тепло, й **провідник нагрівається**. У разі зворотного напрямку струму електрони, переходячи з **холоднішої ділянки в гарячу**, набувають енергії за рахунок навколишніх атомів, що відповідає **поглинанню тепла**.



## Термомагнітні ефекти

---

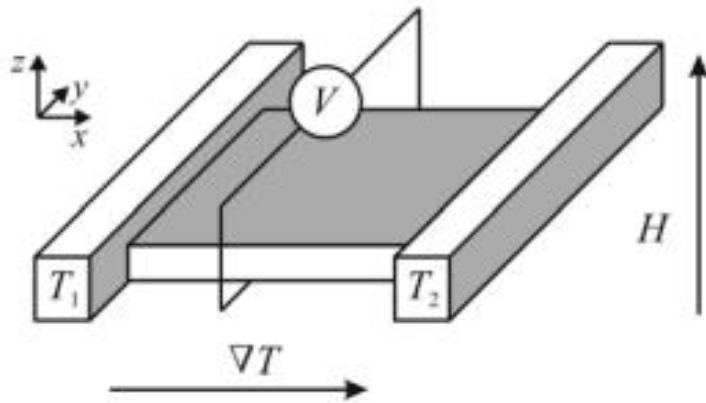


*Фізична основа термомагнітних ефектів* – це взаємодія носіїв заряду провідника (або напівпровідника) з магнітним полем за умов, коли зовнішнє електричне поле до провідника не прикладено.

До термомагнітних явищ належать :

1. виникнення поперечного електричного поля (поперечний ефект Нернста–Еттінгсгаузена),
2. виникнення поздовжнього електричного поля (поздовжній ефект Нернста–Еттінгсгаузена),
3. виникнення поперечного градієнта температур (ефект Рігі–Ледюка)
4. виникнення поздовжнього градієнта температур (ефект Маджі–Рігі–Ледюка).





*Теплова швидкість носіїв заряду, що рухаються від гарячого кінця, більша, ніж швидкість носіїв заряду, які дифундують у протилежному напрямку, тому вони мають різні часи релаксації. Оскільки сила Лоренца по-різному діє на швидкі й повільні носії заряду, то магнітне поле відхиляє їх на різні кути. Потoki носіїв на бічні грані зразка не будуть однаковими- виникає поперечне електричне поле*

## Поперечний ефект Нернста-Еттингсгаузена

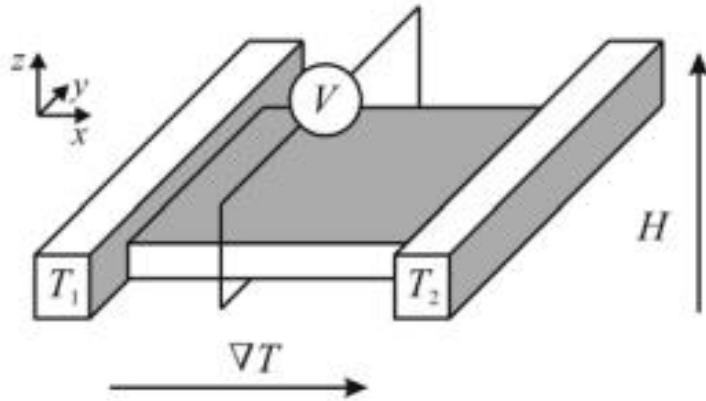
Поперечне електричне поле, що з'являється в напівпровіднику в напрямку, перпендикулярному як до вектора індукції магнітного поля  $B$ , так і до градієнта температур  $\nabla T$  (ефект Нернста-Еттингсгаузена) пропорційне до градієнту температур і індукції магнітного поля:

$$E_{\perp} = A_{\perp T} \cdot \nabla T \cdot B,$$

де  $A_{\perp T}$  – кінетичний коефіцієнт поперечного ефекту, який залежить від властивостей матеріалу. В металах і вироджених напівпровідниках цей ефект дуже малий, оскільки значення  $E_{\perp}$  сильно залежить від виродження, тому поперечне електричне поле у магнітному полі за наявності градієнта температур застосовують для дослідження невироджених напівпровідників.

Поперечний ефект Нернста-Еттингсгаузена виникає з тієї самої причини, що й ефект Холла – як результат відхилення потоку заряджених частинок силою Лоренца, проте для ефекту Холла потік частинок виникає в результаті їх дрейфу в електричному полі, а за поперечного ефекту Нернста-Еттингсгаузена – внаслідок дифузії.





## Поперечний ефект Нернста-Еттінгсгаузена

На відміну від сталої Холла, знак  $E_{\perp}$  не залежить від знака носіїв заряду. Під час дрейфу в електричному полі зміна знаку заряду приводить до зміни напрямку дрейфу, що визначає зміну знака поля Холла. Для ефекту Нернста-Еттінгсгаузена потік дифузії завжди спрямований від нагрітого кінця зразка до холодного, незалежно від знака заряду частинок, тому напрямки сили Лоренца для позитивних та негативних частинок взаємно протилежні, водночас напрям потоків електричного заряду в обох випадках один і той самий.

*У металах і напівпровідниках ефект Нернста-Еттінгсгаузена зумовлений залежністю часу релаксації носіїв заряду в процесі взаємодії з кристалічною ґраткою від їх енергії (або швидкості), тому чуттєвий до механізму розсіювання.*

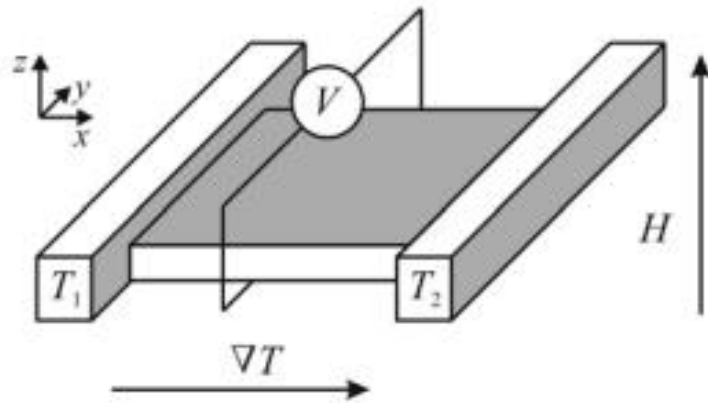
Вимірюванням поперечного ефекту можна визначити рухливість носіїв заряду або, якщо відома рухливість, установити механізм розсіювання носіїв заряду.

Для швидких електронів час релаксації більший, ніж для повільних, тому одна грань зразка заряджається негативно (тобто поперечний ефект має додатний знак  $E_{\perp} > 0$ ), що свідчить про розсіювання носіїв заряду на акустичних фононах.

Якщо умови руху електронів у зразку такі, що час релаксації носіїв заряду зменшується з підвищенням їх швидкості, то протилежна грань зразка заряджається негативно, а ефект має від'ємний знак ( $E_{\perp} < 0$ ), що характерно для механізму розсіювання носіїв заряду на іонізованих атомах домішки.

Знак ефекту не залежить від знака носіїв, а тільки від механізму їх розсіювання.





## Поздовжній ефект Нернста–Еттингсгаузена

Поздовжнє електричне поле виникає вздовж поздовжнього градієнта температур  $\nabla T$  у поперечному магнітному полі.

Якщо магнітного поля немає ( $B = 0$ ), то вздовж поздовжнього градієнта температур  $\nabla T$  уже є термоерс – термоелектричне поле  $E = \alpha \cdot \nabla T$ . Виникнення додаткового поля вздовж  $\nabla T$  рівносильно зміні термоЕРС у поздовжньому напрямку в при накладанні магнітного поля:

$$E_{\parallel} = E_{\parallel}(B) - E_{\parallel}(0) = A_{\parallel T} \cdot \alpha(0) \cdot \nabla T \cdot B^2,$$

де  $A_{\parallel T}$  – кінетичний коефіцієнт поздовжнього ефекту;  $\alpha(0)$  – термоелектричний коефіцієнт.

У слабких магнітних полях  $E_{\parallel}$  квадратично залежить від індукції магнітного поля.

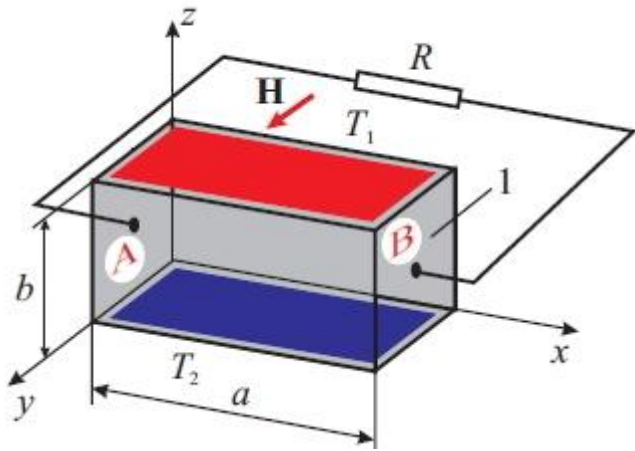
*Магнітне поле, відхиляючи електрони, зменшує їх середню швидкість перенесення енергії у цьому напрямку. Якщо магнітного поля немає ( $B = 0$ ) термоерс, визначається різницею компонент швидкостей швидких  $v_1$  і повільних  $v_2$  електронів  $v_1(0) - v_2(0)$  уздовж градієнта температури.*

*У магнітному полі ці компоненти змінюються залежно від ефекту Холла, а отже і від часу релаксації  $\tau$ .*

В електронних напівпровідниках термоерс підвищується, якщо час релаксації зменшується зі збільшенням енергії електрона (розсіювання на акустичних фонах), і знижується, якщо час релаксації зростає зі збільшенням енергії електрона (розсіювання на іонізованих атомах домішки).

Характер зміни значення термоерс залежно від механізму розсіювання для діркових напівпровідників такий самий, як і для електронних.





## Ефект Рігі–Ледюка

Поперечний градієнт температури  $\nabla_{\perp}T$  виникає в магнітному полі у провіднику, в якому наявний тепловий потік (ефект Рігі–Ледюка). Значення вторинного градієнта температур пропорційне як магнітному полю, так і поздовжньому ( $\nabla_{\parallel}T$  – «основному») температурному градієнту:

$$\nabla_{\perp}T = A_{\parallel n} \cdot B \cdot \nabla_{\parallel}T,$$

де  $A_{\parallel n}$  – кінетичний коефіцієнт поперечного ефекту.

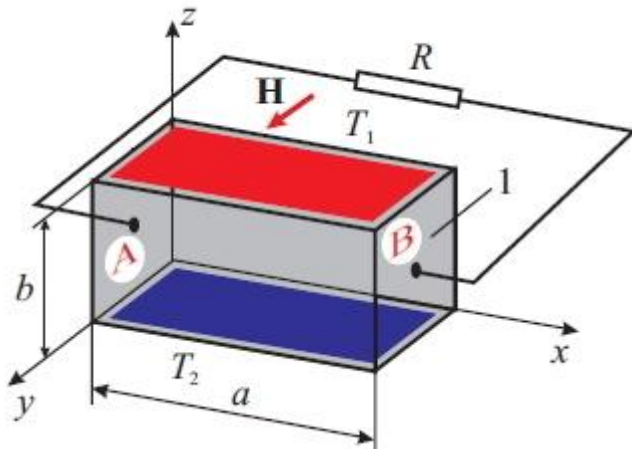
Ефект Рігі–Ледюка є тепловим аналогом ефекту Холла, причому роль зовнішнього електричного поля  $E$  відіграє тепловий потік у цьому ж напрямку  $\nabla_{\parallel}T$ , а замість поперечного електричного холлівського поля виникає поперечний градієнт температур  $\nabla_{\perp}T$ .

Траєкторії носіїв заряду в магнітному полі викривляються під дією сили Лоренца. Носії заряду під час дифузії переносять теплову енергію. Якщо магнітного поля немає, то потік теплоти спрямований від гарячого кінця зразка до холодного. В магнітному полі потік дифузії відхиляється силою Лоренца на деякий кут, тому й виникає поперечний градієнт температури.

Швидкі («гарячі») носії заряду під дією магнітного поля відхиляються в один бік, а повільні («холодні») носії – у протилежний. Отже, одна грань зразка нагрівається, а протилежна їй грань – охолоджується.

Тепловий поперечний ефект для діркових напівпровідників позитивний, а для електронних – негативний.





## Ефект Маджі–Рігі–Ледюка

Поздовжній градієнт температури  $\nabla_{\parallel} T$  виникає в магнітному полі в напрямку вже наявного градієнта температур. Ефект Маджі–Рігі–Ледюка полягає у зміні електронної теплопровідності  $\Delta\xi$  внаслідок того, що ефективна довжина вільного пробігу носіїв заряду вздовж теплового потоку зменшується через закручування траєкторій руху носіїв і зміну їх швидкостей у напрямку градієнта температур. Зі зміною внеску в тепловий потік «гарячих» і «холодних» носіїв заряду змінюється і різниця температур уздовж напрямку теплового потоку, тобто з'являється додатковий градієнт температур.

Поздовжній ефект описують як зміну теплопровідності  $\xi$ , зумовленої перенесенням теплоти електронами:

$$\frac{\Delta\xi}{\xi} = \frac{\xi(0) - \xi(B)}{\xi(0)}$$

Зміна теплопровідності квадратично залежить від магнітного поля і пропорційна градієнту температур без магнітного поля:

$$\Delta\xi = A_M \cdot B^2 \cdot \nabla T,$$

де  $A_M$  – кінетичний коефіцієнт додаткового поздовжнього градієнта температури.

У напівпровідниках значення поздовжнього ефекту набагато більше, ніж у металах.

Вимірювання зміни теплопровідності дозволяє відділити електронну частину теплопровідності від фононної.





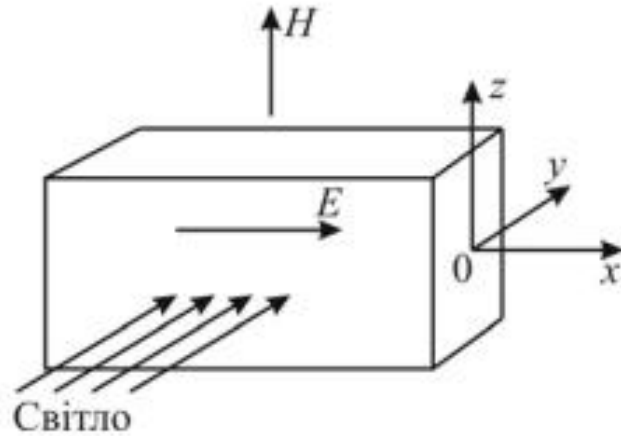
До магнітооптичних ефектів належать

1. ефект виникнення фотоелектромагнітного потенціалу (ефект Кікоїна–Носкова),
2. міжзонного магнітопоглинання, домішкового магнітопоглинання
3. повороту площини поляризації світла (ефект Фарадея),
4. подвійного променезаломлення (ефект Фойгта)
5. магнітоплазмові явища

Більшість фотоманітних ефектів зумовлені квантуванням рівнів енергії електронів і дірок у сильному магнітному полі.







Якщо магнітне поле  $H$  напрямлено вздовж осі  $z$ , а світло і дифузійний потік – вздовж осі  $y$ , то магнітне поле відхиляє електрони й дірки в різні боки, спричиняючи у напрямку  $x$  розділення зарядів. Якщо кінці зразка замкнені, то в колі виникає струм  $j_x$ , якщо ж розімкнені – фотоерс.

## Фотоелектромагнітний ефект (Кікоїна–Носкова)

Фотоелектромагнітний ефект зумовлений біполярною дифузією з освітленої поверхні напівпровідника. При освітленні напівпровідника, вміщеного у магнітне поле, перпендикулярне до напрямку поширення світла у кристалі, виникає ЕРС, як і за ефекту Дембера

Дифузійні потоки генерованих світлом надлишкових електронів і дірок, що рухаються від поверхні вглиб напівпровідника внаслідок градієнта концентрації, відхиляються магнітним полем до протилежних граней зразка, паралельних напрямкам поширення світла й магнітного поля.

Фотоелектромагнітний ефект аналогічний ефекту Холла, але в ефекті Холла електрони й дірки (які дрейфують у різні боки) відхиляються магнітним полем до однієї грані зразка, а в разі фотоелектромагнітного ефекту (дифузійні потоки електронів і дірок спрямовані в один бік) – до різних граней.



## Магнітооптичний ефект Фарадея

### Ефект Фарадея.

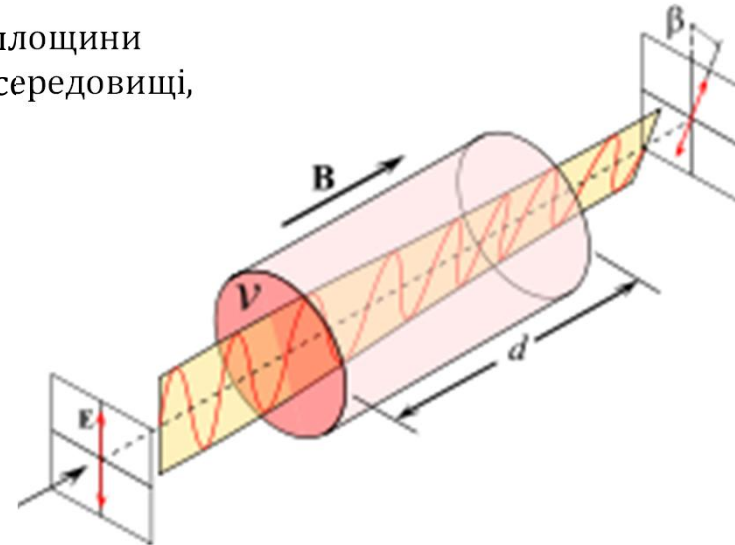
Магнітооптичний ефект Фарадея полягає в обертанні площини поляризації випромінювання, що розповсюджується в середовищі, поміщеному в зовнішнє магнітне поле.

$$\Delta\theta = V H l \cos \gamma$$

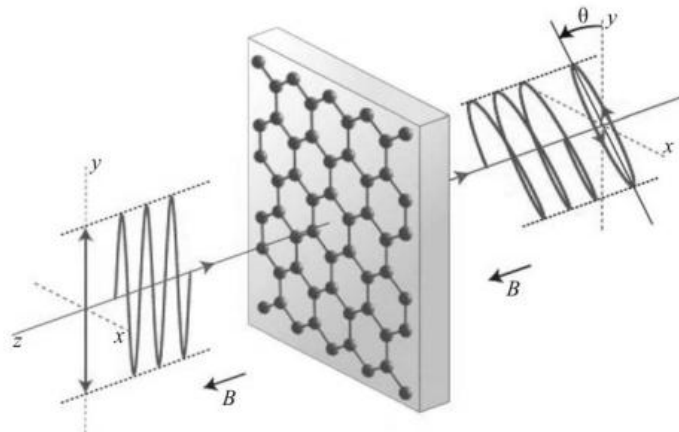
$V$  - постійна Верде,

$H$  - напруженість магнітного поля,

$\gamma$  - кут між напрямом поля і напрямом розповсюдження світла



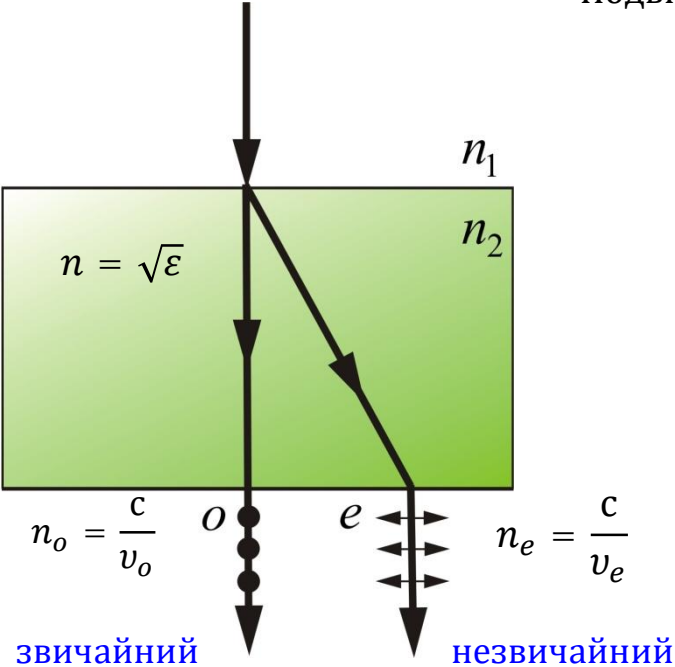
*Матеріали, що використовуються*  
залізо -ітрієвий гранат  $Y_3Fe_5O_{12}$ ,  
алюмо-ітрієвий гранат  $Y_3Al_5O_{12}$   
кварц, скло, бензин



# Подвійне променезаломлення

## Явище подвійного променезаломлення

Подвійне променезаломлення пояснюється анізотропією кристала.  
Діелектрична проникність  $\epsilon$  - залежить від напрямку.



$$v_o = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_y}} \quad v_e = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_x}}$$

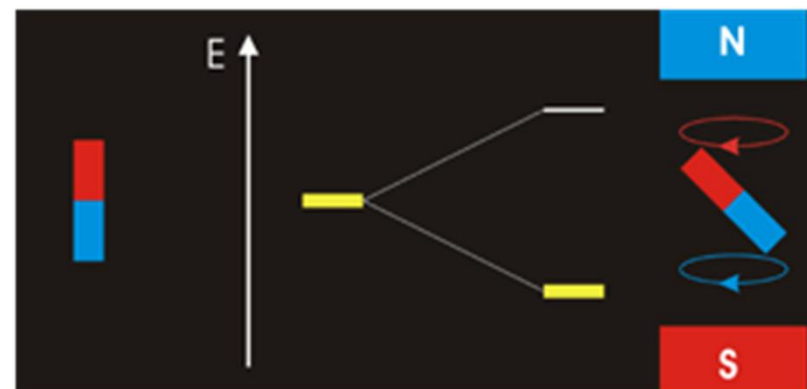


## Лекція 8

---

### Магнітні резонанси

1. Магнітні моменти ядер
2. Ядерний магнітний резонанс
3. ЯМР-спектроскопія. Основні принципи
4. Електронний парамагнітний резонанс
5. Циклотронний резонанс
6. Циклотронний резонанс у металах



## Магнітні моменти ядер

Ядерний магнетизм може бути пояснений струмами, що проходять всередині ядра.

Нуклони рухаються в межах об'єму ядра.

Незалежно від особливостей внутрішнього руху нуклонів, принаймні для половини відомих ядер можна говорити про обертання ядра як цілого навколо осі, яка проходить через його центр мас.

Магнітний момент протона (ядерний магнетон):  $\mu_{\text{я}} = \frac{eh}{2Mc}$ ;  $e$  – заряд електрона;  $M$  – маса протона.

Зв'язок між магнітним моментом частинки ( $m$ ) і моментом імпульсу ( $J$ ):

$m = \gamma J$ , де  $\gamma$  – гіромагнітне відношення для певної частинки.

Магнітний момент протона може мати лише квантоване значення і характеризується спіновим числом  $s = 1/2$ .

Спінові числа ядер задовольняють правилам:

1. Ядра з парними кількостями протонів і нейтронів мають спіні  $s = 0$ .
2. Ядра з непарною кількістю протонів та нейтронів мають цілий спіні ( $s = 0, 1, \dots$ ).
3. Ядра з кількістю протонів і нейтронів різної парності мають півцілий спіні ( $s = 1/2, 3/2, \dots$ ).

Механічний момент обертання ядра, може бути лише дискретним і кратним сталій Планка

$$\left(0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}\right)\hbar,$$

Коли спіні не дорівнює нулю, ядро обертається навколо своєї осі, рух зарядів ядра подібний до струмів Ампера й теж зумовлює магнітні властивості ядер.



## Ядерний магнітний резонанс

Протон має власний спі́н  $1/2$ , і магнітний момент. Нейтрон, який теж має спі́н  $1/2$  і також має магнітний момент навіть без електричного заряду.

*Аналіз ядерного магнетизму ґрунтується на врахуванні власних моментів нуклонів.*

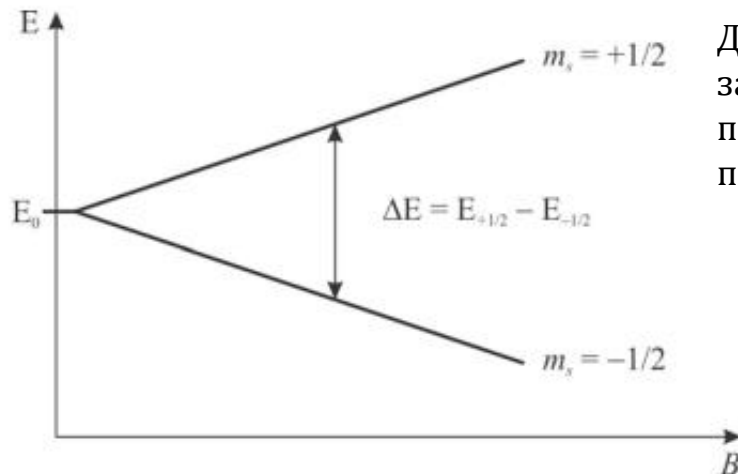
Ядро найпростішого атома (водню) містить єдиний протон, в цьому разі магнітні властивості зумовлені власним спіном ядра і магнітним моментом протона.

Частинка зі спіном  $1/2$  може перебувати лише в одному з двох стаціонарних станів:  $\psi_1$  або  $\psi_2$ . Для частинки з гіромагнітним відношенням  $\gamma$  енергії взаємодії з магнітним полем  $H_0$  у станах  $\psi_1$  або  $\psi_2$  дорівнюють:

$$-\frac{1}{2}\gamma\hbar H_0 \quad +\frac{1}{2}\gamma\hbar H_0$$

Без магнітного поля обидва стани частинки зі спіном  $1/2$  мають однакову енергію, тобто вироджені.

При накладанні магнітного поля  $H_0$  вихідний нульовий рівень енергії  $E_0$  розщеплюється на два магнітні підрівні, причому енергія кожного підрівня пропорційна напруженості магнітного поля  $H_0$



Для збудження переходів частота опромінення  $\nu$  має задовільняти умові  $h\nu = \Delta E$ , де  $\Delta E$  – різниця енергій двох підрівнів, при цьому система поглинає квант енергії та переходить в інший стан.

$$\Delta E = E_{+1/2} - E_{-1/2} = \gamma\hbar H_0$$

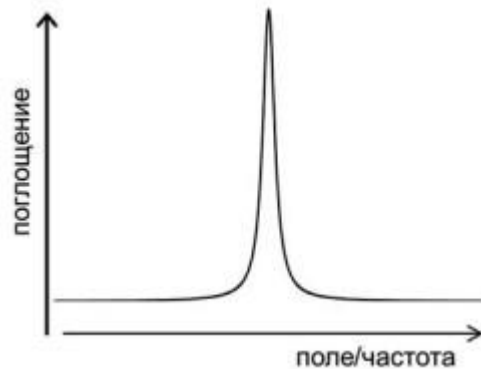
Таким чином, частота опромінення має дорівнювати  $\frac{\gamma H_0}{2\pi}$

Переходи відбуваються за фіксованих значень частоти  $\nu$ , тому це резонансний ефект, а частота  $\nu$  називається частотою ядерного магнітного резонансу (ЯМР)

## Ядерний магнітний резонанс

Для магнітних полів з індукцією до 1 Тл частоти ЯМР магнітних ядер перебувають у діапазоні 1...100 МГц (радіодіапазон), тому спектроскопія ЯМР належить до радіоспектроскопічних методів.

Методом ЯМР можна дослідити ядра  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$  та  $^{31}\text{P}$  у магнітних полях 1,4...7 Тл на частотах 4...300 МГц.



Періодичний вплив у експериментах за ЯМР створюється за допомогою збуджувального поля  $H_1$  невеликої амплітуди  $H_1 < H_0$ , напрямленого перпендикулярно до  $H_0$ .

Для досягнення резонансу необхідно, щоб поле  $H_1$  мало колову поляризацію, тобто вектор  $H_1$  обертався із частотою  $\omega$ , близькою до  $\omega_0$ .

Для збудження спінової системи широко застосовують імпульсний метод. Додаткове магнітне поле із частотою, близькою до частоти прецесії ядер, вмикається протягом короткого часу (імпульс) і спричиняє прецесію. По закінченні імпульсу магнітні моменти повертаються до вихідної орієнтації та випромінюють сигнал. На практиці для виявлення у знятому сигналі внесків ядер із різною частотою прецесії застосовують перетворення Фур'є.



## Ядерний магнітний резонанс

---

Ядерний магнітний резонанс уперше спостерігав Блох як резонансне поглинання на протонах у воді, а Парселл отримав на протонах у парафіні (Нобелівська премія 1952 року).

Дослідження за допомогою ЯМР застосовують у фізиці, біології, медицині, неруйнівному контролі та промисловості.

За допомогою ЯМР можна вивчати взаємодію між ядерними магнітними моментами, а також магнітну взаємодію ядер з електронними спінами й орбітальними магнітними моментами.

Аналіз ЯМР-спектрів використовують для визначення структури і складу хімічних сполук

*Контрастність зображення на томограмі забезпечується за рахунок різниці в концентраціях водню в різних ділянках органів і тканин, при цьому дослідженню не заважає фон від кісткових тканин, адже концентрація водню в них навіть нижча, ніж у тканинах, а чутливість методу до різних хімічних зв'язків у різних молекул підвищує контрастність картини.*





## ЯМР-спектроскопія. Основні принципи

Основою спектрометра ЯМР є **потужний магніт**.

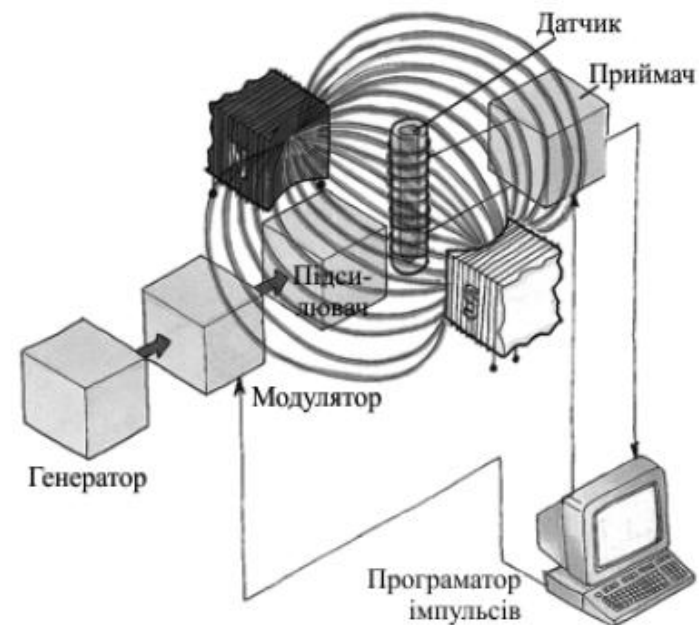
Джерело випромінювання - **радіочастотний генератор високої добротності**.

Під дією магнітного поля починають резонувати ядра, на які налаштований спектрометр, при цьому екрановані ядра резонують на дещо більшій частоті, ніж ядра без електронних оболонок.

Поглинання енергії фіксується радіочастотним мостом.

Частоту збільшують доти, доки вона не досягне межі, вище якої резонанс неможливий.

В стандартній методиці частота коливань  $\omega$  поперечного поля підтримується постійною і резонанс досягається за допомогою зміни напруженості поля  $V_0$ , що приводить до повільної зміни частоти прецесії  $\gamma V_0$ , при цьому можна фіксувати компоненту  $M$ , яка коливається у протифазі з керувальним поперечним полем  $V_1 \cos(\omega t)$



## ЯМР-спектроскопія

---

Протони, які формують ЯМР-сигнал належать до молекул води і груп – CH<sub>2</sub> – ... – CH<sub>2</sub> –ліпідів. Велика кількість протонів, що входять до складних біополімерних комплексів, перебувають у квазітвердотільному стані й через високу швидкість спінової релаксаційної взаємодії не беруть участі у формуванні ЯМР-сигналів типового томографа.

*Діагностична результативність МРТ зумовлена тим, що контраст зображення залежить від релаксаційних параметрів локальної протонної намагніченості м'яких тканин.*

Релаксаційні параметри і контраст зображення за цим методом безпосередньо залежать від особливостей та варіацій біохімічного складу клітинних структур живого організму.

Якість томографічного зображення визначається такими параметрами, як роздільна здатність і контрастність, які у практичній роботі доводиться обмежувати через необхідність мінімізувати час проведення експериментального дослідження.

Час протонної релаксації біологічних тканин залежить від значення основного магнітного поля: зі збільшенням поля час релаксації також збільшується .

Якщо у МРТ використано менше магнітне поле, то через меншу поляризацію спінів відповідно знижується амплітуда ЯМР-сигналу, але у разі накопичення серії томограм таке зниження частково компенсується зменшенням часу релаксації.



## Електронний парамагнітний резонанс

---

Парамагнітний зразок вміщений у постійне магнітне поле, може резонансно поглинати енергію електромагнітного поля за певного співвідношення між напруженістю постійного магнітного поля і частотою змінного електромагнітного поля.

Для виникнення ефекту атоми досліджуваного матеріалу мають мати **неспарений електрон**.

**Матеріали, в яких відбувався ЕПР :**

- 1) перехідні метали (V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu.);
- 2) органічні радикали (NO, CH<sub>3</sub>).

Без магнітного поля магнітні моменти неспарених електронів напрямлені довільно, стан системи таких частинок є виродженим за енергією, у разі накладання поля Н рівень енергії електронів  $E_0$  розщеплюється.

Розподіл електронів за підрівнями описує закон Больцмана, відповідно до якого заселеність підрівнів розраховують як

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

Якщо на зразок діяти змінним магнітним полем із частотою  $\nu$  яка задовольняє умову  $h\nu = \Delta E = \gamma\hbar H_0$  то індукуються переходи між сусідніми підрівнями, причому переходи з поглинанням та випромінюванням кванта  $h\nu$  рівноймовірні.

Оскільки відповідно до розподілу Больцмана на нижчому рівні кількість електронів більша, то переважає резонансне поглинання енергії змінного магнітного поля.

У системах із незначним тепловим рухом можлива ситуація, за якої зі збільшенням частоти зовнішнього поля поглинання залишається незмінним.

---



## Електронний парамагнітний резонанс

---

Для неперервного поглинання енергії умови резонансу недостатньо, тому що під дією електромагнітного випромінювання вирівнюється заселеність підрівнів (ефект насичення).

Для підтримки больцманівського розподілу заселеності підрівнів необхідні релаксаційні процеси. Релаксаційні переходи електронів зі збудженого стану в основний відбуваються у разі обміну енергією з навколишнім середовищем (ґраткою) та індукованих ґраткою переходів між електронними підрівнями, який називають спін-ґратковою релаксацією.

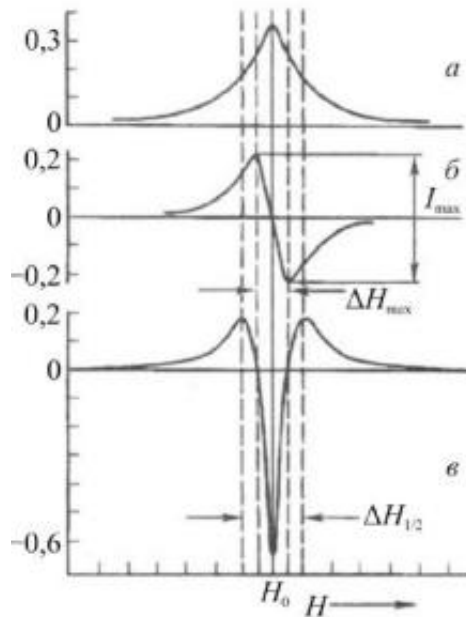
Надлишок енергії перерозподіляється також між самими електронами – спін-спінова релаксація.

Часи спін-ґраткової релаксації  $t_1$  і спін-спінової релаксації  $t_2$  є кількісною мірою швидкості повернення спінової системи до початкового стану після впливу електромагнітного випромінювання.

Зафіксоване реєстраційним пристроєм поглинання електромагнітної енергії спіновою системою є спектром ЕПР.



## Електронний парамагнітний резонанс



### Основні параметри спектрів ЕПР наступні:

1. інтенсивність,
2. форма й ширина резонансної лінії,
3. g-фактор
4. константи тонкої та надтонкої структур.

Інтенсивність лінії, яку визначають за площею під кривою поглинання пропорційна кількості парамагнітних частинок у зразку. Їх абсолютну кількість оцінюють, порівнюючи інтенсивності спектрів досліджуваного зразка й еталона.

Форму лінії у спектрі ЕПР може бути як Лоренцівська так і Гаусівська

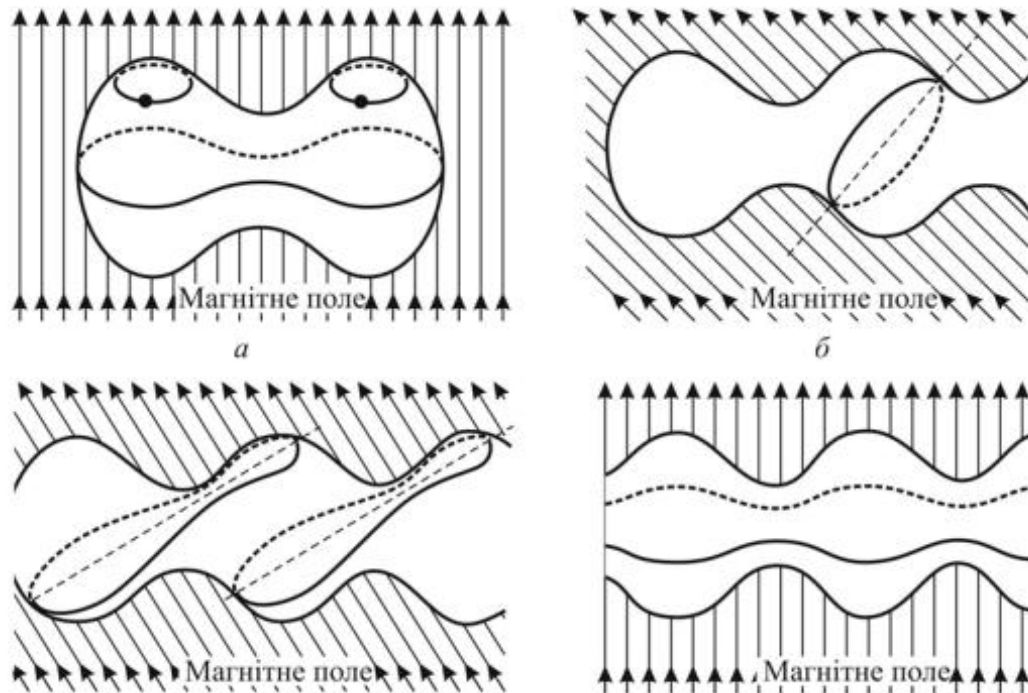
Параметр «g-фактор» – фактор спектроскопічного розщеплення, дорівнює відношенню магнітного моменту електрона до його механічного моменту. У випадку спінового магнетизму (наприклад, для вільного електрона)  $g = 2,0023$ . Відхилення від цього значення свідчить про вплив орбітального магнетизму (спін-орбітальна взаємодія), що приводить до зміни значення резонансного поля. Значення g-фактора надає інформацію під час аналізу спектрів ЕПР парамагнітних іонів із сильною спін-орбітальною взаємодією, тому що вона дуже чутлива до лігандного оточення іона, яке формує кристалічне поле.

$$g = 2 \left( 1 - \frac{\lambda}{\Delta} \right)$$

де  $\lambda$  – константа спін-орбітальної взаємодії (або спін-орбітального зв'язку);

$\Delta$  – розщеплення у полі лігандів (частинки об'єднані з координаційним центром-акцептором та використовуються як донори електронної пари). Для органічних вільних радикалів значення  $\Delta$  дуже велике,  $\lambda$  – мале й від'ємне, тому для цих систем g-фактор наближений до значення для вільного електрона й змінюється в межах третього знака після коми.





## Циклотронний резонанс

*Траєкторії електрона в імпульсному просторі – криві, перпендикулярні до напрямку магнітного поля: слабке (а) і сильне (б) поле, перпендикулярне до поверхні Фермі; слабке (в) і сильне (г) поле, напрямлене під кутом до поверхні Фермі*

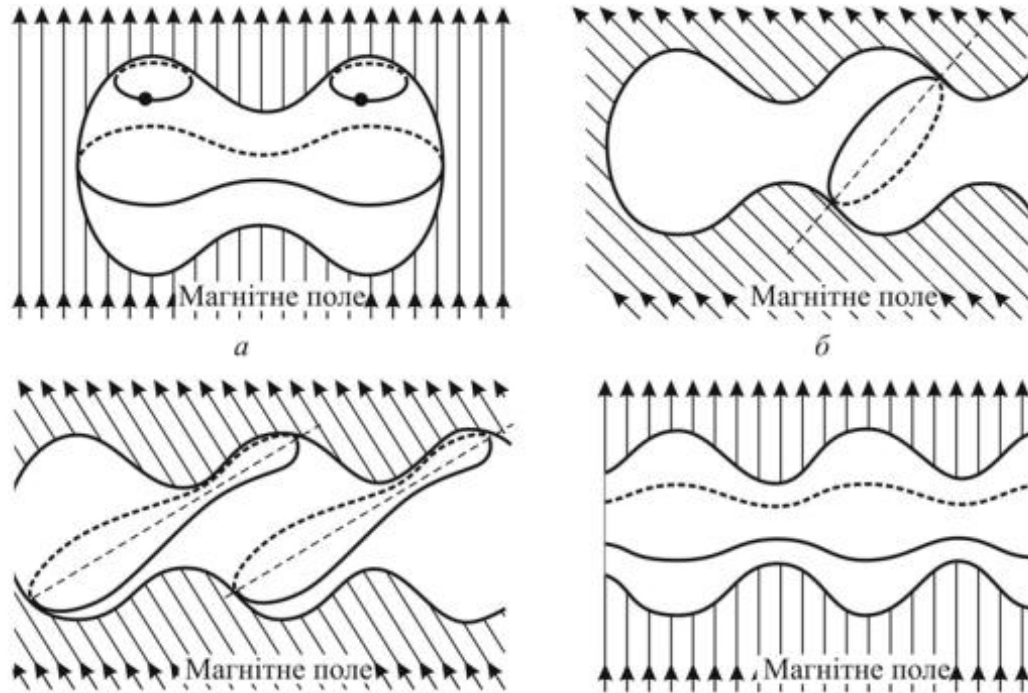
У металах поки на електрон не діють ніякі зовнішні сили, він знаходиться у визначеній точці імпульсного простору («спокій» у просторі імпульсів не означає фактичної «зупинки» електрона, оскільки він рухається у кристалі, а середня кінетична швидкість його руху досягає в металах значення  $10^6$  м/с).

Коли ж метал помістити в магнітне поле, то на кожний електрон починає діяти сила, напрямлена перпендикулярно до його швидкості (сила Лоренца).

Характер руху електрона провідності в магнітному полі можна визначити, враховуючи що магнітне поле не змінює енергії електрона (вектор сили Лоренца напрямлений перпендикулярно до швидкості електрона). На електрон, який рухається вздовж магнітного поля, сила Лоренца зовсім не діє, тому в металі електрон з енергією, яка дорівнює енергії Фермі у магнітному полі рухається поверхнею Фермі. Траєкторія електрона в імпульсному просторі – замкнена крива, якою електрон періодично, циклічно рухається, але за певних умов його рух аперіодичний.



## Циклотронний резонанс



*Траєкторії електрона в імпульсному просторі – криві, перпендикулярні до напрямку магнітного поля: слабке (а) і сильне (б) поле, перпендикулярне до поверхні Фермі; слабке (в) і сильне (г) поле, напрямлене під кутом до поверхні Фермі*

Визначивши траєкторію в імпульсному просторі, можна описати його траєкторію в реальному просторі. Рух у реальному просторі варто розглядати як суму двох рухів: вздовж магнітного поля (майже не відрізняється від руху електрона, коли на нього не діє сила Лоренца) та у площині, перпендикулярній магнітному полю. Останній рух і становить значний інтерес, оскільки залежить від закону дисперсії.

*Проекція траєкторії на площину, перпендикулярну магнітному полю, і є поверненою на  $90^\circ$  траєкторією електрона в імпульсному просторі.*

Якщо траєкторія електрона в імпульсному просторі є замкненою, то й у площині, перпендикулярній магнітному полю, електрон здійснює періодичний рух, період якого зменшується при збільшенні індукції магнітного поля.



## Циклотронний резонанс

**Циклотронний резонанс** – вибіркове поглинання або відбивання електромагнітних хвиль провідниками або напівпровідниками, вміщеними у постійне магнітне поле.

Заряджена частинка, поміщена в магнітне поле з напруженістю  $H$ , яка має відмінний від нуля імпульс у площині, перпендикулярній до поля  $H$ , рухається в цьому полі по спіралі з частотою  $\omega_{\text{ц}}$ , яка залежить лише від її маси  $m$ , заряду  $e$  та значення напруженості поля  $H$

$$\left( \omega_{\text{ц}} = \frac{eH}{mc} \right)$$

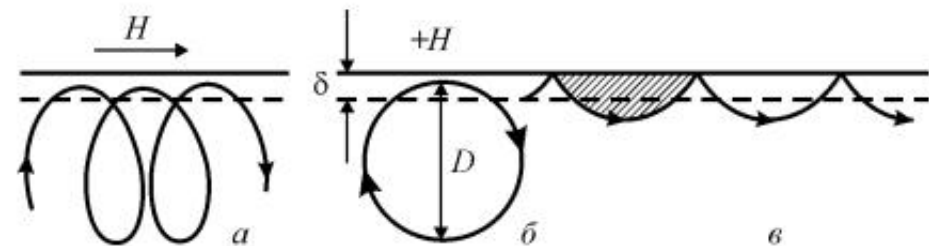
Якщо у площині, перпендикулярній орієнтації поля  $H$ , прикласти змінне електричне поле, частота зміни якого збігається з  $\omega_{\text{ц}}$ , то рух частинки матиме резонансний характер.

Вектор швидкості частинки  $v$  повертається з тією самою частотою.

Якщо при цьому частинка перебуває у періодичному електричному полі  $E(t)$  з частотою  $\omega$ , то енергія, яку вона поглинає за одиницю часу, дорівнює  $eEv$  і також є періодичною функцією часу з кутовою частотою  $(\omega_{\text{ц}} - \omega)$ , з якою змінюються радіус спіралі й кінетична енергія частинки.

Якщо  $\omega_{\text{ц}} = \omega$  то частинка рухається по спіралі, що розкручується, і потужність, яка поглинається, зростає.

*Траєкторії електронів у однорідному постійному магнітному полі  $H$ , якщо діє змінне електричне поле:*  
*а – поле  $H$  напрямлено паралельно поверхні металу;*  
*б – поле  $H$  напрямлено перпендикулярно до поверхні металу;*  
*в – електрони дзеркально відбиваються від поверхні металу*





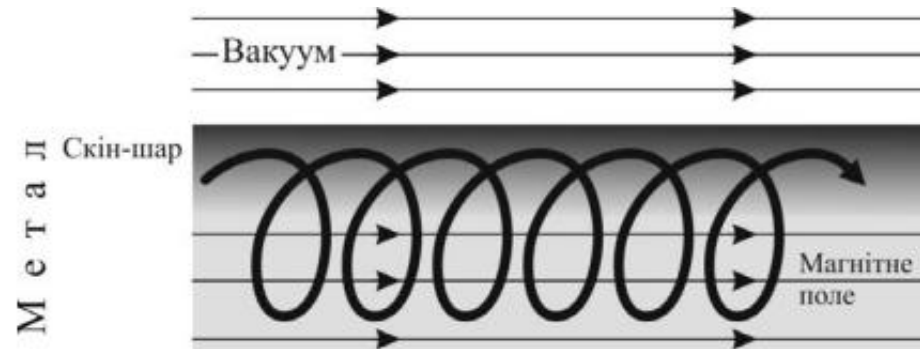
## Циклотронний резонанс у металах

Циклотронний резонанс у металах виникає, коли метал знаходиться в паралельному постійному магнітному полі.

Якщо траєкторії електронів замкнені, то електрони багаторазово повертаються до поверхні металу, роблячи за час вільного пробігу велику кількість обертів.

Спрямований на поверхню металу потік радіохвиль (мікрохвиль) проникає у метал лише на малу глибину (скін-ефект), оскільки через взаємодію з електронами провідності амплітуда хвилі швидко згасає.

Якщо період обертання заряду виявиться кратним періоду височастотного поля радіохвилі, то електрон, потрапляючи у скін-шар, знаходитиме електромагнітне поле в тій самій фазі, у якій він його залишив, що зумовлює резонансну взаємодію електронів з радіохвилею, тобто настає **циклотронний резонанс**, названий так тому, що прискорення електрона рівне прискоренню зарядженої частинки в циклотроні.

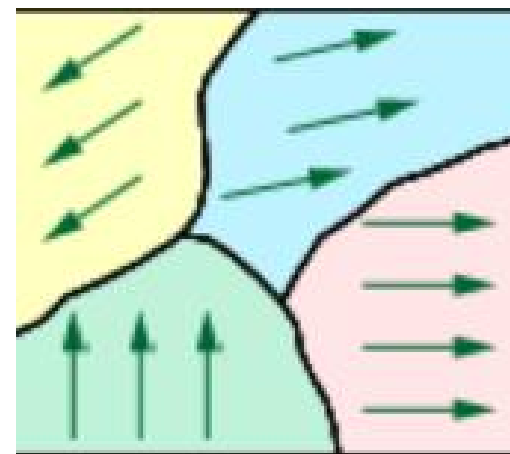


## Лекція 9

---

### Магнетики з далеким магнітним порядком

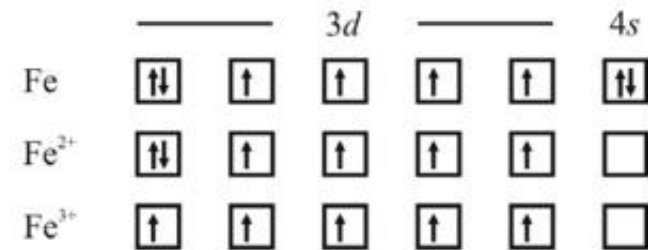
1. Феромагнетики та антиферомагнетики
2. Коленіарний феромагнетизм
3. Неколеніарний феромагнетизм
4. Обмінна взаємодія
5. Обмінна та диполь-дипольна взаємодія
6. Обмінний інтеграл
7. Температурні характеристики феромагнетиків
8. Доменна структура феромагнетиків
9. Обертання спінів. Доменні стінки
10. Крива намагнічування феромагнетиків
11. Магнітострикція
12. Магнітокалоричний ефект.
13. Антиферомагнетизм
14. Феримагнетизм



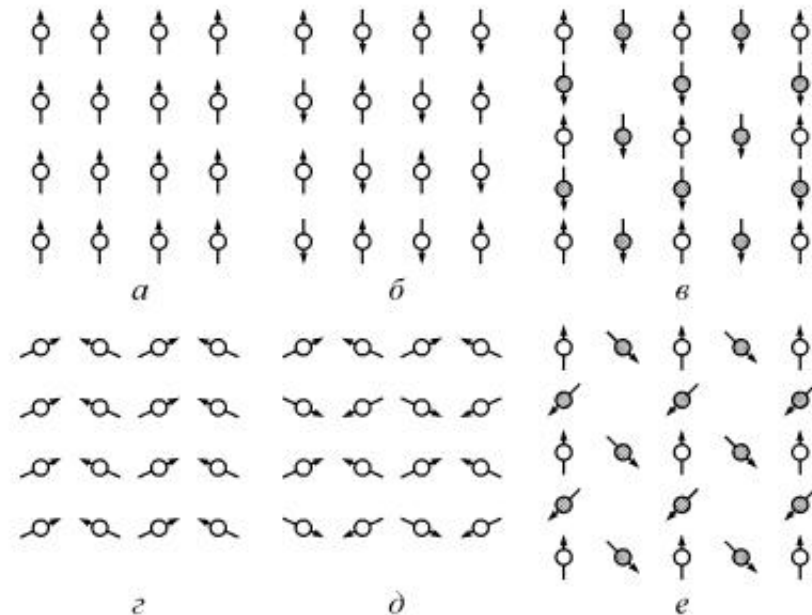
## Ферромагнетизм

*Власний магнітний момент мають атоми перехідних підгруп*  
Періодичної системи які містять незаповнені внутрішні електронні оболонки з електронами з **неспареним спіном**.

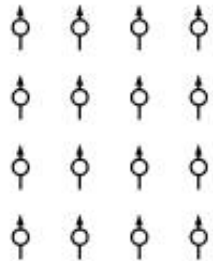
Наприклад, в атомі заліза є 26 електронів, 18 з них заповнюють внутрішні оболонки, на d-рівні заліза розміщено шість із можливих 10 електронів. Чотири магнітні моменти електронів у d-оболонці атома Fe самоорганізуються в некомпенсовану спінову магнітну систем, що зумовлює наявність власного магнітного моменту.



При утворенні кристалу з атомів, які мають власні магнітні моменти можуть реалізуватися різні варіанти орієнтації цих магнітних моментів відносно один одного.

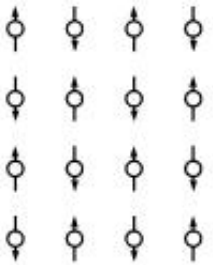


## Феромагнетики та антиферомагнетики



Проста **феромагнітна** структура - всі магнітні моменти атомів напрямлені однаково (наприклад, метали Fe, Ni, Co, Gd та Dy).

Такі впорядковані кристали є постійними магнітами (якщо вони однодоменні).



Проста впорядкована **антиферомагнітна** структура, колінеарна, магнітні моменти напрямлені зустрічно й взаємно компенсуються.

Вісь, по якій напрямлені моменти називається віссю **антиферомагнетизму**.

Всі атоми, що мають однаковий напрям магнітних моментів у структурі, можна об'єднати в магнітні підґратки. Всі атоми, магнітні моменти яких напрямлені вгору, утворюють одну підґратку, а атоми з протилежним напрямком магнітних моментів – другу. Ці дві підґратки утворюються атомами, що перебувають в еквівалентних позиціях (дві еквівалентні магнітні підґратки).

Магнітна структура може містити декілька підґраток, утворених атомами у кристалографічно нееквівалентних позиціях.

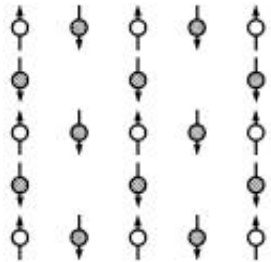
**Магнітна підґратка** – сукупність усіх атомних магнітних моментів, яку можна отримати за допомогою паралельних перенесень (трансляцій) на відстані, що кратні періоду елементарної комірки.

Типовими кристалами з антиферомагнітною структурою є оксиди перехідних металів Mn, Ni, Co, Fe



## Колінарний феромагнетизм

---



У **феримагнітній** колінарній структурі сусідні атоми також мають антипаралельну орієнтацію, але сумарний магнітний момент елементарної комірки кристала відмінний від нуля. Структура має спонтанну намагніченість, оскільки магнітні моменти іонів різних підґраток є некомпенсованими.

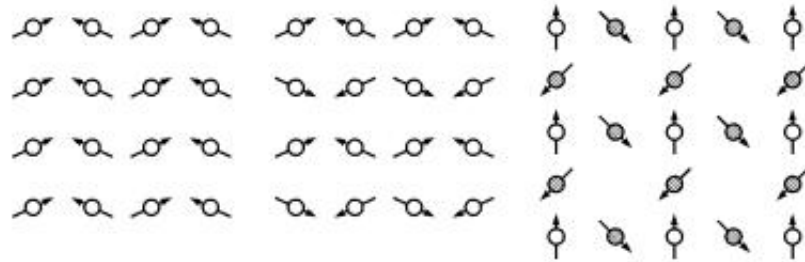
Неповна компенсація виникає з таких причин:

- на елементарну магнітну комірку може припадати різна кількість іонів, що належать до двох підґраток (значення магнітних моментів іонів при цьому можуть бути однаковими);
- магнітні моменти іонів для двох різних підґраток можуть відрізнятися за значенням.

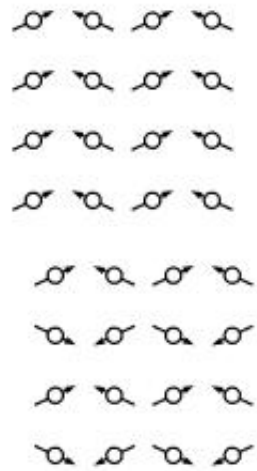
*Феримагнетизм називають некомпенсованим антиферомагнетизмом*



## Неколеніарний феромагнетизм



Неколінеарні магнітні структури

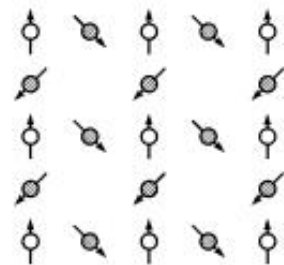


### Слабко неколінеарна магнітна структура

властива слабким феромагнетикам, характеризується наявністю невеликого результуючого магнітного моменту  
 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (гематит),  $\text{FeSO}_3$ ,  $\text{FeF}_3$ , карбонати  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{CoCO}_3$ ,  $\text{NiCO}_3$ , ортоферити  $\text{RFeO}_3$  та (R – іон рідкісноземельного елемента).

### Слабко неколінеарна антиферомагнітна структура

Не має результуючого моменту



### Сильно неколінеарна магнітна структура

трикутна (кутова) структура, у якій магнітна підґратка, утворена «зачорненими» атомами, поділяється на дві підґратки, магнітні моменти яких напрямлені під кутом один до одного, у результаті чого створюються момент, антипаралельний моменту третьої підґратки.



## Обмінна взаємодія

---

*Сили, які змушують магнітні моменти атомів певним чином орієнтуватися один відносно одного, мають електростатичну природу і виникають у результаті обмінної взаємодії електронів внутрішніх недобудованих оболонок атомів.*

Для частинок, які мають магнітний момент (електронів) при накладанні магнітного поля проекція вектора спіну на напрямок магнітного поля може набувати лише двох значень:

$$\pm \frac{1}{2} \mu_B$$

Для двохелектронної системи неможливо вказати, який із двох електронів перебуває у якому стані, але, за принципом Паулі, два електрони не можуть мати однакову енергію і мати однакові спінові квантові числа.

У квантовій механіці це враховують за допомогою введення вимоги антисиметричності хвильової функції, тобто коли два електрони міняються місцями, їх хвильова функція має змінити знак.

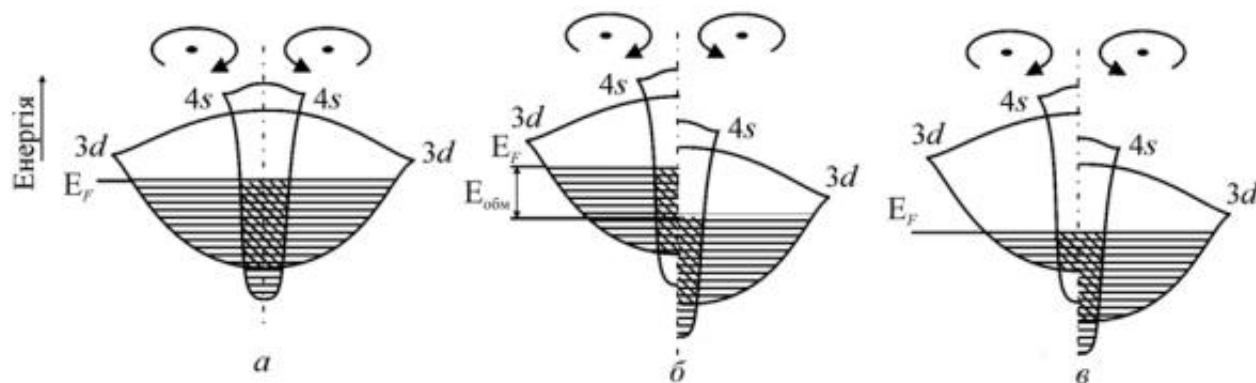
**Обмінна взаємодія** - електрони сусідніх магнітних атомів ніби міняються своїми місцями, у результаті чого спінові моменти електронів устанавлюються паралельно один одному і виникає спонтанна намагніченість (без участі зовнішнього поля H).

Оскільки спіновий і орбітальний моменти електронів взаємозалежні, тому спонтанна намагніченість створюється впорядкуванням магнітних моментів атомів.

Під час нагрівання до температури Кюрі тепловий рух руйнує впорядковане розміщення моментів атомів, створене обмінною взаємодією, тому чим більша інтенсивність обмінної взаємодії у феромагнетиках, тим вищою має бути його температура Кюрі.

---





### *Заповнення рівнів електронами у феромагнетику*

Стани електронів розподіляються відповідно до напрямку спінів (а).

Обмінна сила, що виникає через магнітний зв'язок, змінює енергетичні стани, при цьому стани з несприятливо орієнтованими спінами переходять на вищі енергетичні рівні, а стани зі сприятливо орієнтованими – на нижчі рівні (б).

Різницю енергій називають обмінною енергією.

Спіни деяких електронів змінюються на протилежні, що дозволяє таким електронам перейти у стани з меншою енергією, тому виникає некомпенсованість кількості спінів, яка для заліза, досягає 2,1 електрона на атом (в).





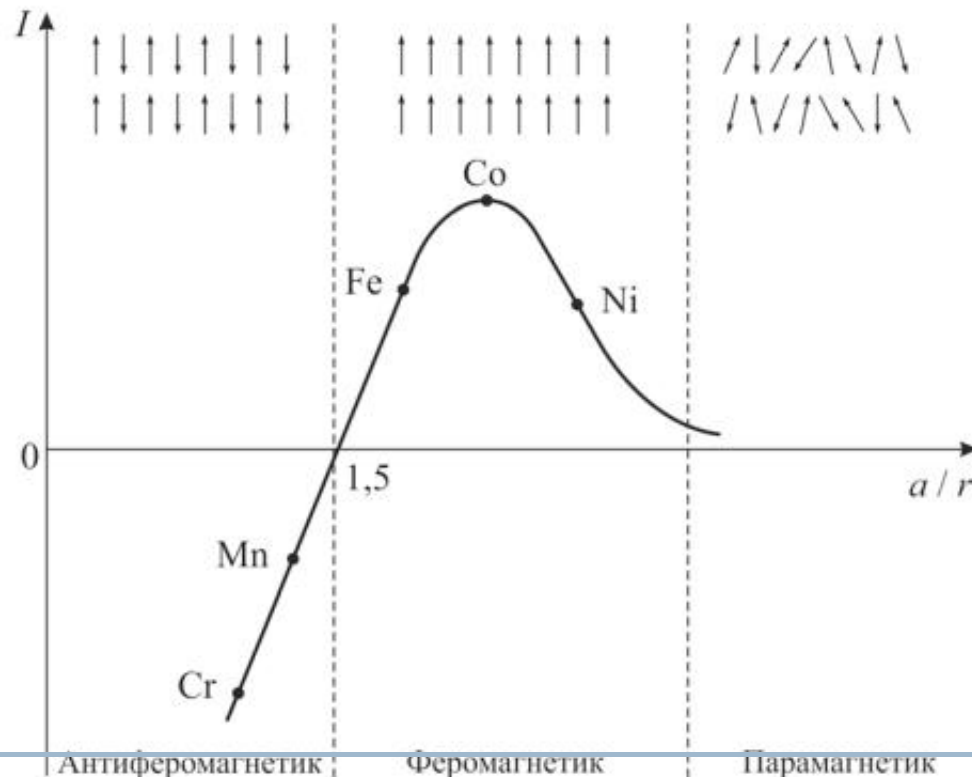
## Обмінна та диполь-дипольна взаємодія

Обмінна взаємодія характеризує різницю кулонівської енергії між випадками паралельних і антипаралельних спінів.

Для феромагнетиків і антиферомагнетиків обмінний інтеграл має протилежний знак.

Оскільки обмінна взаємодія характерна тільки для орбіталей, які перекриваються, то вона є близькодійною, тобто виникає переважно між найближчими орбіталами.

Взаємодію спінів (власних магнітних диполів), яка відбувається у ґратках магнітних іонів, вважають далекодійною і називають **диполь-дипольною**.



Результати розрахунку **обмінного інтеграла**  $I$  залежно від відношення сталої кристалічної ґратки  $a$  до радіуса  $d$ -оболонки для різних металів групи заліза показують, що для феромагнітних металів – заліза, кобальту і нікелю **цей інтеграл додатний**, тобто паралельне розміщення спінів у сусідніх атомах є **енергетично вигідним**.

## Обмінний інтеграл

---

**Значення обмінного інтеграла впливає на температуру Кюрі**, - збільшення обмінної енергії викликає ефективніше впорядкування структури спінів і збільшення температури Кюрі.

**Найбільшого** значення обмінний інтеграл набуває для **кобальту** -точка Кюрі становить близько **1400 К**, для **заліза**  $T_K = 1040 \text{ К}$ , найменшого - для **нікелю** ( $T_K = 509 \text{ К}$ ).

Густина станів у незаповнених оболонках феромагнетиків має бути достатньо великою для того, щоб підвищення кінетичної енергії (у разі заповнення електронами вищих вакантних рівнів) не перевищувало виграшу за рахунок обмінної енергії.

---

Для **виникнення феромагнетизму** потрібний певний «**оптимум**» міжатомної відстані у кристалічній ґратці. Якщо атоми надто **зближаються** (Ті й Cr), то відбуваються значне **розосередження енергетичної смуги електронів** і швидке зростання кінетичної енергії.

Якщо ж атоми розміщено **надто далеко**, то **обмінна взаємодія слабка**, а взаємодія тільки спінів (тобто диполь-дипольна взаємодія) недостатньо велика для утворення феромагнетизму.

Наявність в атомах внутрішніх **недобудованих електронних оболонок** і **додатний знак обмінного інтеграла**, що зумовлює паралельну орієнтацію спінів, є необхідною й достатньою умовами виникнення **феромагнетизму**.

---

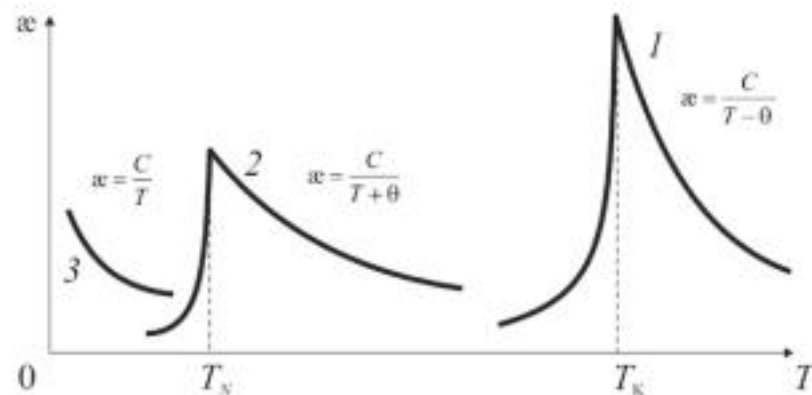


## Температурні характеристики феромагнетиків

**Намагніченість**  $M$  (густину магнітного моменту  $m$ ) об'ємного зразка визначають як повний магнітний момент одиниці об'єму, індукований зовнішнім полем  $H$ .

Магнітний «відгук» кристала на прикладене поле  $H$  характеризується магнітною сприйнятливістю  $\alpha$  -  $M = \alpha H$ .

У феромагнітних матеріалах магнітна сприйнятливість значно перевищує одиницю, тому  $\alpha \approx \mu$ , що впливає зі співвідношення  $\mu = 1 + \alpha$ , а враховуючи співвідношення тобто  $B \approx M$ .



*Температурна залежність магнітної сприйнятливості.*

У міру охолодження від високих температур (тобто охолодження з неупорядкованої парамагнітної фази) магнітна проникність (і магнітна сприйнятливість) феромагнетиків зростає та досягає максимуму за температури Кюрі  $T_K$

На рис. показано температурну залежність магнітної сприйнятливості й оберненої сприйнятливості для різних магнітних матеріалів:

$\theta$  – температура Кюрі-Вейсса;

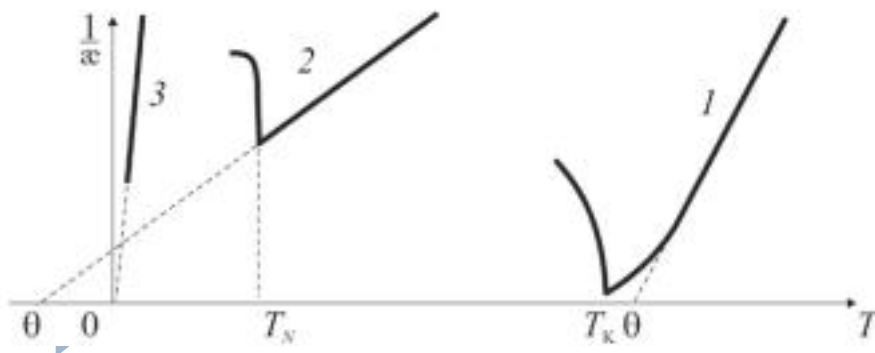
$T_K$  – температура Кюрі;

$T_N$  – температура Нееля;

1 – феромагнетик;

2 – антиферомагнетик;

3 – парамагнетик



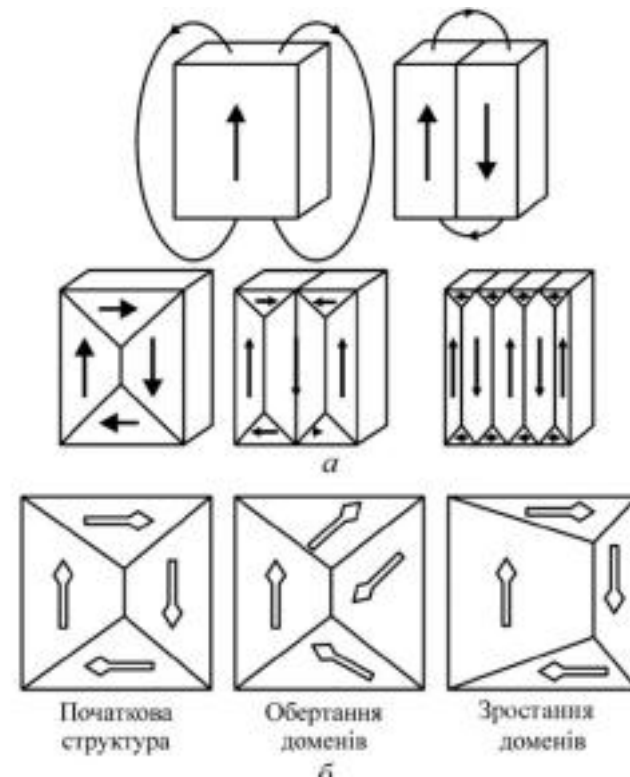
## Доменна структура феромагнетиків

Магнітний момент об'ємних феромагнітних матеріалів за температури, нижчої від точки Кюрі, значно менший, ніж його теоретичне значення, яке знаходять для випадку, коли утворюються домени.

*Доменами називають ділянки, у яких усі магнітні моменти атомів напрямлені однаково, тому в межах одного домену намагніченість досягає насичення, тобто набуває максимально можливого значення.*

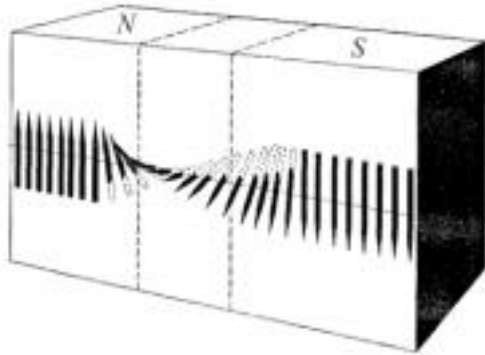
У різних доменах у магнітному кристалі (або полікристалі) вектори намагніченості не паралельні один одному.

**Повна намагніченість** усього феромагнітного зразка менша, ніж у разі повного впорядкування орієнтації всіх атомних магнітних моментів.



## Обертання спінів. Доменні стінки

Подальше розбиття кристала на домени ще більше знижує енергію намагніченого кристала, але до певної межі, оскільки стінка між доменами зумовлює напруження у кристалі. **Перехідні шари між доменами - стінки Блоха**



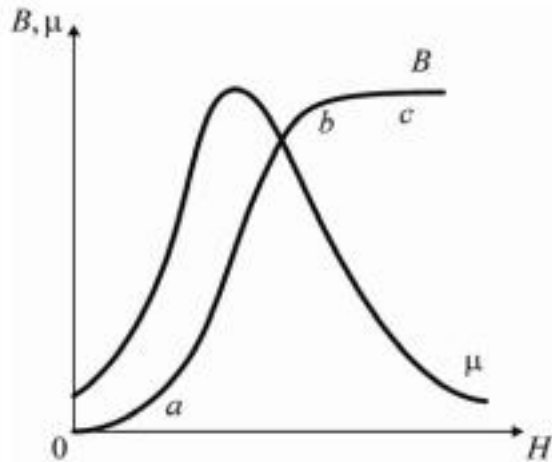
**Зміна напрямку спінів** у разі переходу від одного домену до другого, який має інший напрямок намагніченості, не може відбуватися стрибкоподібно на якійсь атомній площині, а **лише поступово, й захоплює багато атомних площин.**

Для повної зміни напрямку спінів обмінна енергія буде меншою, коли зміна розподілена по багатьох спінах, ніж коли вона відбувається стрибкоподібно.

**У залізі товщина доменної стінки близько 1000 Å.**

**Розмір** домену не перевищує **декількох мікрометрів**, тому без впливу зовнішнього поля кристал феромагнетика має складатися з намагнічених до насичення доменів, розділених доменними стінками.





## Крива намагнічування феромагнетиків

Спонтанне намагнічування є анізотропним, тому здійснюється передусім у напрямках легкого намагнічування. Без дії зовнішнього поля домени орієнтуються один відносно одного так, що сумарний магнітний момент феромагнетика в цілому дорівнює нулю, оскільки це відповідає мінімуму вільної енергії системи. З ростом поля  $H$  феромагнетик намагнічується. Процес намагнічування має три стадії:

### Процес зміщення меж доменів

Помістимо кристал у магнітне поле  $H$ . Орієнтація вектора намагніченості різних доменів відносно  $H$  не однакова. У разі підсилення  $H$  енергетично вигідним буде ріст найбільш сприятливо орієнтованого домену за рахунок інших доменів, яке відбувається через зміщення меж доменів, тому першу стадію намагнічування названо процесом зміщення.

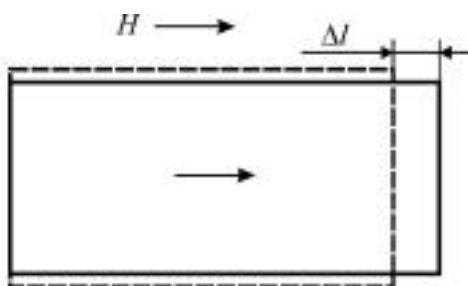
Процес триває доти, поки сприятливо орієнтований домен не пошириться на весь кристал. (а)

**Процес обертання.** З ростом поля  $H$  спонтанна намагніченість  $B_{\text{сп}}$  починає змінюватись у напрямку поля. Процес намагнічування протікає значно повільніше, ніж на першій стадії, та завершується тоді, коли вектор  $B_{\text{сп}}$  розміститься вздовж  $H$ , при цьому намагніченість досягає насичення (b).

**Парапроцес.** По досягненні насичення підвищення намагніченості зі збільшенням  $H$  хоча й вповільнюється, але не припиняється, оскільки за температури, відмінної від абсолютного нуля, ще не всі спіни спонтанно намагнічених ділянок зорієнтувалися паралельно один одному, тобто внаслідок теплового руху атомів частина спінів має розупорядковану орієнтацію. Підвищення магнітного поля може спричинити переорієнтацію цих спінів - парапроцес (c).



## Магнітострикція



Намагнічування феромагнетиків супроводжується зміною їх розміру і форми - явище **магнітострикції**, внаслідок сильна спин-орбітальна взаємодія у феромагнітних матеріалах (як поздовжня (розширення), так і поперечна деформація (стиснення) феромагнетика в магнітному полі.

Розмір стержня завдовжки  $l$  з полікристалічного феромагнетика, поміщений у магнітне поле, може як збільшуватися, так і зменшуватися на відстань  $\Delta l$ , причому індукована магнітним полем  $H$  відносна деформація пропорційна квадрату прикладеного магнітного поля.

**Нікелевий** стержень коротшає у напрямку поля; **залізо** і сталь у слабких полях подовжуються, але в сильних полях коротшають; **кобальт** у слабких полях коротшає, у сильних подовжується.

Магнітострикція супроводжує процес намагнічування феромагнетика. Процес є найінтенсивнішим за температури Кюрі. У феромагнетиках, що характеризуються гексагональною структурою, наприклад у рідкісноземельному металі гадолінії (Gd), магнітострикція анізотропна.

Існує два **механізми** анізотропної магнітострикції: **магнітодипольний** і **одноіонний**.

**Магнітодипольний механізм** дозволяє визначити магнітну взаємодію магнітних моментів атомів, розміщених у вузлах кристалічної ґратки, при цьому магнітні моменти подібні на магнітні диполі (елементарні магнетики). Магнітодипольні взаємодії у кристалах кубічної симетрії діють вздовж ребра й діагоналей куба, а отже і рівноважні відстані між магнітними атомами та значення магнітострикції в цих напрямках будуть різними.

**Одноіонний механізм** - наявність у магнітному атомі або іоні орбітального магнітного моменту. Подібна анізотропна магнітострикція домінує в рідкісноземельних металах (їх іони володіють великими орбітальними моментами).



## Магнітокалоричний ефект

Магнітокалоричний ефект полягає у зміні температури магнетика під час адіабатичного намагнічування або розмагнічування. За адіабатичних умов (не відбувається обміну тепловою енергією з навколишнім середовищем) магнетик не поглинає і не віддає теплоти ( $dQ = 0$ ), тому ентропія  $S$  магнетика не змінюється.

$$dS = \frac{dQ}{T} = 0$$

Ентропію розглядають як функцію температури  $T$  і напруженості зовнішнього магнітного поля  $H$ :  $S = f(T, H)$ .

$$\Delta T = -\frac{(\partial S / \partial H)_{T,p}}{(\partial S / \partial T)_{p,H}} \Delta H.$$

$$\Delta T = -\frac{(\partial M / \partial T)_{p,H}}{C_{p,H} / T} \Delta H, \text{ де } C_{p,H} - \text{теплоємність магнетика за сталих тиску } p \text{ і магнітного поля } H.$$

$$\frac{C_{p,H}}{T} > 0$$

тому зміна температури магнетика (його охолодження ( $\partial T < 0$ ) або нагрівання ( $\partial T > 0$ )), залежить від знака похідної  $\frac{\partial M}{\partial T}$

і зміни зовнішнього магнітного поля: якщо  $\Delta H > 0$ , відбувається намагнічування, а у разі  $\Delta H < 0$  – розмагнічування.

Магнітокалоричний ефект виникає в парамагнетиках та зумовлений збільшенням (зменшенням) кількості однаково орієнтованих атомних магнітних моментів (спінових або орбітальних) у разі появи (зникнення) магнітного поля.

*Ефект за адіабатичного розмагнічення парамагнетиків використовують для отримання наднизьких температур.*





## Антиферромагнетизм

Якщо знак обмінного інтеграла негативний, то вигідною є антипаралельна орієнтація спінів сусідніх вузлів ґратки кристала. Розміщення спінів може бути впорядкованим, але спонтанна намагніченість не виникає, оскільки спінові магнітні моменти сусідніх вузлів ґратки напрямлені антипаралельно й компенсують один одного, тобто проявляється **антиферромагнетизм**.

Структура з антипаралельним упорядкуванням спінів формується за температури, нижчої від **температури Неєля** ( $T_N$ ).

Якщо температура вища за цю температуру ( $T > T_N$ ), то некомпенсовані спіни в частково заповнених d- і f-оболонках атомів перехідних металів розупорядковуються й утворюють парамагнітну систему з особливою температурною залежністю магнітної сприйнятливості:

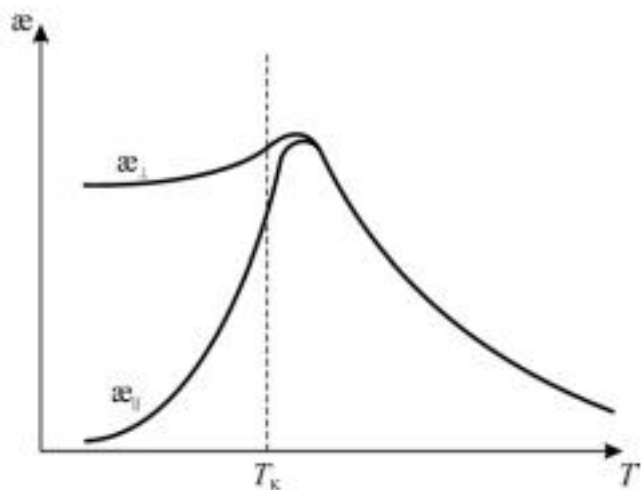
$$\chi = \frac{C}{T + \theta}$$

де  $C$  – стала Кюрі-Вейсса;  $\theta$  – температурний параметр, що міститься в нереальному від'ємному діапазоні температур

Речовина	$T_N$ , К	Речовина	$T_N$ , К
MnO	122	KCoF <sub>3</sub>	125
FeO	198	MnF <sub>2</sub>	67,34
CoO	291	FeF <sub>2</sub>	78,4
NiO	600	CoF <sub>2</sub>	37,7
RbMnF <sub>3</sub>	54,5	MnCl <sub>2</sub>	2
KFeF <sub>3</sub>	115	VS	1040
KMnF <sub>3</sub>	88,3	Cr	311



## Антиферромагнетизм



*Температурна залежність магнітної сприйнятливості антиферромагнетиків вказує на виникнення різкої анізотропії в магнітних властивостях за температури, нижчої від температури фазового переходу.*

Спонтанна антипаралельна орієнтація спінів електронів атомів не тільки зменшує електронну електропровідність, але й має різну протидію до впливу прикладеного ззовні вимірюваного магнітного поля.

В розупорядкованій (парамагнітній) фазі антиферромагнетиків належать до провідників, оскільки в їх електронному спектрі немає забороненої зони (як і у металах), але у міру зниження температури й переходу в антиферромагнітну фазу (в точці Нееля) сполуки стають напівпровідниками або діелектриками.

В антиферромагнітних сполуках d- і f-металів відбувається фазовий перехід типу «діелектрик–метал». Магнітна проникність  $\mu$  антиферромагнетиків є низькою. За низької температури (в антиферромагнітній фазі) магнітні моменти підґраток цілком компенсують один одного, тому результуючий магнітний момент дорівнює нулю, при цьому антиферромагнітна сполука проявляє властивості напівпровідника або діелектрика, тобто електропровідність у антиферромагнітній фазі в тисячі разів нижча, ніж у невпорядкованій фазі. У міру підвищення температури антипаралельне розміщення спінів порушується і намагніченість антиферромагнетика підвищується;  $\mu$  збільшується й досягає максимального значення в точці Нееля, в якій упорядковане розміщення спінів втрачається й антиферромагнетик стає парамагнетиком. Одночасно валентні електрони, «зв'язані» в антиферромагнітній (упорядкованій, низькотемпературній, діелектричній) фазі протилежною орієнтацією спінів, «звільняються», тому антиферромагнетик у разі переходу в невпорядковану (парамагнітну) фазу стає провідником.

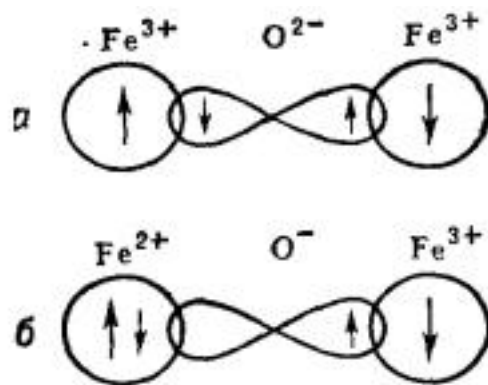


## Феримагнетизм

У феримагнетиках виникає непряма обмінна взаємодія, за якої не відбувається прямого перекриття хвильових функцій магнітних іонів. Перекриття хвильових функцій діамагнітних аніонів (наприклад,  $O^{2-}$ ) із хвильовими функціями магнітних катіонів перехідних металів ( $Fe^{3+}$ ) створює умови для обмінної взаємодії.

Сполука	$T_K$ , К	$4\pi B_S$ , Гс
$Fe_3O_4$ (магнетит)	858	6400
$CoFe_2O_4$	793	6000
$MgFe_2O_4$	713	1800
$CuFe_2O_4$	728	2000
$MnFe_2O_4$	573	7000
$Y_3Fe_5O_{12}$ (ЗІГ*)	560	2470

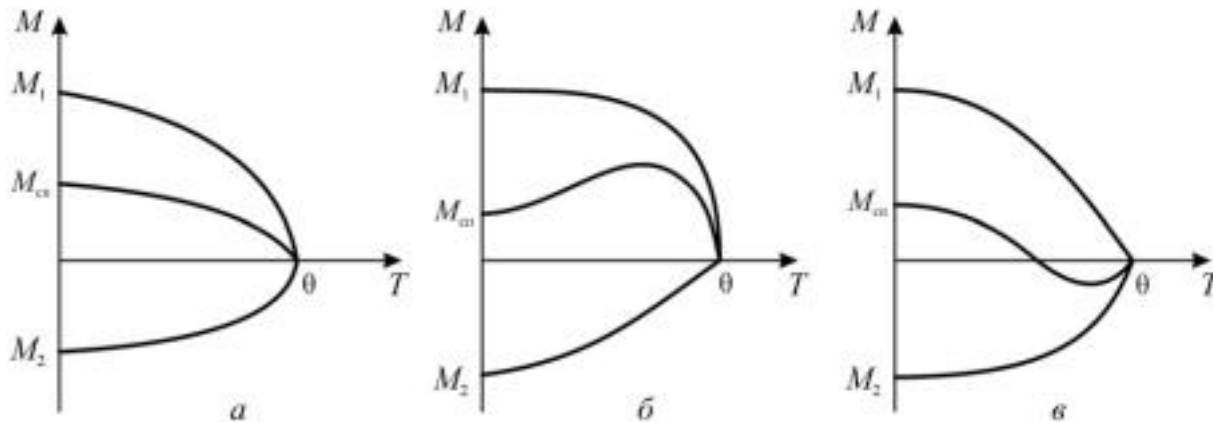
В основному стані 2p-оболонка іона кисню цілком заповнена і, незважаючи на перекриття хвильових функцій (p-орбіталей  $O^{2-}$  і d-орбіталей  $Fe^{3+}$ ), обмінної взаємодії не відбувається. У збудженому стані один з p-електронів кисню переходить на 3d-оболонку іона заліза. За правилом Хунда, перейти має той електрон, спін якого антипаралельний спінам електронів у наполовину заповненій оболонці іона Fe.



Електрон на 2p-оболонці за рахунок від'ємної обмінної взаємодії орієнтує спіни електронів сусіднього іона заліза, у результаті чого виникає непряма обмінна антиферромагнітна взаємодія між катіонами заліза, інтенсивність якої підвищується зі збільшенням перекриття електронних оболонок аніонів і катіонів, тобто з підсиленням ковалентного зв'язку. Ковалентні зв'язки не центральносиметричні, тому непряма обмінна взаємодія досягає максимуму, якщо три іони, які взаємодіють, не містяться на одній прямій, і в складних структурах феримагнетиків компенсація магнітних моментів спінів є неповна.

## Феримагнетизм

---



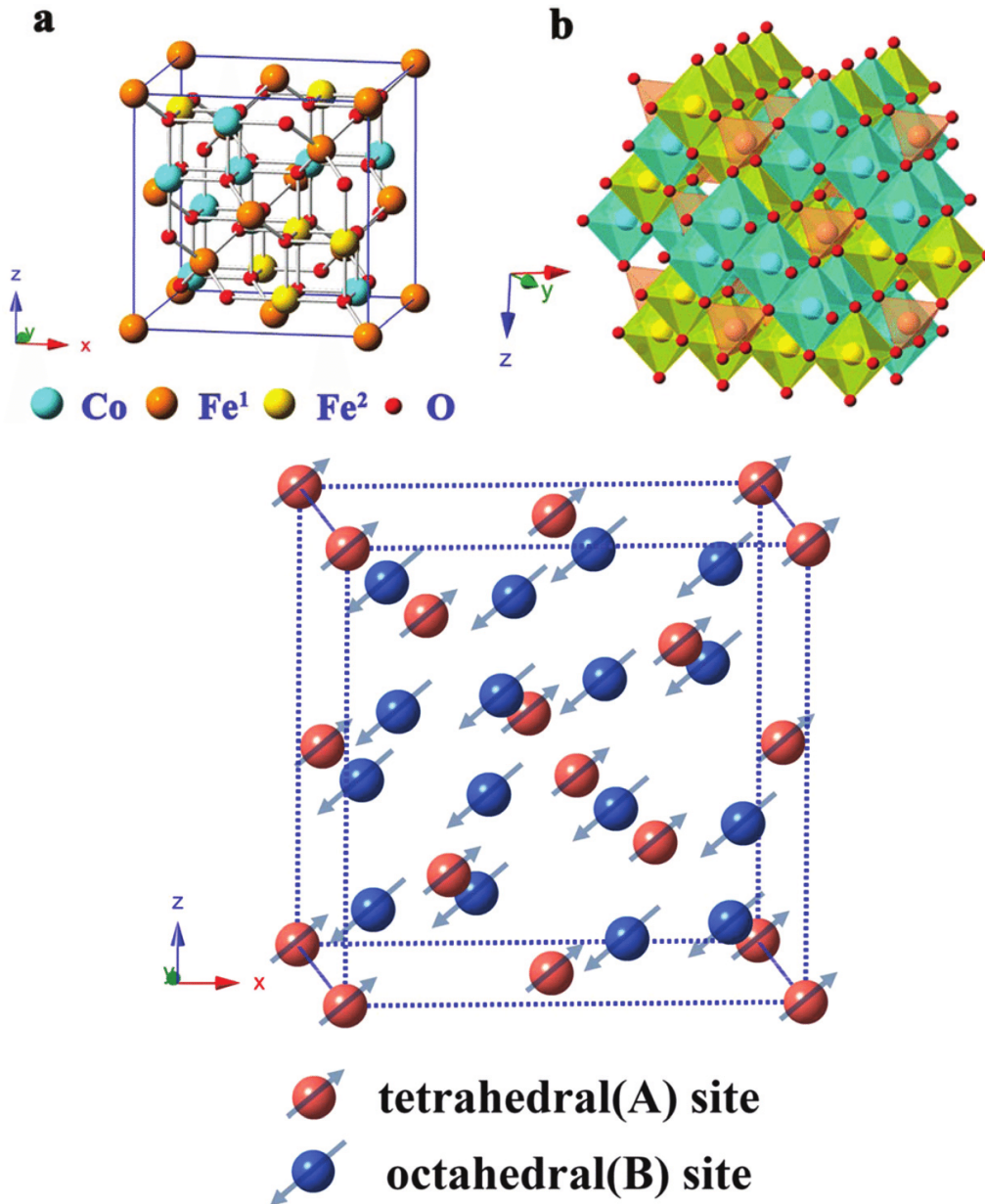
Температурна залежність спонтанної намагніченості у феримагнетиках із декількома різними підґратками складніша, ніж у звичайного феромагнетика, оскільки залежності спонтанних намагніченостей різних підґраток можуть відрізнятися

Більшість феромагнетиків є металами, і їх не можна застосовувати в умовах високих частот через втрати на вихрові струми (струми Фуко), тому навіть для електротехнічного застосування заліза й пермалюю, феромагнітний метал потрібно розділити на окремі пластинки.

Перевагою **феримагнетиків** є те, що необхідні для технічного застосування магнітні властивості (високі магнітна проникність і магнітне насичення) поєднуються в них з високим електричним опором, що важливо в техніці НВЧ (малі втрати електромагнітної енергії).



## Феримагнетизм



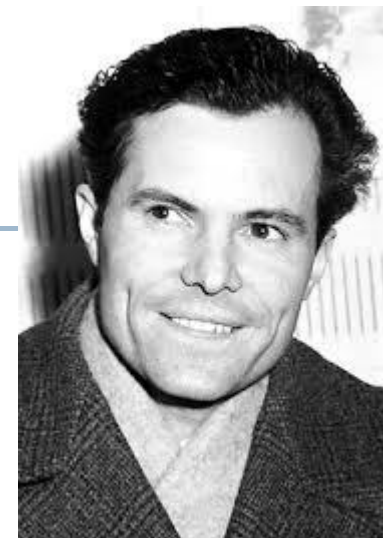
Феримагнетики отримали назву від феритів. Типовий ферит магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  структура шпінелі - іони кисню утворюють кубічну гранецентричну ґратку, в якій на кожен одиницю  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  припадає один двовалентний ( $\text{Fe}^{2+}$ ) і два тривалентні ( $\text{Fe}^{3+}$ ) іони заліза. Одна підґратка складної ґратки фериту створюється однією половиною тривалентних іонів заліза, друга - другою половиною тривалентних іонів заліза і двовалентними іонами заліза або металу, що заміщує залізо (для випадку прямої шпінелі).

Магнітні моменти підґраток напрямлені антипаралельно, тому магнітні моменти тривалентних іонів заліза компенсуються, а магнітні моменти двовалентних іонів заліза (або металу, що заміщує залізо) спричиняють спонтанне намагнічення.

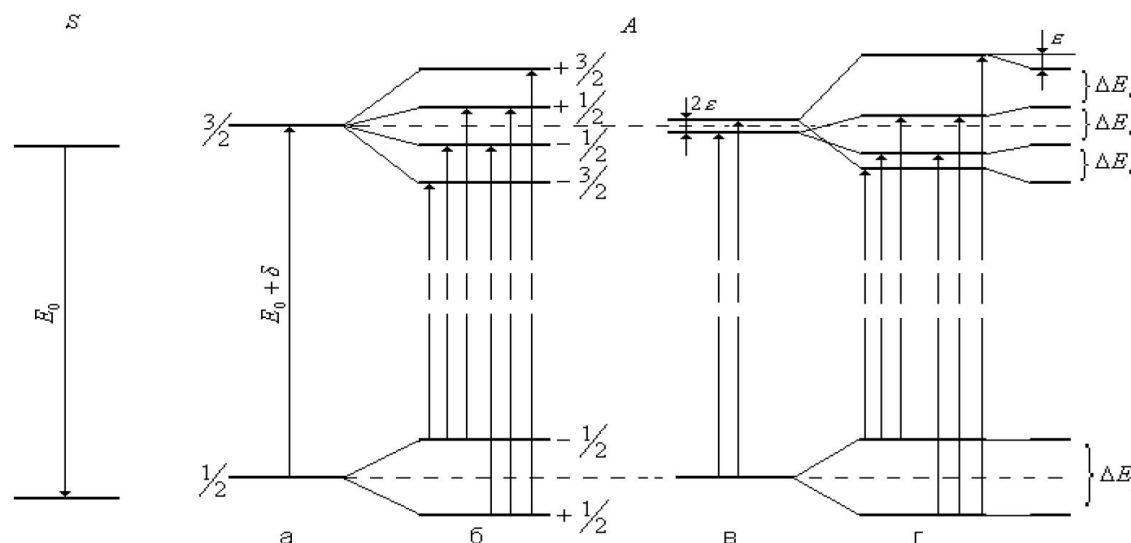
## Лекція 10

### *Ефект Месбауера*

1. Ідея ефекту Месбауера
2. Резонансне поглинання без віддачі
3. Ядерні переходи
4. Месбауерівські елементи
5. Схема експерименту
6. Надтонкі взаємодії
7. Хімічний (ізомерний) зсув
8. Квадрупольне розщеплення
9. Магнітні надтонкі взаємодії
10.  $^{57}\text{Fe}$
11. Магнони



Рудольф Месбауер



## Ідея ефекту Месбауера

---

Атомне ядро, як і атом, є квантовою системою, яка при переході з одного стаціонарного стану в інший поглинає або випускає енергію.

Відповідно до теорії Ейнштейна для дворівневих квантових систем, в яких один з рівнів відповідає основному стану, а другий – збудженому, ядро може перебувати в основному стані нескінченно довго без впливів ззовні.

Час життя в збудженому стані становить  $10^{-6}$ -  $10^{-9}$  с.

Перехід з одного стану в інший триває близько  $10^{-15}$  с.

Кожен збуджений стан ядра характеризується ймовірністю спонтанного переходу ( $w$ ) за одиницю часу, яка пов'язана із середнім часом життя ядра в збудженому стані  $\tau = 1/w$ .

Відповідно до принципу невизначеності Гейзенберга, енергія ізольованої квантової системи не може бути визначена точніше, ніж  $\Delta E \geq \hbar / \tau$  (де  $\tau$  - середній час життя даного стану).

Оскільки час життя основного стану  $\tau \rightarrow \infty$ , його енергія  $E$  (осн) може бути визначена дуже точно.

Час життя збудженого стану ядра має скінченне значення і, внаслідок цього, кожен енергетичний рівень збудженого стану матиме деяку природну ширину

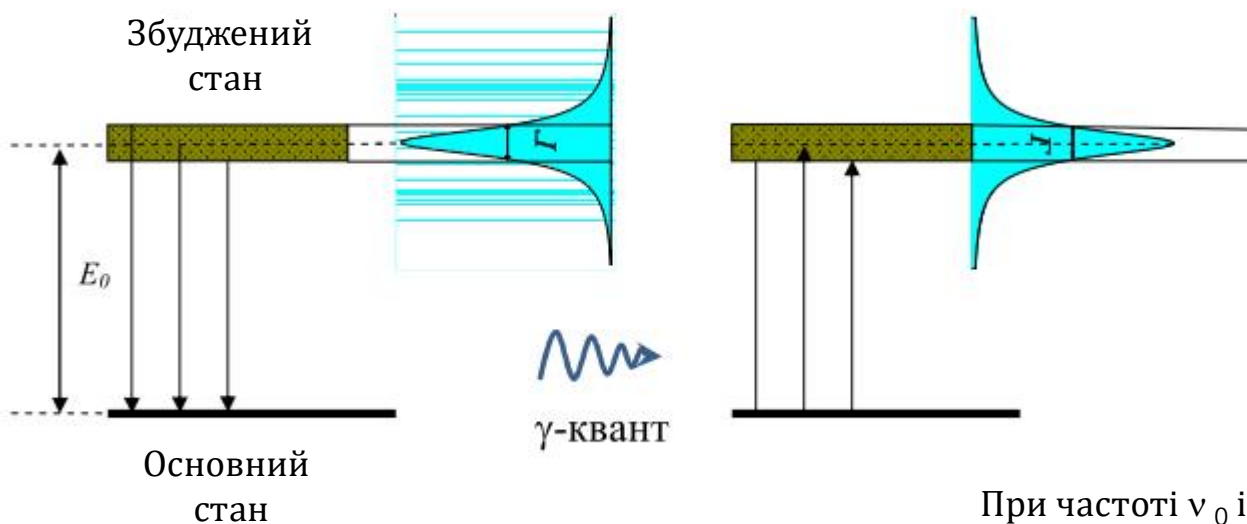
$$\Gamma \equiv \Delta E = \hbar / \tau$$



## Ідея ефекту Месбауера

Гамма-випромінювання з частотою  $\nu$ , що випромінюється при ядерних переходах, як і в інших електромагнітних переходах, не є строго монохроматичним, а володіє спектральним розподілом  $J(\nu)$ .

Згідно квантової теорії випромінювання, вид розподілу збігається з виразом для спектрального розподілу електромагнітної хвилі, що випускається класичним осцилятором з константою загасання  $\Gamma$ :



$$J(\nu) d\nu = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{h\nu \cdot d\nu}{(\nu - \nu_0)^2 + \Gamma^2 / 4}$$

$$W_L(E) = \frac{2}{\pi\Gamma} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{E - E_0}{\Gamma/2}\right)^2}$$

Пояснення причини виникнення скінченної ширини ( $\Gamma$ ) енергетичних ліній випромінювання (ліворуч) і поглинання (праворуч).

При частоті  $\nu_0$  інтенсивність лінії максимальна, а її ширина на половині висоти дорівнює  $\Gamma$ .

*Форма спектральної лінії є наслідком експоненціального характеру розпаду збудженого стану*



## Ідея ефекту Месбауера

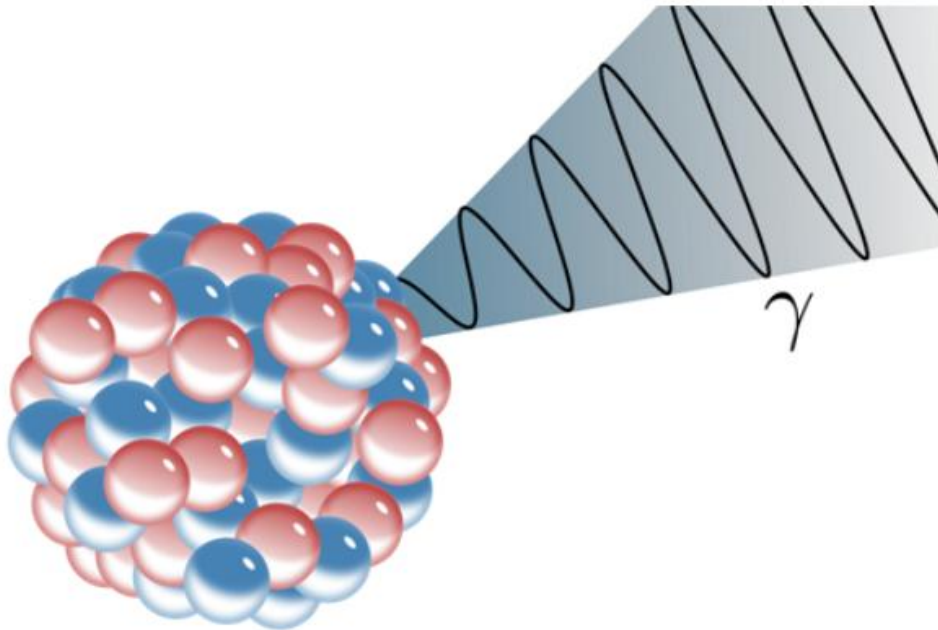
---

Для ядра  $^{57}\text{Fe}$ :  $E_0 = 14.41 \text{ кеВ}$ ,  $\tau = 9.8 \times 10^{-8} \text{ с}$ ,  $\Gamma = 4.7 \times 10^{-9} \text{ еВ}$ .

Мала ширина лінії  $\Gamma = 10^{-8} - 10^{-9} \text{ В}$

і рекордна роздільна здатність при  $\Gamma/E_0 = 10^{-12} - 10^{-15}$

забезпечили широке застосування ефекту Месбауера.



## Ідея ефекту Месбауера

При випромінюванні рівномірно рухомих ядер-джерелом  $\gamma$ -кванта з енергією  $E_0$ , відповідно до законів збереження імпульсу і енергії, для енергії випущеного кванта маємо:

$$E_\gamma = E_0 - E_R \pm E_D,$$

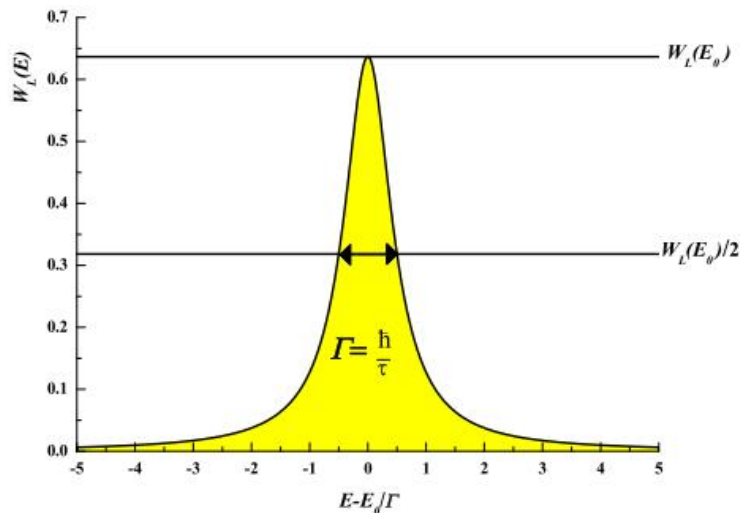
де  $E_0 = (E(\text{зб}) - E(\text{осн}))$  - різниця енергій збудженого і основного станів ядра-джерела,

$E_R$  - енергія віддачі ядра,

$E_D$  - доплерівське зміщення.

Енергія віддачі ядра може бути представлена у вигляді:  $E_R \approx \frac{E_\gamma^2}{2mc^2},$

тут  $E_\gamma$  - енергія гамма-кванта,  $m$  - маса ядра,  $c$  - швидкість світла.



Величина  $E_R = 10^{-2} \div 10^{-3}$  еВ для вільних атомів, в які входить ядро, що випромінює або поглинає, (наприклад в газовій фазі) набагато менша енергії ядерного переходу, але набагато більша за природну ширину рівнів ядра гамма-квантів –  $\Gamma = 10^{-8} - 10^{-9}$  еВ.

**Наслідок :**

**резонансне поглинання для вільних атомів неможливе**

## Ідея ефекту Месбауера

Лінії випромінювання або поглинання гамма-квантів можуть уширюватися через модуляцію енергії при тепловому русі за рахунок **ефекту Доплера**.

Доплерівське зміщення  $E_D$  зумовлене ізотропним поступальним рухом ядра. У разі, коли ядро рухається в певному напрямку відповідно до законів збереження енергії та імпульсу:

$$E_0 + \frac{\bar{P}^2}{2m} = \frac{(\bar{P} - \bar{p}_\gamma)^2}{2m} + E_\gamma^{(источ)}.$$

Ядра атомів беруть участь в тепловому русі і зміна енергії  $\gamma$ -кванта  $\Delta E$ , наприклад, для газоподібного джерела, визначається зміною кінетичної енергії ядра  $\Delta E_{кин}$  в результаті випромінювання (поглинання)  $\gamma$ -кванта:

$$\Delta E_{кин} = \frac{(P - hk)^2}{2m} - \frac{P^2}{2m} = \frac{h^2 k^2}{2m} - \frac{Phk}{m},$$
$$\Delta E_{кин} = v_T \frac{E_0}{c} \cos(P, k),$$

Де  $P = mv_T$  - початковий імпульс ядра до емісії  $\gamma$ -кванта,  $v_T$  - проекція швидкості руху ядра-джерела на напрям вильоту  $\gamma$ -кванта.

Оскільки ізотропний поступальний рух ядра - це випадковий процес, і розподіл по проекції швидкості на вибраний напрямок є нормальним, то доплерівське зміщення  $E_D$  призводить до гаусівського розподілу енергій випромінених  $\gamma$ -квантів  $W_G(E)$ .

Центр такого розподілу має енергію  $E_\gamma = E_0 - E_R$ , що формально відповідає випадку руху ядра, що випромінює, перпендикулярно до напрямку вильоту  $\gamma$ -квантів.

**Ширина** цього розподілу, називається **доплерівським розширенням**  $D$  і при таких умовах визначається як:

$$D = E_0 \sqrt{\frac{2k_B T}{mc^2}},$$



$k$ - стала Больцмана,  $T$ - температура

## Ідея ефекту Месбауера

У месбауерівській спектроскопії ядра джерела і зразка однакові і відрізняються тільки енергетичним станом. Щоб ядро, яке перебуває у тепловому русі і знаходиться в основному стані з енергією  $E_0$ , могло поглинути  $\gamma$ -квант, випущений джерелом, та перейти в збуджений стан, енергія поглиненого  $\gamma$ -кванта повинна дорівнювати:

$$E_\gamma = E_0 - E_R.$$

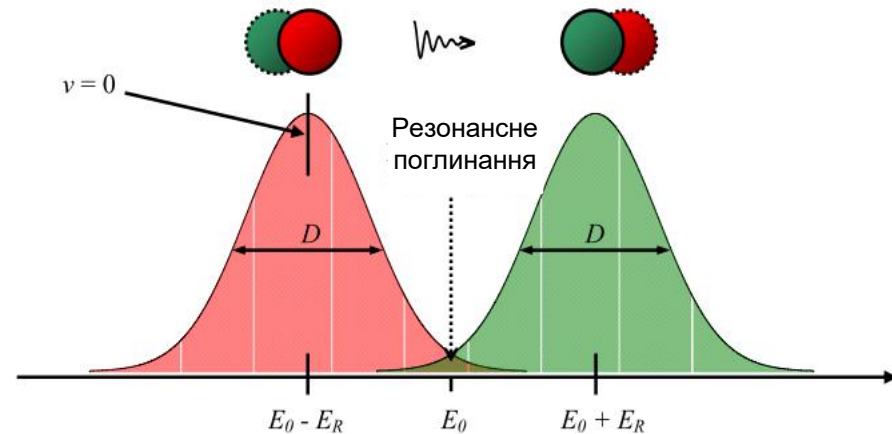
### Проблема

Імовірність ядерного  $\gamma$ -резонансу для вільних атомів в газовій або рідкій фазах дуже мала, а отже, мала ймовірність того, що випромінений збудженим ядром  $\gamma$ -квант буде поглинений ядром, що знаходяться в основному стані (оскільки площа перекриття розподілів  $\gamma$ -квантів за енергіями є мала)

Головною причиною відмінності енергій  $\gamma$ -кванта випромінювання та поглинання є розбіжність за знаком великих за значеннями у порівнянні з природними ширинами енергетичних рівнів збуджених станів  $\Gamma$ , енергій віддачі  $E_R$ .

Збільшення перекриття ліній випромінювання і поглинання може бути досягнуто за рахунок доплерівського зсуву лінії при русі джерела відносно поглинача.

Першим методом, що дозволило здійснити спостереження  $\gamma$ -резонансу, був метод механічного руху джерела, при якому здійснювалося досягнення резонансу ліній випромінювання і поглинання.



## Ідея ефекту Месбауера

---

Відкриття Месбауера полягало саме у розв'язку проблеми, пов'язаної з енергією  $E_R$ .

Як відомо з теорії, енергію віддачі можна зменшити, сильно збільшивши ефективну масу ( $m$ ) тіла.

*Розглянемо окреме ядро, яке зв'язане у кристалі.*

Кристалічна гратка є квантовою системою, яка не може порушуватися довільним чином.

Якщо розглянути ядерний перехід для атома у твердому тілі, то зміна енергії такого переходу буде визначатися, крім енергії зміщення кристала в цілому  $\Delta E_{\text{т}}$ , додатково зміною внутрішньої енергії цього кристала  $\Delta E_{\text{вн}}$ . З огляду на те, що кристал є квантовою системою, і його енергія може змінюватися тільки на дискретні значення, то, якщо додаткової енергії не вистачає для переходу кристала з одного стану в інший, його внутрішня енергія не змінюється, тобто  $\Delta E_{\text{вн}} = 0$ .

У цьому випадку зміна буде визначатися тільки енергією віддачі всього кристала  $E_R$ , яка з урахуванням співвідношення мас ядра і твердого тіла не порівняно мала, у порівнянні енергією віддачі  $E_R$  для вільного атома.

Таким чином, природна ширина  $\Gamma \gg E_R$ , що означає відсутність зміщення ліній випромінювання і поглинання однієї відносно іншої.

*У цьому і полягає якісне пояснення можливості ядерного резонансного поглинання у кристалічних матрицях.*

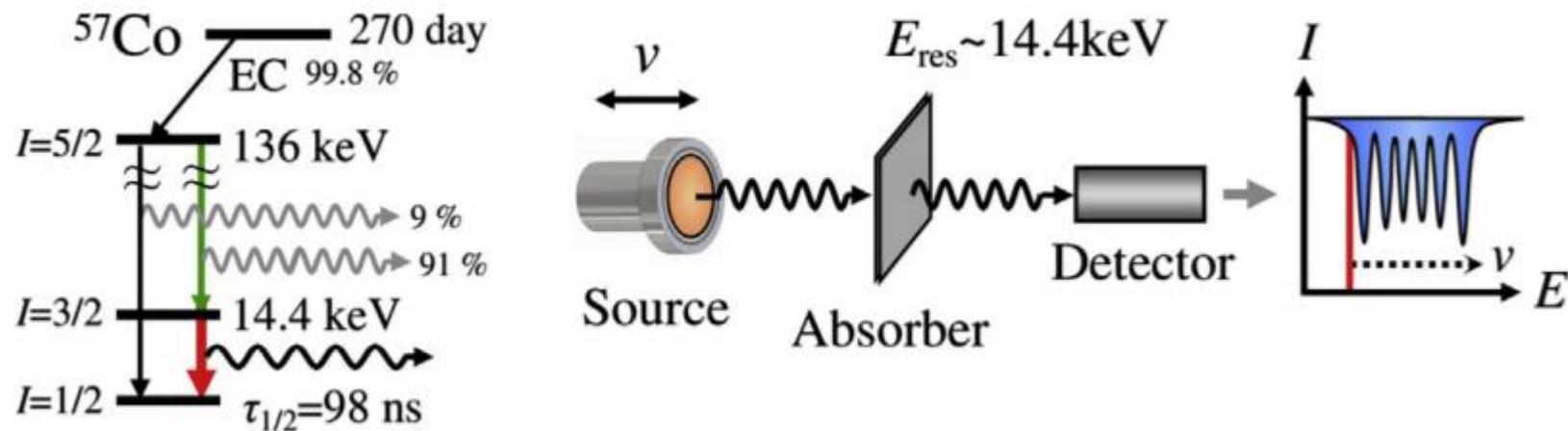
---



## Резонансне поглинання без віддачі

*Для ядер, що знаходяться в конденсованій фазі, існує ймовірність того, що при випромінюванні і поглинанні гамма-квантів їх енергетичний (фононний) стан не змінюється за рахунок віддачі ядра і теплового руху. У цьому випадку спектри випромінювання або поглинання гамма-квантів атомними ядрами включають незміщену лінію природної ширини.*

Ймовірність реалізації такого процесу характеризується величиною ймовірності ефекту Месбауера.



## Схема ядерних перетворень у ефекті Месбауера

---

Для появи принципової **можливості** спостереження **ефекту Месбауера** необхідна наявність джерела "месбауерівських"  $\gamma$ -квантів, які знаходяться у збудженому стані з енергією месбауерівських переходів.

Для отримання таких ядер **беруться ядра-мішені** і піддаються різним енергетичним впливам. У результаті виходять материнські ядра у метастабільних станах, які, по суті, і є месбауерівським джерелом. Потім ці ядра **мимовільно перетворюються у дочірні ядра**, що знаходяться у збудженому стані, які і є **джерелами  $\gamma$ -квантів з енергією месбауерівських переходів**. **Лімітуючим фактором** тривалості використання такого джерела є, як правило, **період напіврозпаду материнського ізотопу**, тому що сам перехід із збудженого стану в основний з випромінюванням месбауерівських  $\gamma$ -квантів відбувається досить швидко. Тому для виготовлення джерел підбирають ізотопи з досить тривалим періодом піврозпаду.

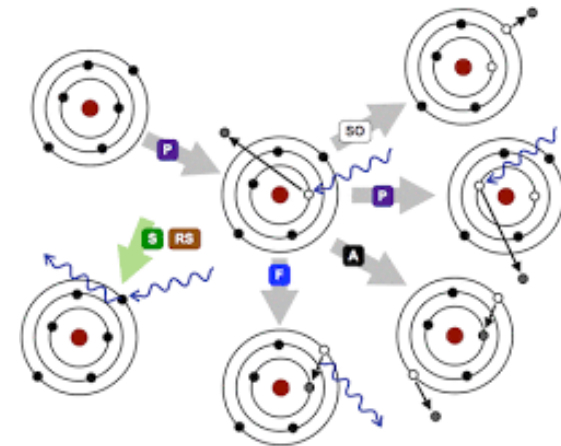
**Можна перерахувати деякі вимоги до радіоактивних джерел, виконання яких необхідне для спостереження ефекту Месбауера (ядерного гаммарезонансу).**

- В джерелі повинен відбуватися **процес релаксації збуджених ядер з випусканням  $\gamma$ -випромінювання**, в якому повинна брати участь достатня частина ядер, так як можливі і інші побічні релаксаційні процеси, наприклад, емісія оже-електронів.
- **Енергія  $\gamma$ -випромінювання** не повинна бути занадто велика ( $E_{\gamma} < 150 \text{ кеВ}$ ), щоб енергія віддачі ( $E_R$ ) не перевищувала коливальних квантів ґратки.



## Схема ядерних перетворень у ефекті Месбауера

- **Період піврозпаду** месбауерівських збуджених ядер повинен бути досить великим (до 100 нс), щоб невизначеність в енергії (з принципу невизначеності Гейзенберга) не позначалася на роздільній здатності методу і точності експериментального визначення енергії  $\gamma$ -випромінювання, але він не повинен бути занадто великим, щоб у месбауерівських спектрах виходили досить інтенсивні і широкі лінії, оскільки занадто вузькі лінії важко, а іноді навіть неможливо експериментально спостерігати.
- У месбауерівських ядрах **повинен бути долгоживучий попередник** - материнський радіоактивний ізотоп, досить зручний у використанні. Розпад цього ізотопу повинен відбуватися через стадію утворення месбауерівських рівнів.
- **Основний стан ізотопу має бути стійким**, а ймовірність поглинання  $\gamma$ -квантів має бути досить велика. Необхідним є також достатній природний вміст цього ізотопу, щоб легко проводити його збагачення.





## Месбауерівські елементи

На сьогодні відомо біля 100 месбауерівських ізотопів майже 50 хімічних елементів

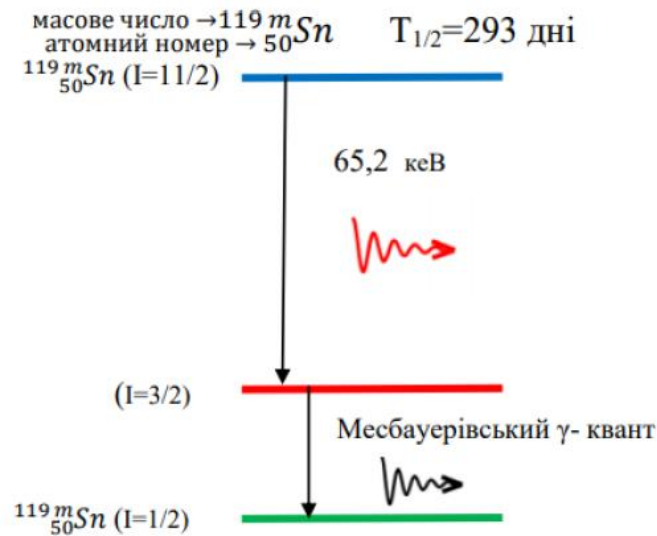
H																	He
Li	Be	<div style="border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: white;"></div> Unsuitable										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	<div style="border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: lightblue;"></div> Mössbauer-active probe										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	104~														
*Lanthanide	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
**Actinide	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm		Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Але як месбауерівські нукліди найчастіше використовують

тільки **два ізотопи**: 57 Fe и 119 Sn,  
 рідше 121 Sb, 125 Te, 151 Eu, 197 Au.



## Ядерні переходи для «найпопулярніших» месбауерівських нуклідів



$$E_0=23,87 \text{ кеВ}$$

$$\tau_{1/2}=0,18 \cdot 10^{-7} \text{ с}$$

$$\sigma_0=140 \text{ барн}$$

$$\Gamma=0,323 \text{ мм/с}$$

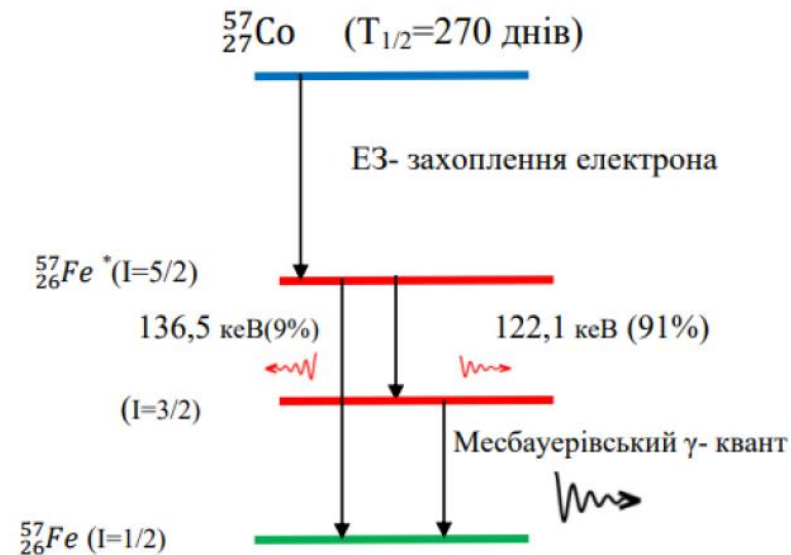
$$\mu_{\text{я}}^{\text{збуд}}=+0,76 \mu_{\text{н}}$$

$$\mu_{\text{я}}^{\text{осн}}=-1,046 \mu_{\text{н}}$$

$$eQ^{\text{збуд}}=-0,109 \text{ барн}$$

$$eQ^{\text{осн}}=0$$

вміст в природній суміші = 8,58%



$$E_0=14,41 \text{ кеВ}$$

$$\tau_{1/2}=0,98 \cdot 10^{-7} \text{ с}$$

$$\sigma_0=256 \text{ барн}$$

$$\Gamma=0,097 \text{ мм/с}$$

$$\mu_{\text{я}}^{\text{збуд}}=-0,15 \mu_{\text{н}}$$

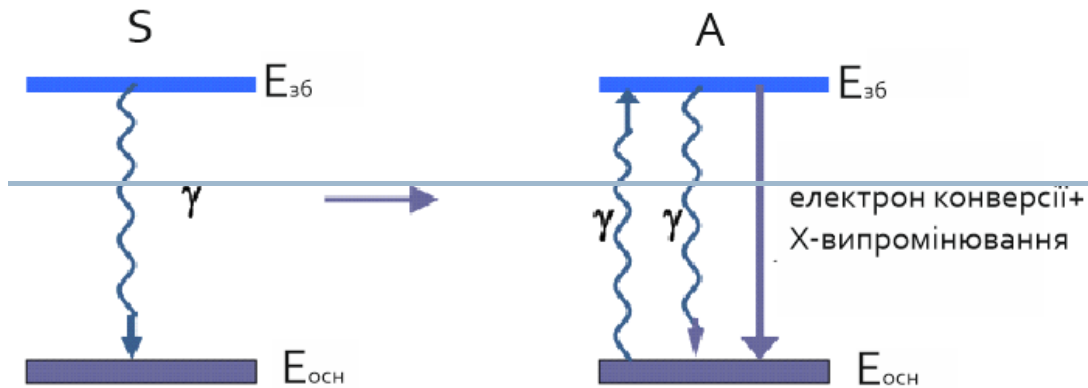
$$\mu_{\text{я}}^{\text{осн}}=+0,090 \mu_{\text{н}}$$

$$eQ^{\text{збуд}}=+0,15 \text{ барн}$$

$$eQ^{\text{осн}}=0$$

вміст в природній суміші = 2,14%



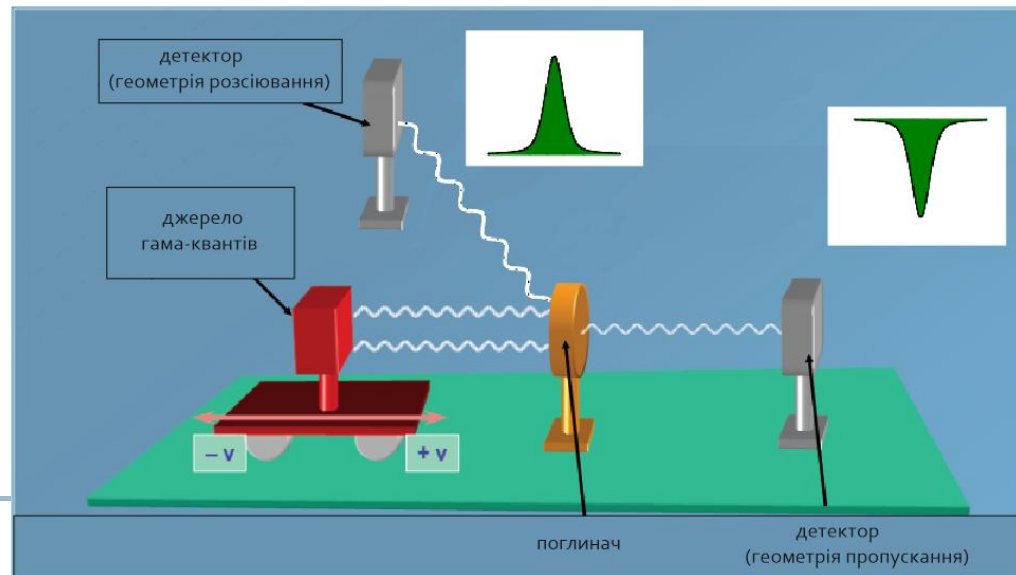


## Ефект Месбауера: схема експерименту

Ядро  $S$  при переході із збудженого стану  $E$  (зб) в основний  $E$  (осн) випромінює  $\gamma$ -квант. Гамма-квант, що потрапляє на ядро  $A$ , переводить його у збуджений стан, який потім релаксує шляхом випускання або  $\gamma$ -кванта (в цьому випадку має місце розсіювання  $\gamma$ -квантів), або електронної конверсії. Ослаблення потоку  $\gamma$ -променів зумовлено сумарною дією обох процесів.

Методи спостереження можуть бути різними залежно від реєстрованого процесу. У більшості робіт застосовується метод ослаблення пучка, який називають **методом поглинання**. Гамма-промені, що випускаються радіоактивним джерелом  $S$ , проходять через резонансний поглинач  $A$  і детектуються лічильником  $D$ .

Вимірюється поглинання у резонансному поглиначі.



## Ефект Месбауера: схема експерименту

Для спостереження резонансного поглинання гамма-квантів і отримання месбауерівських спектрів, крім відмінної від нуля ймовірності ефекту Месбауера, **необхідна ідентичність станів месбауерівських атомів**, що включають месбауерівських ядра в джерелі випромінювання і поглиначі. Ця ідентичність порушується, якщо пара джерело - поглинач містить ядра у відмінних один від одного станах (наприклад, в різних хімічних формах, магнітних полях, при різних температурах і т.д.). Налаштування в резонанс здійснюється при зміні енергії випромінювання або поглинагння  $\gamma$ -кванта за допомогою відносного руху джерела і поглинача. При цьому відбувається **зміна енергії  $\gamma$ -кванта за рахунок ефекту Доплера**:

$$E_{\gamma} = E_0 \frac{\sqrt{1 - (v/c)^2}}{1 - \frac{v}{c} \cos \theta} \approx E_0 \left( 1 + \frac{v}{c} \cos \theta \right),$$

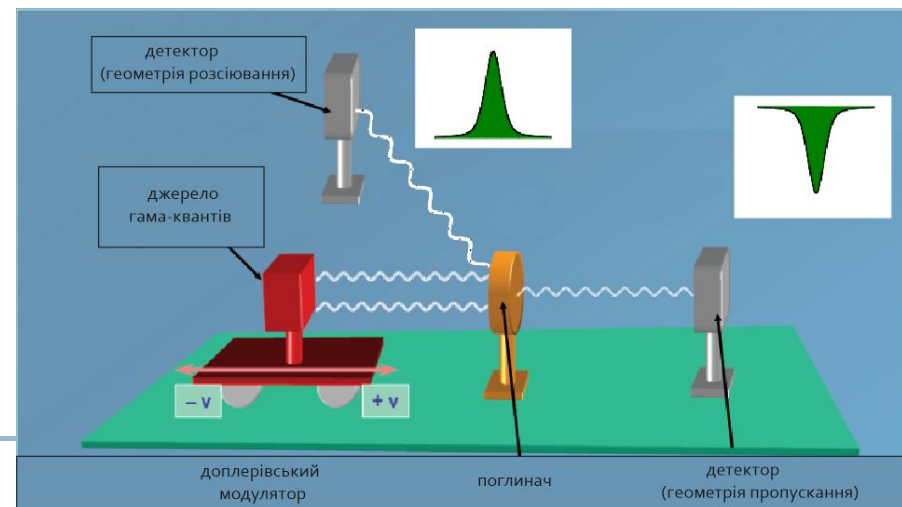
Для поздовжнього ефекту Доплера ( $\theta = 0$ ) і при малих швидкостях руху джерела ( $v \ll c$ ) відносно поглинача вираз спрощується:

$$E_{\gamma}^v \approx \frac{v E_{\gamma}}{c}.$$

Месбауерівські спектри є залежністю інтенсивності поглинених або розсіяних гамма-квантів від відносної швидкості руху джерела і поглинача.

Для  $^{57}\text{Fe}$  ширина рівня  $\Gamma = 0.095$  мм/с, діапазон реєстрації спектрів лежить в області від сотих до десятків мм/с.

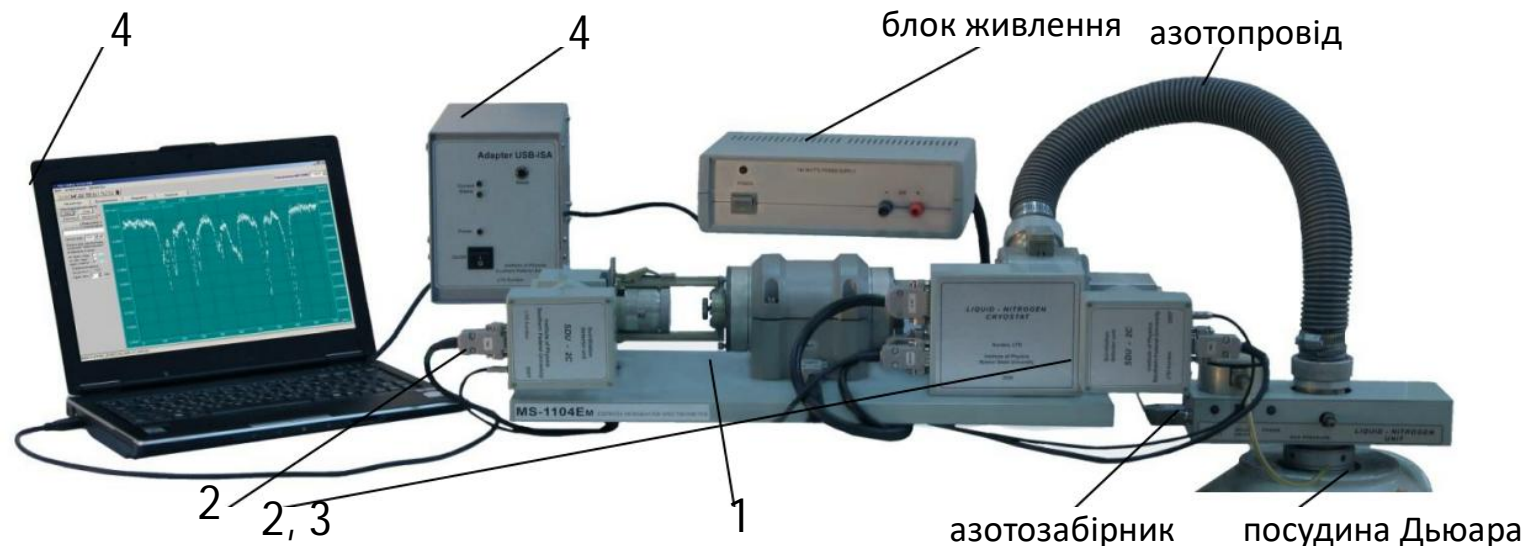
де  $E_0$  – енергія  $\gamma$ -переходу в нерухомому джерелі

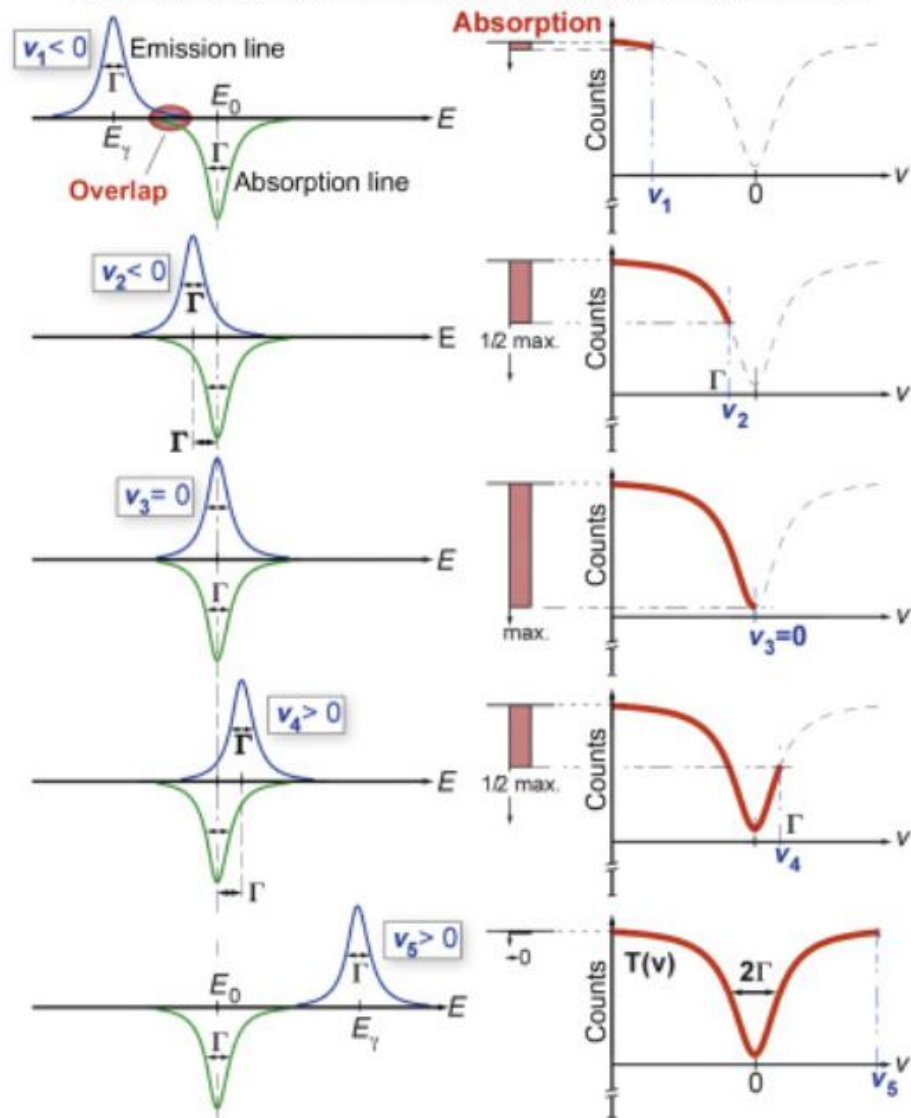
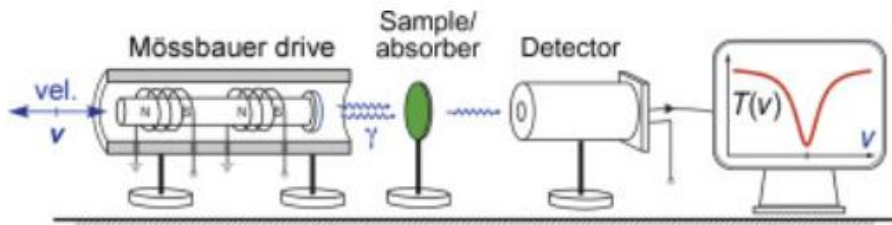


## Установка для спостереження ефекту Месбауера

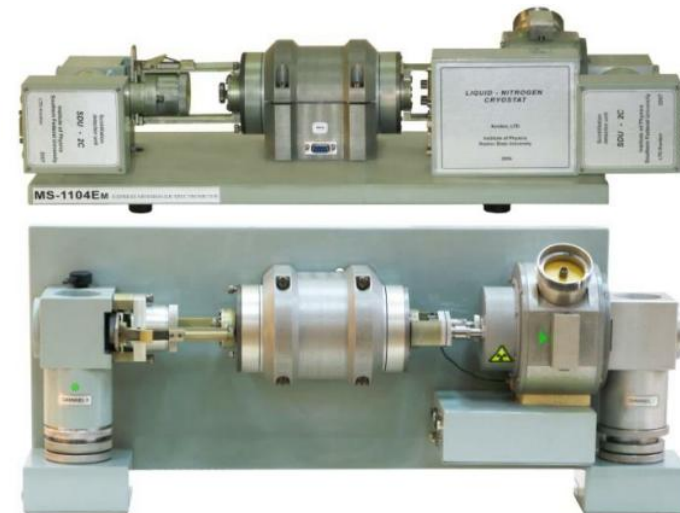
### Принципові блоки месбауерівських спектрометрів:

1. **Доплерівський модулятор** - пристрій, що дозволяє рухати джерело  $\gamma$ -квантів щодо поглиначи по заданому тимчасовому закону в обраному швидкісному режимі.
2. **Детектор** - пристрій реєстрації месбауерівських  $\gamma$ -квантів (наприклад, їх перетворенням в електричні сигнали)
3. **Дискримінатор** - модуль в сукупності з аналізатором, який розкладає отримані електричні імпульси "по полицках" - по каналах (відповідно до їх відносної енергії) і за величиною ефекту резонансного поглинання (по числу накопичень даних імпульсів у кожному каналі).
4. **Блок управління** - для всіх сучасних спектрометрів його роль виконує комп'ютер, який займається збором інформації з аналізатора-дискримінатора, а також керуванням усіма перерахованими вище блоками, записом експериментальних точок у файли в вигляді масиву даних. Крім того, подальша математична обробка також здійснюється на комп'ютері через високу складність месбауерівських спектрів.





Експериментальна установка MS-1104 Em



## Надтонкі взаємодії

---

Застосування мессбауерівської спектроскопії в хімії, фізиці і матеріалознавстві ґрунтується на залежності енергії ядерних переходів від хімічного оточення ядра, тобто взаємодій ядра з цим оточенням. Електричні і магнітні взаємодії ядра з оточуючими його електронними та атомними підсистемами називаються **надтонкими взаємодіями**.

**Надтонка взаємодія** - це взаємодія магнітного та квадрупольного моментів ядер з магнітними і електричними полями оточуючих електронів. Сам термін "**надтонка взаємодія**" походить від надтонкої структури оптичних спектрів - явища, де ці взаємодії були виявлені вперше.

**Енергія надтонкої взаємодії** визначається як властивостями атомного ядра (ядерні електричні і магнітні моменти), так і електромагнітним полем, яке створюють навколишні ядра та заряди (електрони, іони). Саме електромагнітне поле може мати складну структуру, однак аналіз надтонкої взаємодії істотно спрощується завдяки можливості розкладання енергії надтонкої взаємодії в ряд:

$$E_{\text{надт}} = E(E_0) + E(E_2) + E(M_1) + \dots, \quad \text{де } E_0 \text{ і } E_2 - \text{ електричні монопольна і квадрупольна взаємодія;}$$

$M_1$  –магнітно-дипольна взаємодія.

Кожен член цього ряду є добутком одного з ядерних моментів на відповідну компоненту зовнішнього електромагнітного поля.

Цей ряд швидко сходиться, тобто зміна енергії  $E_{\text{надт}}$  швидко зменшується зі збільшенням мультипольності доданка, що входить до неї.

При аналізі експериментальних даних це обставина дозволяє розглядати лише **невелике число членів розкладу  $E_{\text{надт}}$  по мультиполям**. Крім того, як з теоретичної, так і з експериментальної точки зору, ефекти електричної і магнітної взаємодії добре розділяються, що дозволяє розглядати їх незалежно один від одного.

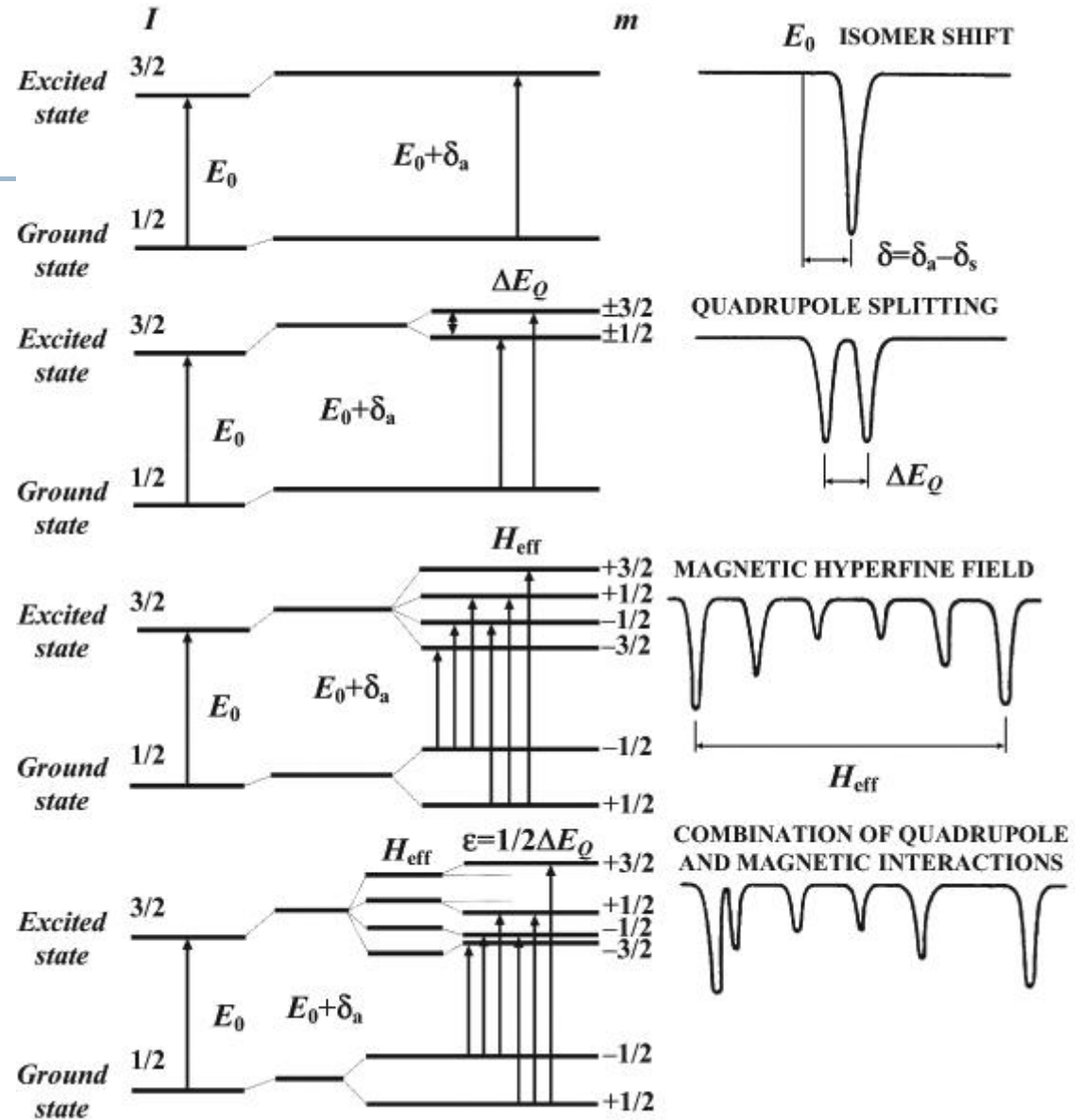
---



# Месбауерівський спектр

До основних параметрів месбауерівського спектру відносять:

- площа спектру  $S$  (і фактор  $f$  - ймовірність ефекту),
- зсув месбауерівської лінії  $\delta$  (ізомерний хімічний зсув),
- ефективне магнітне поле в області розміщення ядра  $H_{\text{еф}}$  (магнітне (зеєманівське) надтонке розщеплення),
- квадрупольне зміщення компонент надтонкої структури  $\Delta$  (квадрупольне розщеплення),
- ширина компонент спектру  $\Gamma$ .





## Надтонкі взаємодії

Ефект Месбауера дозволяє виявити надтонку структуру і енергетичні зсуви ядерних гамма-спектрів, що викликані взаємодією ядра з електричними і магнітними полями, які створюються зовнішніми, по відношенню до ядра, зарядами. Ця взаємодія характеризується гамільтоніаном :

$$\hat{H} = V + H_Q + H_\mu$$

де  $V$  - скалярна кулонівська взаємодія, а  $H_Q$  і  $H_\mu$  описують, відповідно, взаємодію квадрупольного моменту ядра  $Q$  з градієнтом електричного поля і магнітного моменту ядра  $\mu$  з магнітним полем. Спостереження цієї взаємодії може бути реалізовано, якщо викликані ним зсуви спектральних ліній більші (або порядку) природної ширини  $\Gamma_0$ .

Вимірювана у месбауерівських експериментах енергія надтонкої взаємодії є результатом суми двох величин, одна з яких містить характеристику зовнішнього поля, а друга визначається ядерними параметрами. Нас цікавлять ядерні характеристики, тому необхідно знати величину зовнішнього поля, що діє на ядро, і, навпаки, за відомим ядерним моментом можна визначити величину зовнішніх полів. Зокрема, використовуючи метод Месбауера, вдається встановити зміну зарядового радіуса ядер, квадрупольні і магнітні моменти для деяких збуджених ядер.

Електростатична взаємодія, що описується гамільтоніаном:  $H_E = V + H_Q$ , призводить до зсуву енергії ( $V$ ) і до квадрупольного розщеплення лінії ( $H_Q$ ). Ця взаємодія чутлива до характеру розподілу електронного заряду у локальному оточенні месбауерівських атомів і тому дозволяє отримати кількісну оцінку ефектів хімічного зв'язку. Гамільтоніан взаємодії ядра з оточуючим його електростатичним полем має вигляд:

$$H_E = eZU(0) + \sum_{i=1}^3 (\partial U / \partial x_i)_0 \int \sigma(\mathbf{r}) x_i dV + (1/2) \sum_{i,j=1}^3 (\partial^2 U / \partial x_i \partial x_j)_0 \int \sigma(\mathbf{r}) x_i x_j dV + \dots$$



## Надтонкі взаємодії

$$H_E = eZU(0) + \sum_{i=1}^3 (\partial U / \partial x_i)_0 \int \sigma(\mathbf{r}) x_i dV + (1/2) \sum_{i,j=1}^3 (\partial^2 U / \partial x_i \partial x_j)_0 \int \sigma(\mathbf{r}) x_i x_j dV + \dots$$

**Перший член** цього розкладу відповідає кулонівській взаємодії точкового ядра з електронами і іонами ґратки, його можна не враховувати при розгляді переходу між двома ядерними станами: ця взаємодія залишається сталою для основного і збудженого станів ядра, вона зсуває обидва рівня ядра на однакову величину і не позначається на енергії гамма-кванта. **Другий член** можна не враховувати, так як електричний дипольний момент ядра  $\int \sigma(\mathbf{r}) x_i dV$  дорівнює нулю. **Члени ряду вище третього** також дорівнюють нулю внаслідок інваріантності ядерних сил до зміни знака координат і часу. Таким чином, **залишається** тільки **третій член**, який містить компоненти тензора градієнта електричного поля (ГЕП):

$$H_E = (1/6) \sum_{i=1}^3 U_{ii} \int \sigma(\mathbf{r}) r^2 dV + (1/6) \sum_{i,j=1}^3 U_{ij} Q_{ij}$$

**Скалярна кулонівська взаємодія V**, що приводить до зсуву ядерного рівня (характеризує взаємодію ядерного заряду з проникаючою в об'єм ядра електронною хмарою і відповідає за появу ізомерного зсуву енергетичного рівня ядра):

$$V = (1/6) \sum_{i=1}^3 U_{ii} \int \sigma(\mathbf{r}) r^2 dV$$

**Квадрупольна взаємодія** описує взаємодію квадрупольного моменту ядра з неоднорідним електричним полем в точці  $x = y = z = 0$  і відповідає за квадрупольні зсуви енергії ядерного рівня, що призводять до квадрупольного розщеплення рівня на кілька підрівнів:

$$H_Q = (1/6) \sum_{i,j=1}^3 U_{ij} Q_{ij}$$



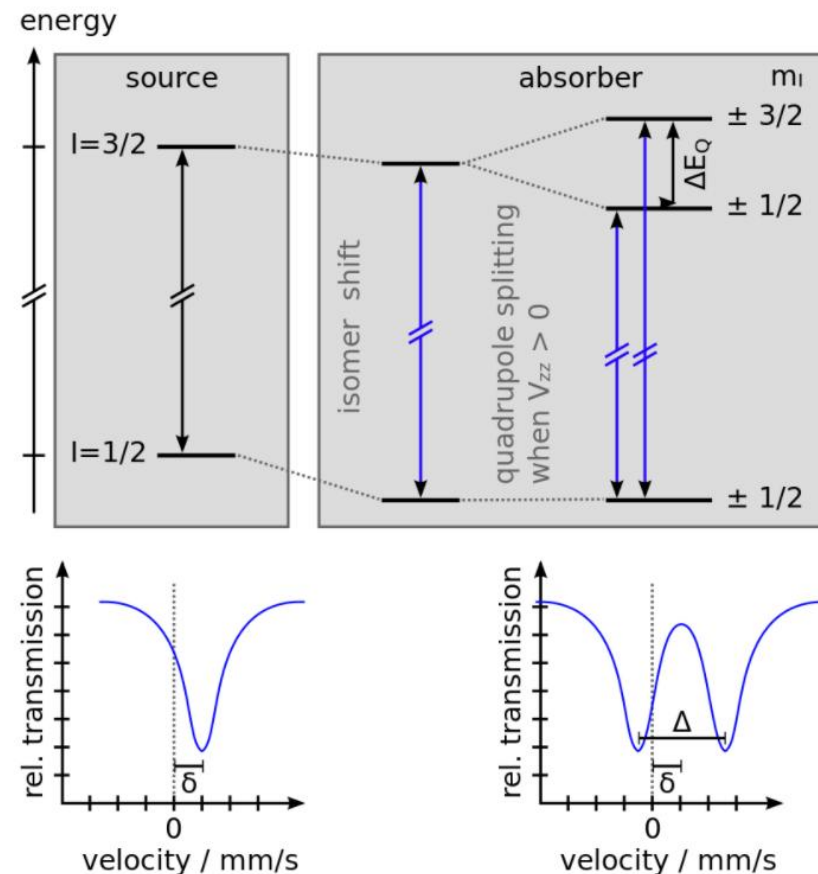
## Хімічний (ізомерний) зсув

Якщо речовини, з яких складаються джерело і поглинач є хімічно неіdentичними, **максимум** резонансного поглинання буде спостерігатися при деякій **ненульовій доплерівській швидкості**.

Положення центру резонансної лінії у месбауерівських спектрах, виміряне в одиницях швидкості, називається **хімічним або ізомерним зсувом**.

*Хімічний (ізомерний) зсув дорівнює різниці між енергіями  $\gamma$ -переходу в джерелі і поглиначі.*

Якщо в джерелі енергія переходу менша (більша), ніж в поглиначі, то резонанс спостерігається при позитивному (негативному) значенні доплерівської швидкості.



## Хімічний (ізомерний) зсув

Якщо врахувати, що електростатичний потенціал електронної оболонки  $U(x, y, z)$  задовольняє рівнянню Пуасона:

$$\sum_{i=1}^3 \underbrace{U_{ii} d_{ii}} = \sum_{i=1}^3 \underbrace{U_{ii}} = 4\pi\rho(0)$$

де  $\rho(0)$  - релятивістська густина ймовірності перебування електрона в точці  $x = y = z = 0$ , то виявляється, що енергія ядерного рівня в результаті взаємодії електричного заряду ядра кінцевих розмірів з проникаючою у ядро електронною хмарою зміщується на величину у порівнянні з енергетичним рівнем точкового ядра :

$$V = (2\pi e^2/3)\rho(0) \int \sigma(\mathbf{r}) r^2 dV$$

Енергії переходу між двома рівнями ядра в джерелі  $E_s$  і в поглиначі  $E_a$  записуються у вигляді:

$$\begin{aligned} \underline{E_s} &= \underline{E_0} + (2\pi e^2 Z/3)\rho(0)_s [\underline{\langle r^2 \rangle_e} - \langle r^2 \rangle_g], \\ \underline{E_a} &= \underline{E_0} + (2\pi e^2 Z/3)\rho(0)_a [\underline{\langle r^2 \rangle_e} - \langle r^2 \rangle_g], \end{aligned}$$

де  $\langle r^2 \rangle = \int \sigma(\mathbf{r}) r^2 dV / \int \sigma(\mathbf{r}) dV$  - середньоквадратичний радіус ядра.

Якщо  $\rho(0)_s \neq \rho(0)_a$ ,  $\langle r^2 \rangle_e \neq \langle r^2 \rangle_g$ , то  $E_s \neq E_a$  і різниця цих енергій називається **хімічним (ізомерним зсувом)**

$$\delta = \text{I.S.} = \underline{E_s} - \underline{E_a} = (2\pi e^2 Z/3) [\underline{\langle r^2 \rangle_e} - \langle r^2 \rangle_g] [\rho(0)_a - \rho(0)_s] = \alpha [\rho(0)_a - \rho(0)_s],$$

де  $\alpha = (2\pi e^2 Z/3) [\underline{\langle r^2 \rangle_e} - \langle r^2 \rangle_g]$  калібровочна стала для ізомерного зсуву.

Або можна записати, що  $\text{I.S.} = (4\pi e^2 Z/5) R^2 (\Delta R/R) [\rho(0)_a - \rho(0)_s]$ .

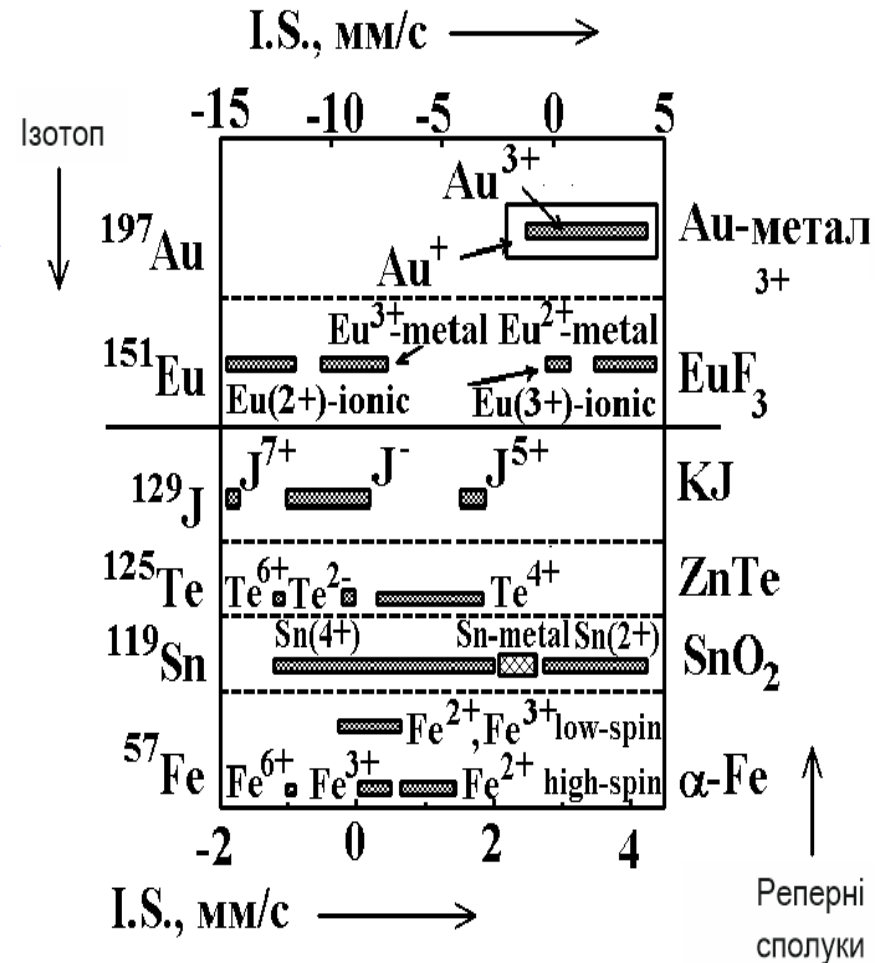
(R-зарядовий радіус ядра).



## Хімічний (ізомерний) зсув

Дуже привабливою виявляється можливість вимірювання ізомерного зсуву месбауерівських спектрів різних ізотопів для величезного числа хімічних сполук, металів і сплавів з метою отримання інформації про зміни електронної густини на ядрі, що відображають зміни в характері хімічного зв'язку або в електронній структурі досліджуваної системи.

Такі систематичні вимірювання ізомерного зсуву були проведені для великого числа сполук заліза (месбауерівський перехід для ізотопу  $^{57}\text{Fe}$ ), олова ( $^{119}\text{Sn}$ ), телуру ( $^{125}\text{Te}$ ), йоду ( $^{129}\text{I}$ ), європію ( $^{151}\text{Eu}$ ) і золота ( $^{197}\text{Au}$ ). На рисунку наведені ізомерні зсуви для ізотопів  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{151}\text{Eu}$  і  $^{197}\text{Au}$ . Справа на цьому малюнку вказані реперні з'єднання, щодо яких наводяться ізомерні зсуви. Як реперні вибираються сполуки, стійкі в хімічному відношенні, і для яких вимірювання месбауерівських спектрів не викликає експериментальних труднощів.



## Квадрупольне розщеплення

$$\mathbf{H}_E = (1/6) \sum_{i=1}^3 U_{ii} \int \sigma(\mathbf{r}) \mathbf{r}^2 dV + (1/6) \sum_{i,j=1}^3 U_{ij} Q_{ij}$$

Третій доданок цього гамільтоніану – це взаємодія квадрупольного моменту ядра з неоднорідним електричним полем. Внаслідок осьової симетрії розподілу ядерного заряду  $Q_{ij} = 0$  для  $i \neq j$ , а для діагональних компонент справедливим є рівняння Лапласа  $Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0$ , так що тензор можна задати через одну компоненту  $-Q_{zz} = 2Q_{xx} = 2Q_{yy}$ , яким і називається **квадрупольним моментом ядра**. Квадрупольний момент характеризує степінь відхилення розподілу заряду ядра від сферичного (для ядер з спінами  $I=0$  і  $I=1/2$   $Q=0$ ).

Якщо в місці розташування ядра ГЕП створюється зовнішніми зарядами, що володіють осьовою симетрією, то тензор ГЕП можна привести до діагонального вигляду, причому для діагональних компонент справедливим є рівняння Лапласа:  $U_{xx} + U_{yy} + U_{zz} = 0$ , і, звідси, тензор ГЕП може бути заданий двома параметрами:  $U_{zz}$  - головна компонента тензора ГЕП,  $h = (U_{xx} - U_{yy})/U_{zz}$  - параметр асиметрії, причому тут  $x, y, z$  - головні осі тензора ГЕП, вибір яких впливає з нерівності  $|U_{xx}| < |U_{yy}| < |U_{zz}|$ .

Тоді гамільтоніан ядерної квадрупольної взаємодії у головних осях тензора ГЕП:

$$H_Q = [(eQU_{zz})/4I(2I-1)][3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_+^2 + I_-^2)]$$

де  $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$  – підвищуючий і понижуючий оператори спіна,  $C = eQU_{zz}$  - стала квадрупольної взаємодії.

Для аксіально-симетричного тензора ГЕП ( $h = 0$ ) **власні значення гамільтоніана**:

$$E_{\pm m} = [C/4I(2I-1)][3m^2 - I(I+1)], \text{ де } m - \text{магнітне квантове число.}$$

Таким чином, у результаті квадрупольної взаємодії енергетичний рівень ядра розщеплюється на декілька підрівнів, і вираз для  $H_Q$  визначає величину зміщень підрівнів, які залишаються двократно виродженими (за знаком квантового числа).



## Квадрупольне розщеплення

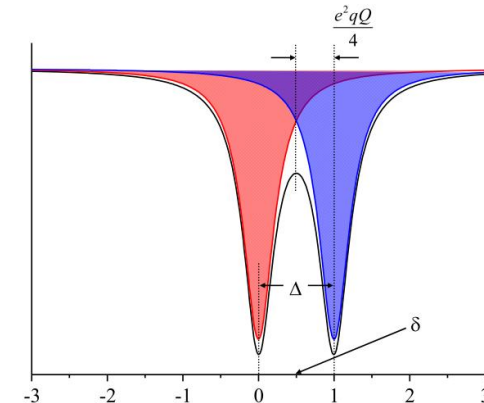
Коли  $\eta \neq 0$ , оператор  $H_Q$  має недиагональні матричні елементи і розщеплені підрівні не мають певних значень  $m$  навіть при малих значеннях  $\eta$ . Для  $l = 1, 2$  і  $3/2$  власні значення гамільтоніана мають вигляд:

для  $l = 1$ :  $E_0 = -C/2$ ,  $E_{\pm 1} = [C/4](1 \pm \eta)$

для  $l = 2$ :  $E_0 = -(C/4)(1 + \eta^2/3)^{1/2}$ ,  $E_{\pm 1} = -(C/8)(1 \pm \eta)$ ,  
 $(C/4)$

$$E_{\pm 2} = \left\{ \begin{array}{l} (C/4)(1 + \eta^2/3)^{1/2} \\ (C/4)(1 + \eta^2/3)^{1/2} \end{array} \right.$$

для  $l = 3/2$ :  $E_{m=\pm 1/2} = -(C/4)(1 + \eta^2/3)^{1/2}$ ,  $E_{m=\pm 3/2} = +(C/4)(1 + \eta^2/3)^{1/2}$



Інші власні значення не можуть бути задані у замкненому вигляді і представляються як ряд по степенях  $\eta$

$$E(J)_{\pm m} = C \cdot \sum_{n=1}^4 \underline{A_n(J,m)} \eta^n.$$

В результаті квадрупольної взаємодії в месбауерівських спектрах з'являється надтонка структура, компоненти якої відповідають переходам між розщепленими рівнями. Число компонент в спектрі визначається правилами відбору, а відносна інтенсивність кожної компоненти визначається квадратом коефіцієнтів Клебша-Гордана. У загальному випадку відносна інтенсивність компоненти, що відповідає переходу  $J^*, \pm m^* \rightarrow J, \pm m$ , можна записати у вигляді:

$$A(J^*, \pm m^*, J, \pm m) = \sum_{n=0}^4 \underline{B_n} \eta^n.$$



## Квадрупольне розщеплення

Відповідно у месбауерівських спектрах повинні спостерігатися дві компоненти, розташовані симетрично щодо центру спектра з **енергіями**:

$$E_{|\pm 3/2|} = \frac{e^2 q Q}{4} \qquad E_{|\pm 1/2|} = -\frac{e^2 q Q}{4}$$

величина  $e^2 Q q$  називається **константою квадрупольної взаємодії**, а відстань між максимумами резонансних ліній квадрупольного дублета - квадрупольним розщепленням. *Константа квадрупольної взаємодії є важливою характеристикою електронної структури* твердих тіл, в зв'язку з чим дослідження електричної квадрупольної взаємодії має у фізиці твердого тіла, хімії, біології таке ж значення, як і визначення хімічного (ізомерного) зсуву.

У випадку аксіальної симетрії ГЕП ( $\eta=0$ ;  $\varphi_{xx}=\varphi_{yy}$ ) інтенсивності таких переходів залежать тільки від азимутального кута  $\theta$  і визначаються як (b- константа):

$$I_{\pi}(\theta) \equiv I_{\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2} = b(1 + \cos^2 \theta);$$

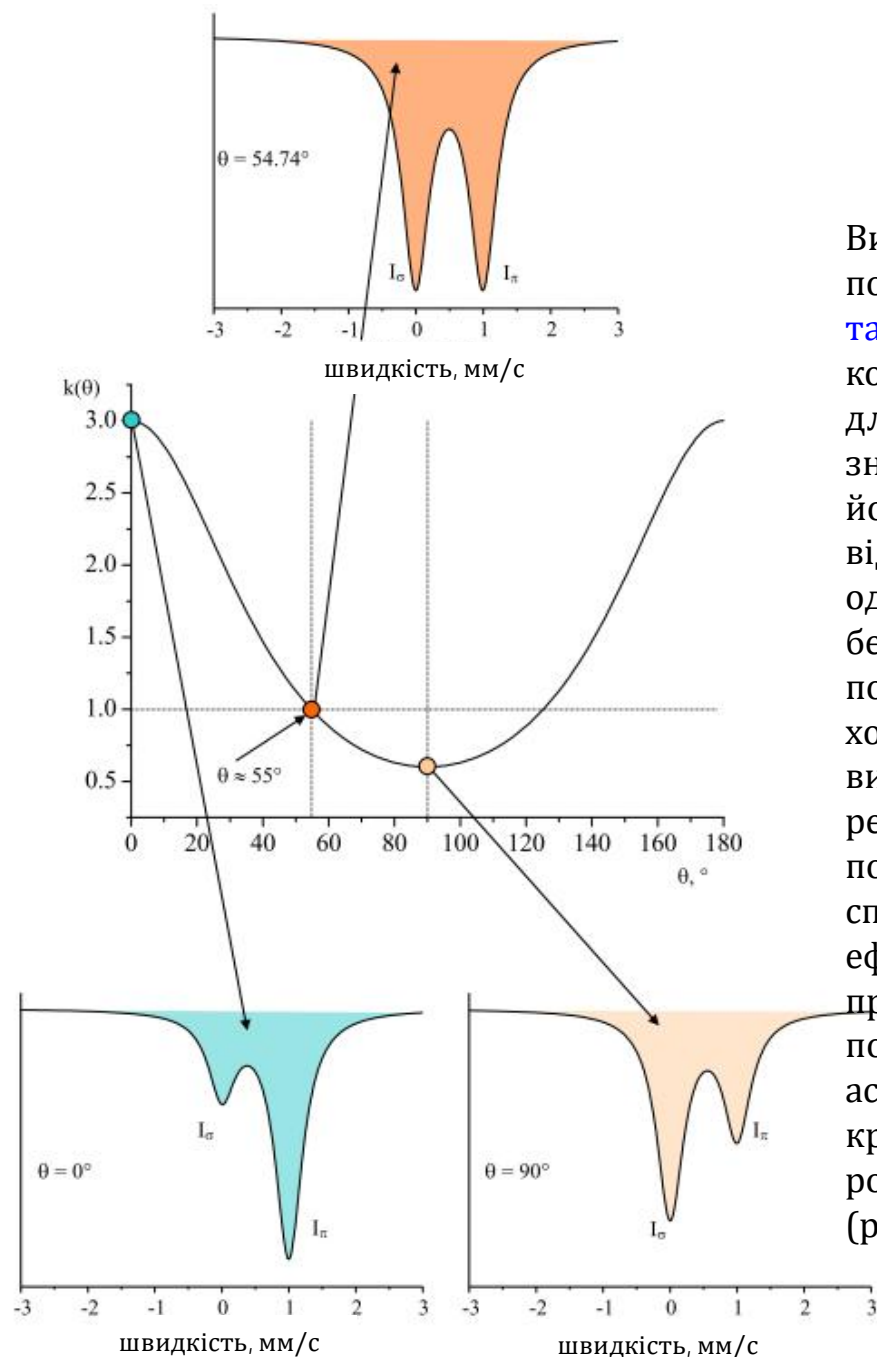
$$I_{\sigma}(\theta) \equiv I_{\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2} = b\left(\frac{5}{3} - \cos^2 \theta\right)$$

У цьому випадку відношення інтенсивностей буде рівне:  $k(\theta) \equiv \frac{I_{\pi}(\theta)}{I_{\sigma}(\theta)} = \frac{1 + \cos^2 \theta}{\frac{5}{3} - \cos^2 \theta}$





## Квадрупольне розщеплення



Виходячи з співвідношення інтенсивностей, можна показати, що у загальному випадку для **монокристалічного поглинач** інтенсивності переходів неоднакові, а **рівне співвідношення** спостерігається тільки для так званого "магічного" кута  $\theta = 55^\circ$ . Оскільки значення головної компоненти тензора ГЕП і напрям його у просторі є незалежними величинами, важливо відзначити, що у разі квадрупольного дублета одночасне встановлення і кута  $\theta$ , і знака  $q$  неможливо без напередзаданих певних компонент квадрупольного дублета і відповідних їм енергетичних переходів. Для цього необхідно знати хоча б знак ГЕП, визначений іншими методами або розрахований теоретично. Однак на практиці при роботі з полікристалічними зразками, як правило, спостерігається рівність компонент дублета. Такий ефект викликаний рівною ймовірністю розподілу у просторі власних осей тензора ГЕП. У разі, коли для полікристалічного зразка спостерігається асиметричний дублет для єдиного типу кристалографічних позицій месбауерівського нукліду, розглядають вплив так званих динамічних ефектів (розглянемо нижче).

## Магнітні надтонкі взаємодії

**Магнітна надтонка взаємодія** - це взаємодія атомного ядра з магнітним полем, яке створюється електронами у вільних атомах, молекулах або твердих тілах. Величина даного магнітного поля, яке прийнято називати магнітним надтонким полем ( $H_{st}$ ), визначається особливостями електронної структури досліджуваної системи. Якщо співставити атомному ядру і електронам відповідні густини електричних струмів, то магнітну надтонку взаємодію можна розглядати таким же способом, що і електростатичну взаємодію, тобто за допомогою розкладання енергії взаємодії в ряд по мультиполям. У результаті можна визначити магнітні мультипольні моменти, які, як і розглянуті вище електричні мультипольні моменти (наприклад, квадрупольний момент ядра або ГЕП), є тензорними величинами порядку  $l$ . Однак цей спосіб виявляється не настільки простим і наочним, як у випадку електричних надтонких взаємодій, оскільки для опису магнітних надтонких взаємодій досить розглянути тільки дипольний ядерний магнітний момент.

Повний оператор взаємодії ядра із зовнішніми полями

$$\hat{H} = V + H_Q + H_{\mu O}$$

( $V$  - скалярна кулонівська взаємодія, а  $H_Q$  і  $H_{\mu O}$  описують, відповідно, взаємодію квадрупольного моменту ядра  $eQ$  з градієнтом електричного поля і магнітного моменту ядра  $\mu$  з магнітним полем) містить член, що описує взаємодію між магнітним моментом ядра  $\mu$  і магнітним полем  $H$ , що створюється оточуючими електронами або накладається від зовнішнього джерела.

Гамільтоніан магнітної взаємодії  $H_{\mu O}$  має вигляд  $H_{\mu O} = -\mu H$  і ця його взаємодія знімає виродження по квантовому числу  $m$ , так що **енергетичний рівень ядра зі спіном  $I$  розщеплюється на  $2I + 1$  еквідистантних магнітних підрівні** (зеєманівське розщеплення) з енергіями:

де  $g$  - ядерне гіромагнітне відношення, виражене в ядерних магнетонах,  $E_m = -\mu_N m H / J = -g \mu_N m H$ ,  $\mu_N$ ,  $m = -I, -(I-1), \dots, I$ , а вісь квантування обрана в напрямку  $H$ .



## Магнітні надтонкі взаємодії

Взаємодія ядра з магнітним полем призводить до розщеплення ядерного рівня зі спіном  $I$  на  $(2I + 1)$  не вироджених зєємановських підрівнів, відстань між якими дорівнює  $\Delta E_M$ . Якщо величина зєєманівського розщеплення перевищує ширину месбауерівської лінії ( $2\Gamma$ ), у месбауерівських спектрах буде спостерігатися **магнітна надтонка структура**, компоненти якої відповідають  $\gamma$ -переходам між зєєманівськими підрівнями збудженого ( $I_{36}$ ) і основного ( $I_0$ ) станів ядра. Число компонент в результуючому спектрі буде дорівнювати числу відповідних переходів, дозволених правилами відбору по величині квантового числа:  $\Delta m_I = 0, \pm 1$ , де  $\Delta m_I \equiv (m_I^B - m_I^O)$  - різниця значень магнітних квантових чисел ядра в збудженому і основному станах. Раніше було відзначено, що досліджуваною речовиною може бути як джерело  $\gamma$ -випромінювання, так і резонансний поглинач. Вважаємо, що магнітна надтонка взаємодія досліджується в поглиначі, а лінія випромінювання джерела є одиночною лінією без надтонкої структури ( $eQ = 0$ ;  $H_{ct} = 0$ ). У цьому випадку **кожен поглинений досліджуваною речовиною  $\gamma$ -квант відповідає певному переходу з деякого магнітного підрівня основного стану ядра на підрівень збудженого стану.**

Оскільки **магнітне надтонке розщеплення симетричне до енергії нерозщепленого рівня**, воно не призводить до зміщення центру месбауерівського спектра. Якщо енергію нерозщепленої месбауерівської лінії прийняти за початок відліку, для енергій окремих компонент магнітної надтонкої структури знаходимо:

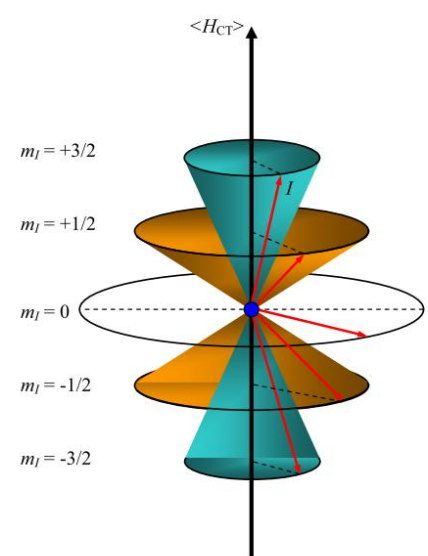
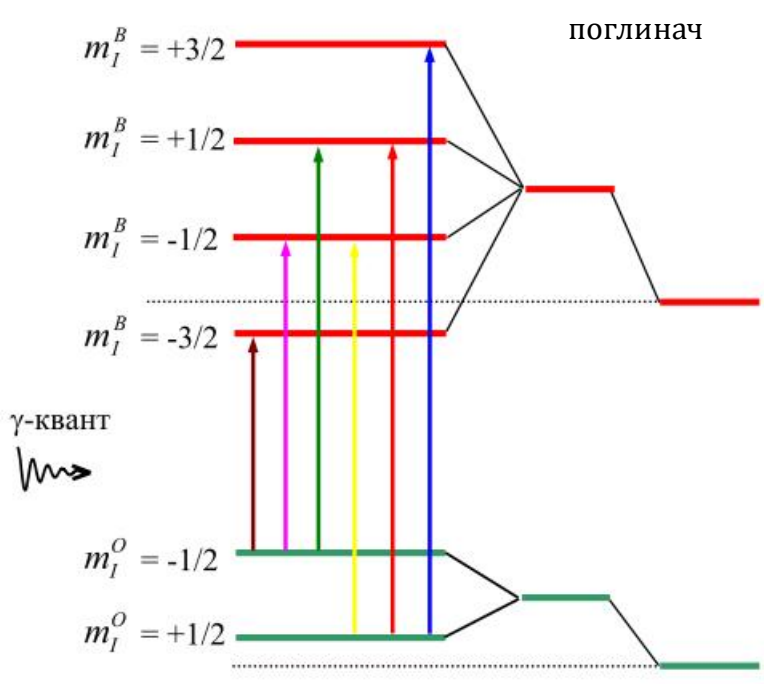
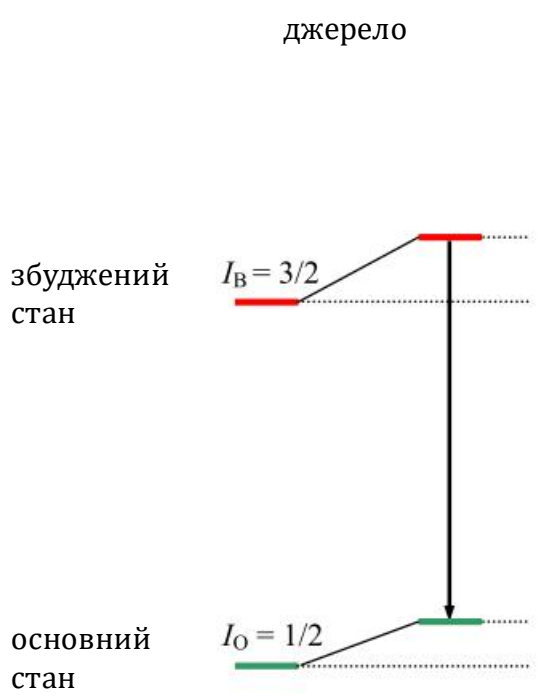
$$E(m_I^B, m_I^O) = E_M(m_I^B) - E_M(m_I^O) = (g_O m_I^O - g_B m_I^B) \beta_J H$$

За допомогою цього виразу можна розрахувати положення компонент зєємановської надтонкої структури для різних значень  $g$ -факторів основного ( $g_O$ ) і збудженого ( $g_B$ ) станів, а також величину енергії надтонкого магнітного поля ( $H_{eff}$ ). Показано, що відстані між компонентами (в одиницях швидкості або в енергетичних одиницях) визначається добутками  $g$ -факторів та  $H$ .

*Тобто, знаючи для даного месбауерівського нукліда значення  $g_O$  і  $g_B$ , можна по положенню компонент зєємановської структури визначити величину надтонкого магнітного поля.*



# Магнітні надтонкі взаємодії



↑ Ядро при відсутності електронного оточення

↑ Ядро у електронному оточенні  $H=0, eQ=0$

↑ Ядро у електронному оточенні  $H=0, eQ \neq 0$

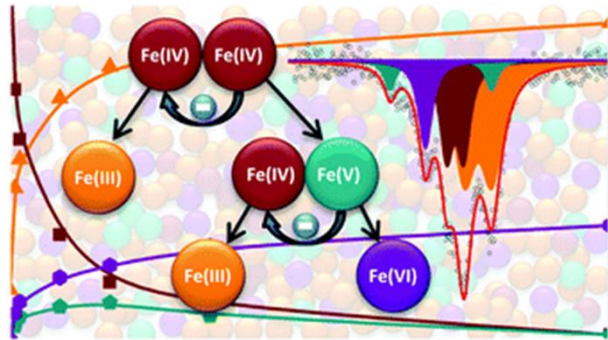
↑ Ядро у електронному оточенні  $H=0, eQ=0$

↑ Ядро при відсутності електронного оточення

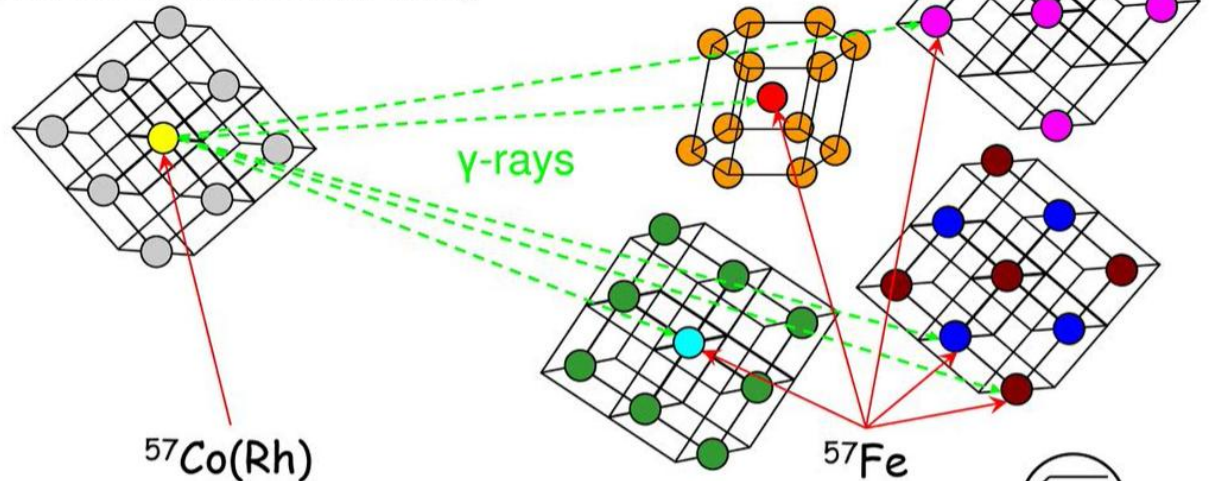
Зображення Ларморівської прецесії ядерного магнітного моменту навколо напрямку магнітного поля (для  $I = 3/2$ )



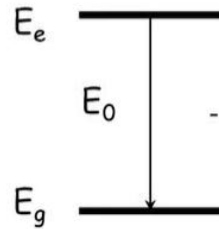
<sup>57</sup>Fe



Source-emission  
(stable & identical chemical environment)

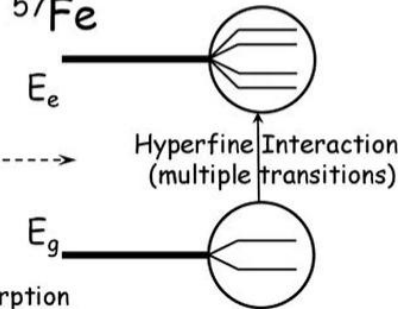


<sup>57</sup>Co(Rh)

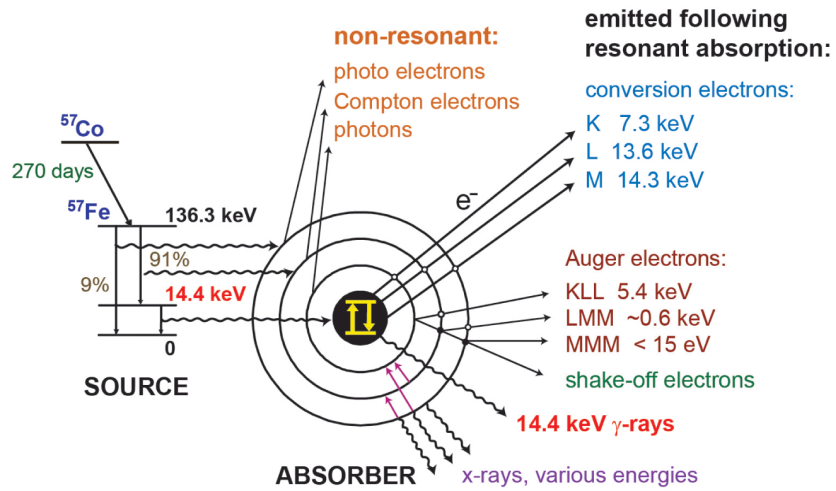


$\gamma$   
 $E_\gamma$

<sup>57</sup>Fe

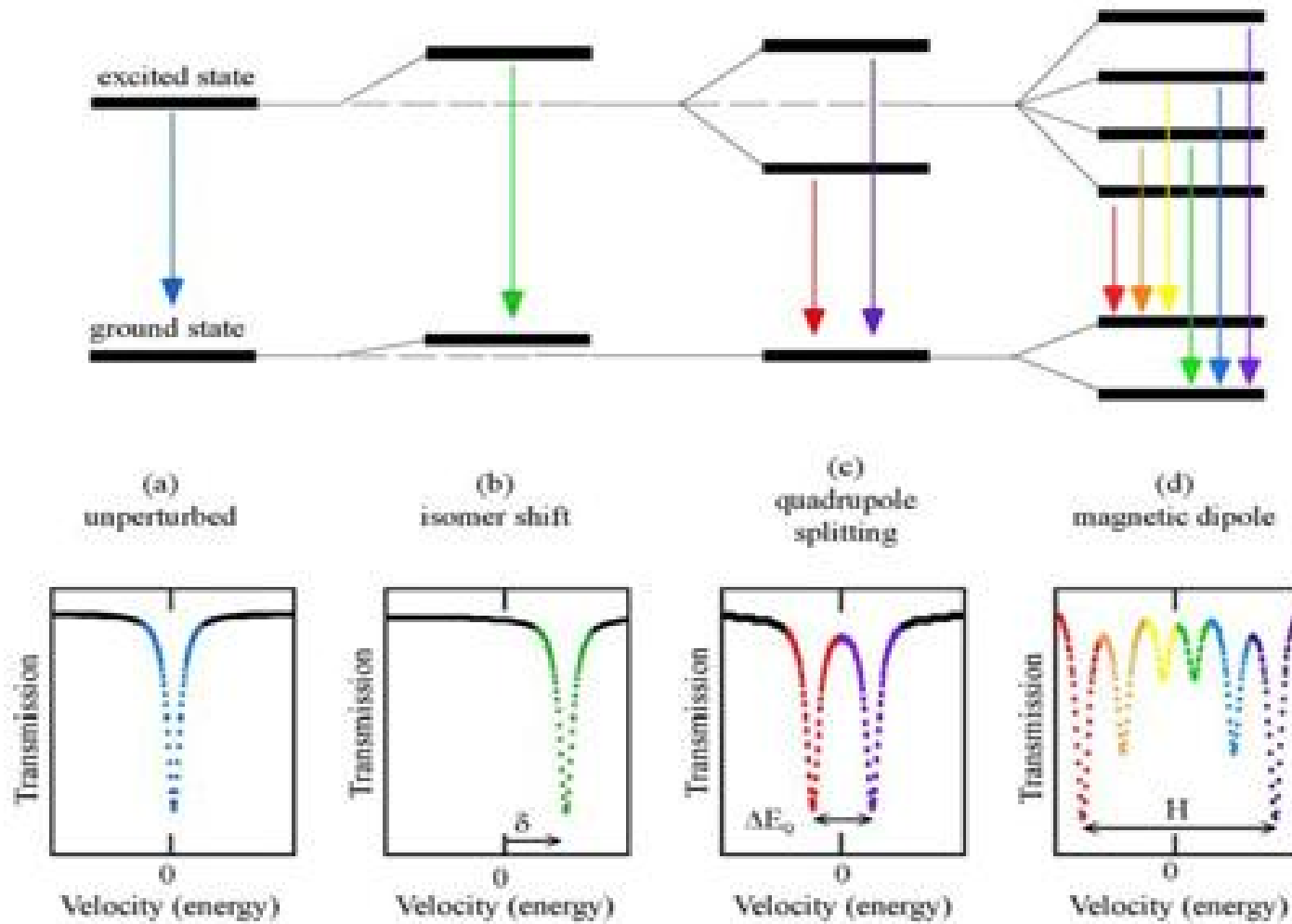


Sample-absorption



**Енергія гама-квантів резонансного  
поглинання  
14,4кеВ**

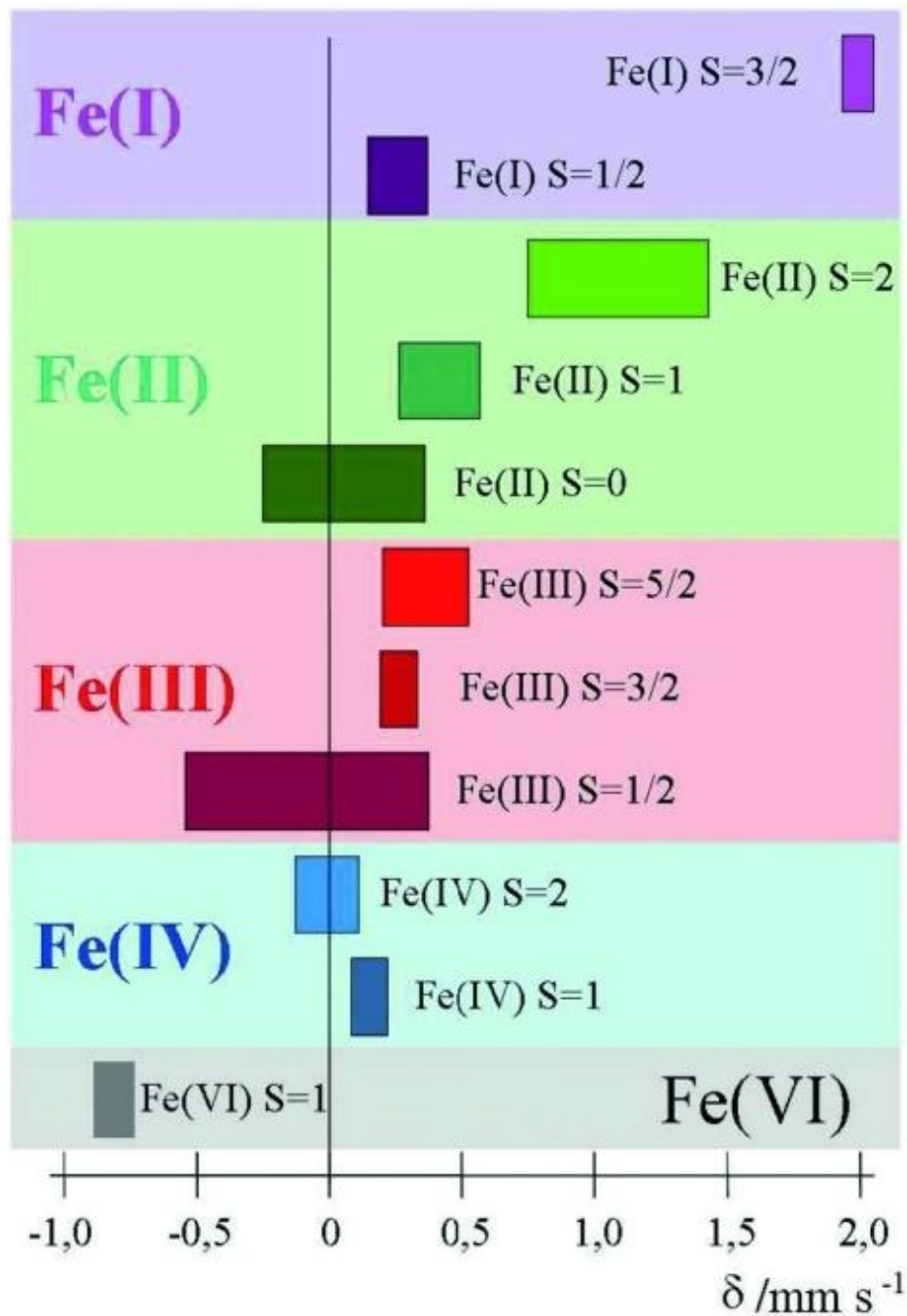
## Основні характеристики спектру



Ізомерний зсув

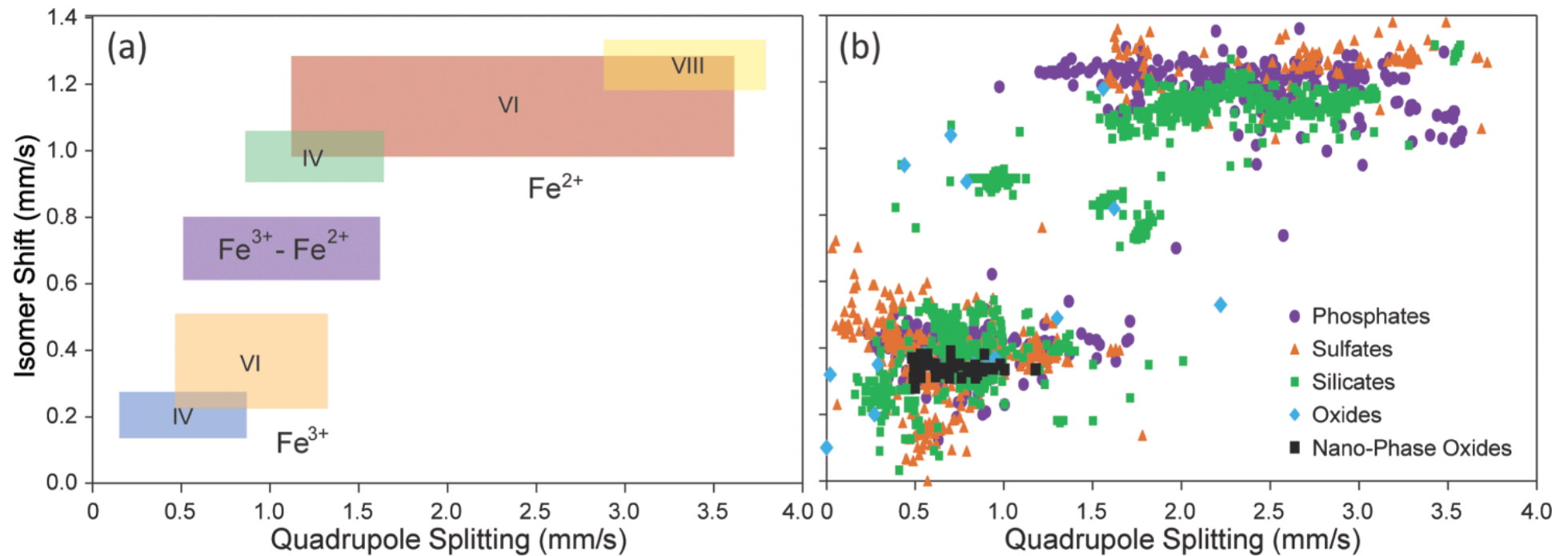
Квадрупольне розщеплення

Надтонка взаємодія



$^{57}\text{Fe}$  (ізомерний зсув)

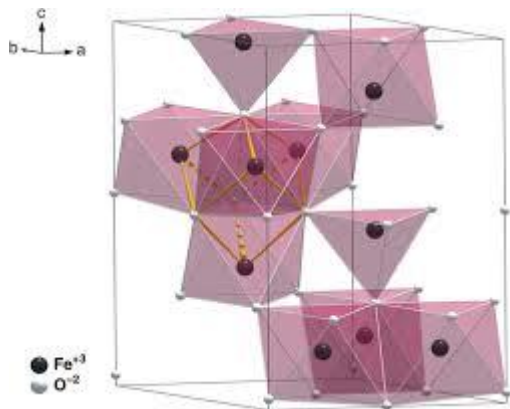
Діапазони значень ізомерного зсуву  
для різних станів окислення  
та спінових сполук заліза



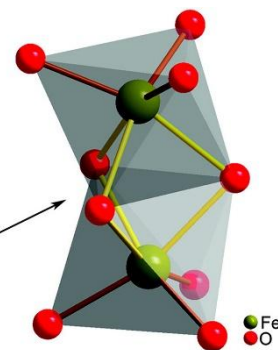
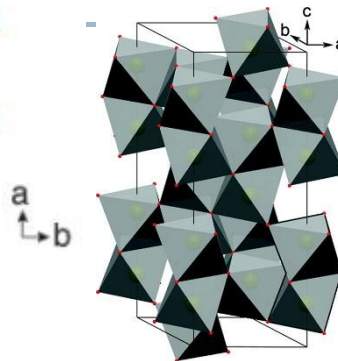
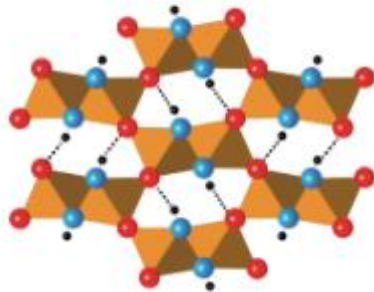
**Діапазони значень ізомерного зсуву та квадрупольного розщеплення для різних станів окислення та спінових сполук заліза**





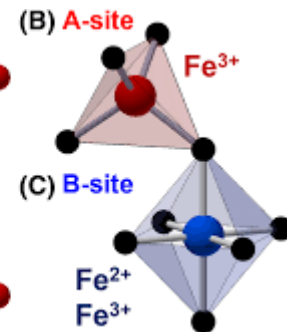
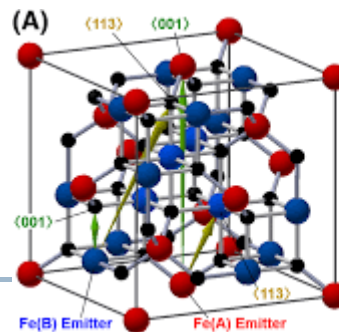
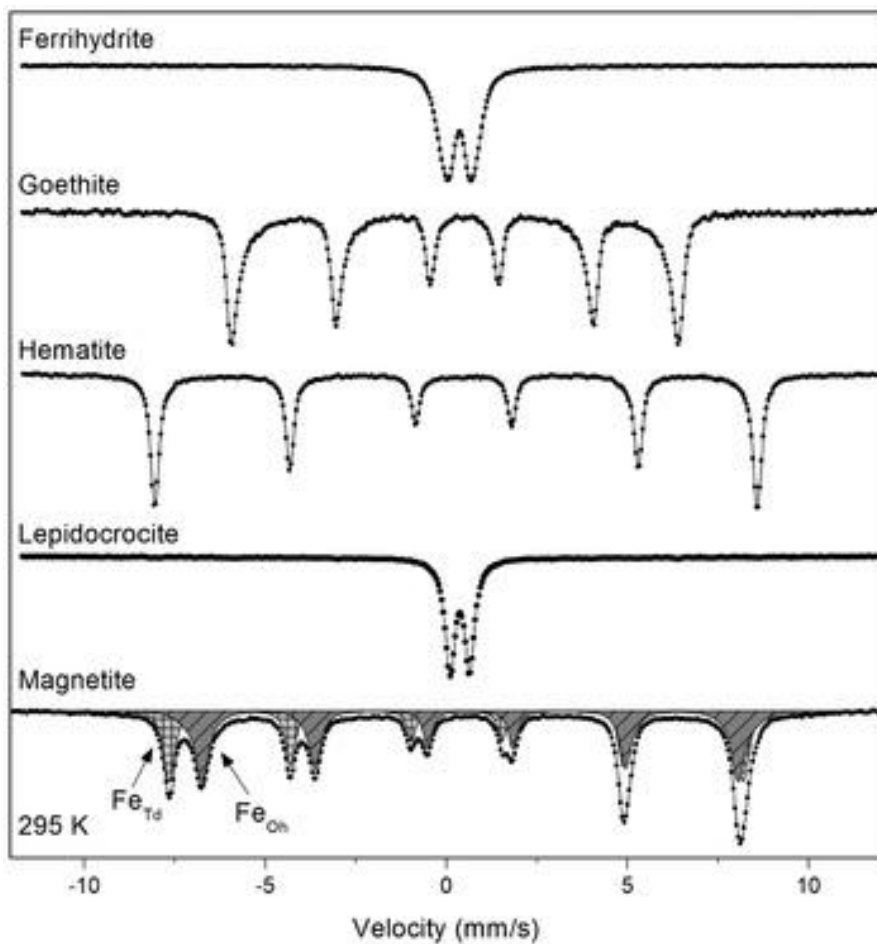
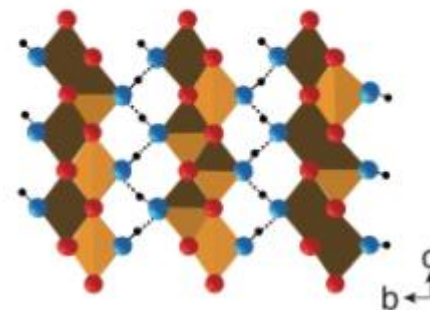


**Goethite**

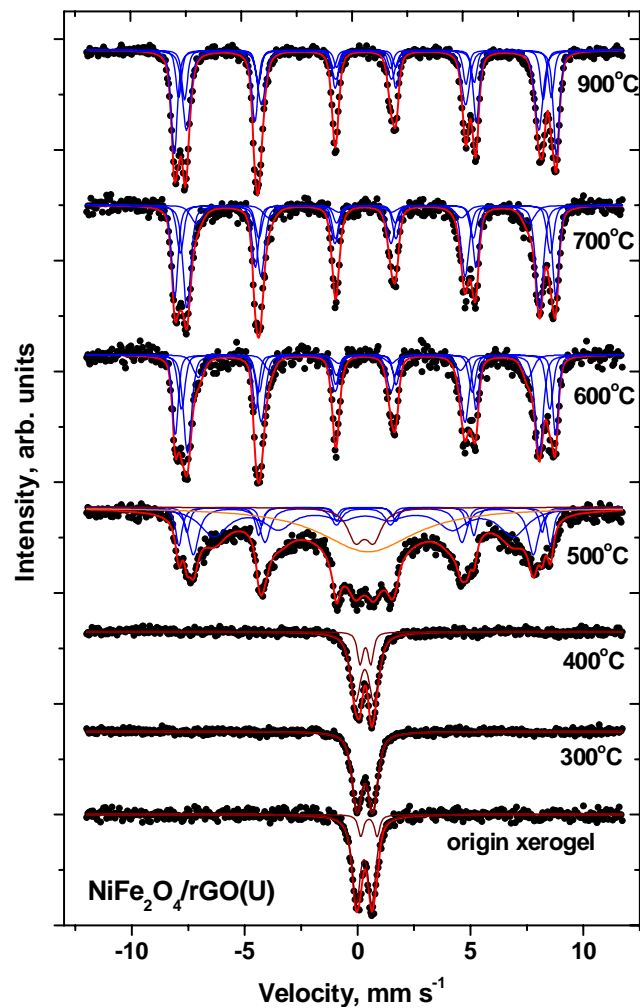


<sup>57</sup>Fe

**Lepidocrocite**



## 57 Fe (приклад спектру)



Суперпарамагнітний – феримагнітний перехід для зразків  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO} (\text{U})$  закінчується в діапазоні температур 500-600°C. Зразок  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO} (\text{U})$ , відпалений при 500°C, містить розширену дублетну складову, що відповідає присутності частинок у стані, що є проміжним між *феримагнетиком і суперпарамагнетиком з можливою сильною диполь-дипольною міжкластерною взаємодією*. Ця складова месбауерівського спектру вказує на наявність ядер  $^{57}\text{Fe}$ , для яких надтонке поле змінюється від нуля до рівня насичення. Відбувається тимчасове "зависання" флуктуацій магнітного моменту кластера. Взаємодія між частинками магнітного диполя зумовлює *часткове феримагнітне впорядкування при температурах нижче температури блокування*.

При малих полях та порівняно високих температурах ( $k_B T > K$ ) теплові ефекти є достатніми для переорієнтації магнітних моментів окремих частинок і система в цілому буде вести себе як парамагнетик, у якому, на відміну від *парамагнітного стану молекул*, змінюються не орієнтації окремих частинок, а орієнтації їх магнітних моментів. Водночас, ці процеси є цілком подібними, що дало підстави Біну ввести термін суперпарамагнетизм для пояснення особливостей магнітної поведінки системи однодомених частинок при  $T > T_b$ , де  $k_B T_b = K$  - **температура блокування**.

## Магнони

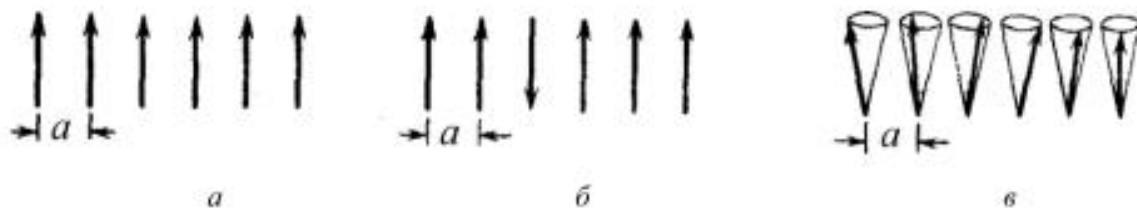
**Магнони** (спінові хвилі) – квазічастинки, які використовуються для опису колективних збуджень системи взаємодіючих спінів спінів у магнітному кристалі.

Вплив теплового руху й магнітного поля може привести до переорієнтації магнітних моментів електронів. Однак локалізовані (поодинокі) перевернуті спіни не можуть існувати у ферромагнетиках, оскільки цьому перешкоджає обмінна взаємодія, тому елементарними збудженнями ферромагнетика (як й інших магнітнорядкованих речовин) є перевернуті спіни, розподілені у певній ділянці кристалу.

Ці збудження, що мають хвильовий характер, тобто характеризуються певними хвильовими векторами  $k$  та частотами  $\omega$ , було названо **спіновими хвилями (магнонами)**.

Магнони присутні у ферромагнетиках при температурі, яка менша за температуру Кюрі (в антиферромагнетиках – нижче від температури Нееля), їх інтенсивність тим більша, чим вища температура.

Одиничний магنون відповідає хвилі обертань сусідніх спінів.



**Модель:** спінові вектори прецесують по поверхнях конусів так, що кожен наступний спін перебуває в тій же фазі, що і попередній (кут між ними залишається сталим).

*Різні уявлення про спінові хвилі в одновірних ґратках із параметром  $a$ :*

*a – класична схема основного стану простого ферромагнетика, коли всі спіни паралельні й напрямлені в один бік;*

*б – найпростіше уявлення про збуджений магнітний стан, коли один спін перевернутий;*

*в – спінові хвилі, що реалізуються у ферромагнетиках*

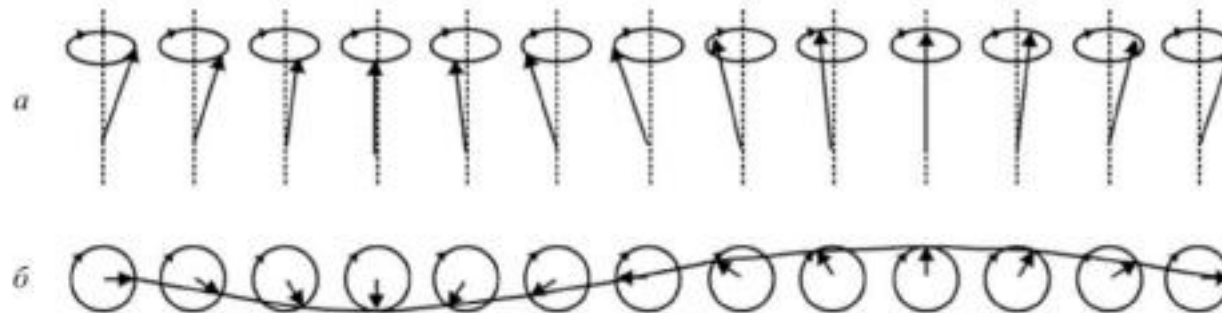


## Магнони

**Спінова хвиля** утворюється в результаті сильної обмінної взаємодії між атомами, тому відхилення магнітного моменту атома від положення рівноваги не локалізується, а поширюється в середовищі. Спінова хвиля може виникати у магнітнвпорядкованих твердих тілах – феромагнетиках, антиферомагнетиках і феримагнетиках.

У кристалах із декількома магнітними підґратками (наприклад, антиферомагнетиках) можуть існувати кілька видів магнонів, що мають різні енергетичні спектри.

**Модель магнона** – спінової хвилі, яка за структурою подібна на хвилю акустичних фононів у вигляді ланцюжка атомів відстань між якими дорівнює параметру кристалічної ґратки - лінією, що проходить через кінці спінових векторів. У магнітному полі  $H$  усі спіни синфазно прецесують із частотою  $\omega_0$  (однорідна прецесія). У реальних системах малі коливання магнітних моментів атомів здійснюються у вигляді хвиль неоднорідної прецесії.

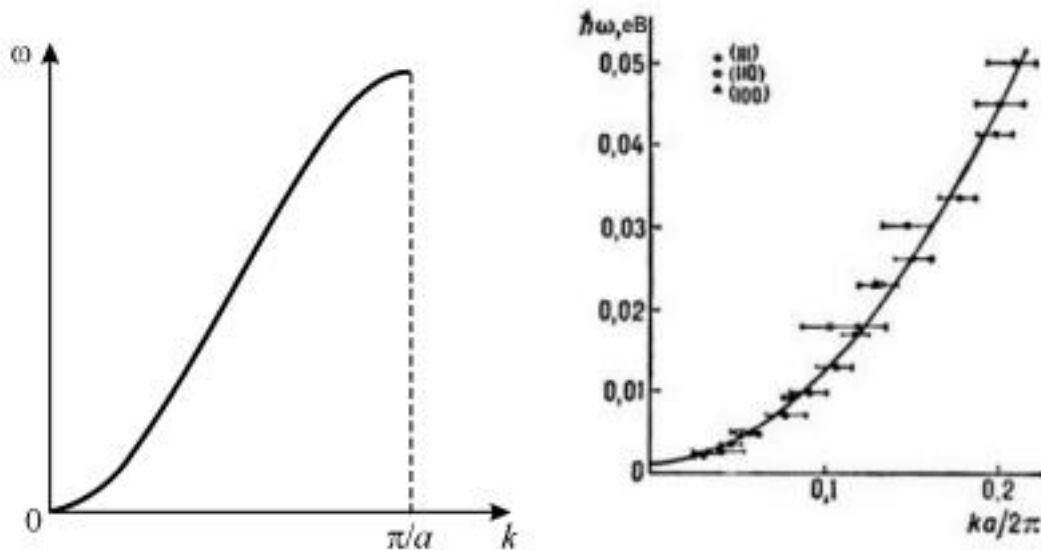


## Магнони

Магنون як хвиля прецесії спінів електронів у сусідніх атомах відрізняється від фононів, які утворюються завдяки пружним зміщенням самих атомів, що визначає дисперсію магنونів - залежність їх енергії  $E = \hbar\omega$  від імпульсу  $p = \hbar k$  (або залежність частоти магنونів  $\omega$  від хвильового вектора  $k$ ). Закон дисперсії для одновимірної моделі спінової хвилі виражається як :

$$\omega = \frac{8IS}{\hbar} \sin^2 \frac{ka}{2},$$

де  $I$  – обмінний інтеграл;  
 $S$  – спіновий момент;  
 $a$  – стала ґратки.



Дисперсійний закон для спінових хвиль в одновимірному ферромагнетикі:

$a$  – теоретичний розрахунок;  $b$  – вимірний спектр магنونів у сплаві  $\text{Co}_{0,92}\text{Fe}_{0,08}$



## Магнони

---

Магнони характеризують елементарний рух магнітних моментів у магнетиках.

Магнони, як і фонони, збуджуються у результаті рухів атомів та іонів магнетиків. Магнони поведуться як слабковзаємодійні квазічастинки, характеризуються цілим спіном (що дорівнює 1), а отже підпорядковуються статистиці Бозе–Ейнштейна.

За високої температури магنونів багато, їх концентрація у феромагнетиках  $n_{\text{фер}}$  зростає пропорційно з підвищенням температури й залежить від віддаленості від точки Кюрі  $T_K$ .

Завдяки збільшенню кількості магنونів знижується спонтанна намагніченість феромагнетиків, причому зміна намагніченості  $n_{\text{фер}} \sim (T/T_K)^{3/2}$  відбувається пропорційно  $T^{3/2}$  (закон Блоха).

При низьких температурах (близько абсолютного нуля) феромагнетик досягає стану найменшої енергії, у якому атомні спіни орієнтуються в одному напрямку.

Магнони в разі зниження температури «виморожуються», і поблизу абсолютного нуля їх майже немає. Ефект конденсації Бозе–Ейнштейна підтверджено експериментально.

Збільшення кількості магنونів, зумовлене підвищенням температури, зменшує магнітне впорядкування.

В антиферомагнетиках кількість магنونів з підвищенням абсолютної температури  $T$  збільшується пропорційно  $T^3$

$$n_{\text{анф}} \sim (T/T_N)^3$$



## Висновки

---

1. **Магнітні кристали зі спіновим і орбітальним упорядкуванням** елементарних магнітних моментів проявляють **«сильний»** магнетизм: магнітна проникність у них може бути достатньо високою, а самі вони – джерелом сильних магнітних полів.
2. Носіями **феромагнетизму** є **нескомпенсовані спіни електронів**, пов'язані з орбітальними моментами електронів у атомах або іонах кристалічної ґратки. Проте лише магнітна взаємодія спінів не здатна забезпечити їх паралельну орієнтацію, характерну для феромагнетиків за температури, нижчої від точки Кюрі. У результаті обмінної взаємодії електронів внутрішніх недобудованих оболонки атомів виникають електростатичні сили, які змушують магнітні моменти атомів у феромагнетиках паралельно орієнтуватися один відносно одного.
3. **Температурна залежність магнітної проникності** феромагнетиків характеризується **максимумом у точці Кюрі**, а спонтанна намагніченість знижується з температурою і зникає у цій точці. Польова залежність намагніченості характеризується гістерезисом, зумовленим переорієнтацією магнітних доменів. Фактично всі феромагнетики є провідниками струму – металами. У феромагнетиках виникають анізотропія магнітних властивостей, магнітострикція, термострикція, а також магнітокалоричний ефекти.
4. В антиферомагнетиках розміщення спінів у атомній ґратці впорядковане, але спонтанна намагніченість не виникає, оскільки спінові магнітні моменти сусідніх вузлів ґратки напрямлені антипаралельно й компенсують один одного. Структура з **антипаралельним упорядкуванням спінів** формується за температури, нижчої від деякої температури, названої точкою Нееля. Важливою властивістю **антиферомагнетиків** є мала **електропровідність**. В антиферомагнітних сполуках d- і f-металів відбувається фазовий перехід типу «діелектрик–метал».




5. Розрізняють клас сильномагнітних матеріалів, у яких властивості **феро- та антиферомагнетиків** поєднуються - некомпенсовані антиферомагнетики (**феримагнетики**). Назва походить від сполук оксиду заліза  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  з оксидами інших металів, тобто феритів, що мають напівпровідникові й феримагнітні властивості. Загальну формулу феритів можна подати у вигляді  $\text{MeO-Fe}_2\text{O}_3$ , де Me – дво-валентний метал, наприклад Ni, Ca, Mn, Cu.

6. **Ферити мають високу магнітну проникність**, малу коерцитивну силу, велике значення індукції насичення, і значний електричний опір ( $10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), що дозволяє застосовувати ферити в області високих частот, де звичайні феромагнетики мають суттєві втрати через утворення вихрових струмів. Рідкісноземельні ферити використовують у техніці надвисоких частот, а феритові плівки – у магнітоелектронних пристроях пам'яті.

7. **Магнони (спінові хвилі)** – квазічастинки, колективні збудження системи взаємодійних спінів у магнітному кристалі, – характеризують елементарний рух магнітних моментів у магнетиках. Магнони поведуться як слабковзаємодійні квазічастинки, мають цілий спін рівний одиниці та підпорядковуються **статистиці Бозе-Ейнштейна**.

---



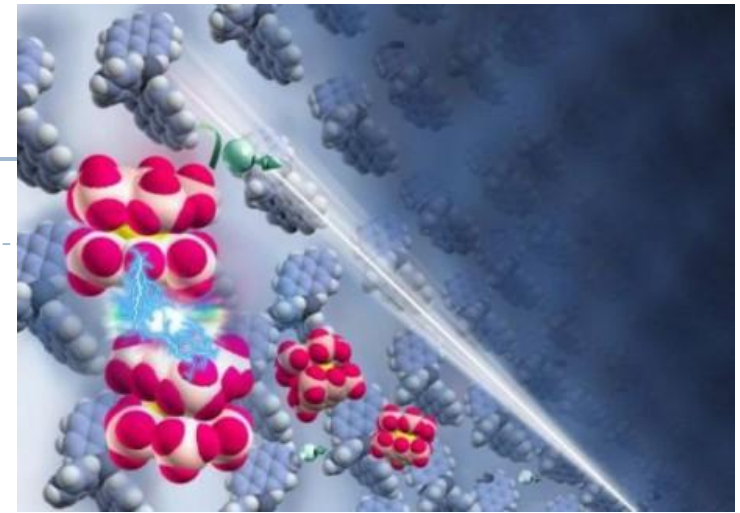


# Лекція 11

## *Магнітні напівпровідники*

---

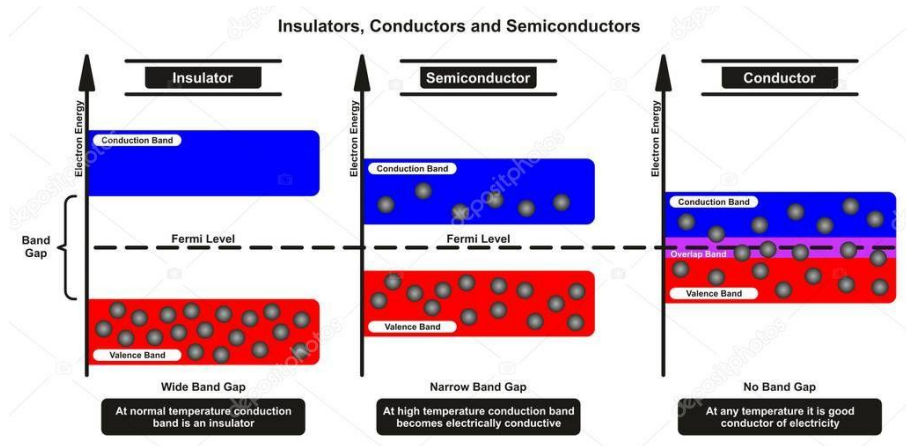
1. Електронний спектр твердого тіла.
2. Провідність напівпровідників
3. Статистика електронів і дірок у напівпровідниках
4. Густина електронних станів
5. Положення рівня Фермі
6. Концентрація носіїв заряду
7. Концентрація електронів і дірок у власному напівпровіднику
8. Дрейф носіїв струму в напівпровідниках
9. Струми в напівпровідниках
10. Метали і діелектрики
11. Поверхневі електронні стани
12. Область просторового заряду (ОПЗ) у рівноважних умовах
13. Екранування зовнішнього поля носіями заряду в ТТ . Ефект поля
14. Електростатичний потенціал. Енергетична діаграма ОПЗ
15. Магнітні напівпровідники
16. Магнітні напівпровідники. Оптичні властивості
17. Магнітні напівпровідники. Електрофізичні властивості
18. Магнітні напівпровідники. Ферони



# Електронний спектр твердого тіла.

## 1. Розщеплення атомних рівнів в зони

Еволюція атомних орбіталей приводить до утворення зони провідності і валентної зони в напівпровіднику



## 2. Квантово-механічна задача багатьох тіл

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{jj'} \frac{Z_j Z_{j'} \cdot e^2}{|R_j - R_{j'}|} - \sum_{ij} \frac{Z_j \cdot e^2}{|r_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{ii'} \frac{e^2}{|r_i - r_{i'}|}$$

Гамільтоніан кристалу

Наближення Борна-Оппенгеймера або адіабатичне наближення – частота коливань іонів  $10^{13}$  Гц, частота коливань електронів  $10^{15}$  Гц.

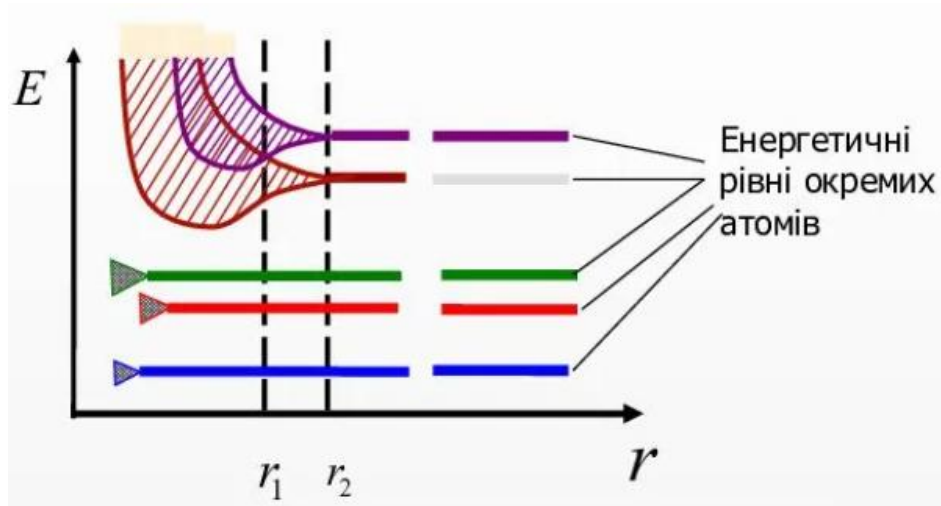
$$H = H_{ions}(R_j) + H_e(r_i, R_{j0}) + H_{e-ions}(r_i, \delta R_j)$$

## Одноелектронне наближення - рівняння Шредінгера

$$H_{1e} \psi_n(r) = \left( \frac{p^2}{2m} + V(r) \right) \psi_n(r) = E_n \psi_n(r)$$

$V(r)$ -періодична функція

## Напівпровідники



утворення енергетичних зон при наближенні атомів

При наближенні атомів виникає взаємодія, що призводить до зміни положення енергетичних рівнів. Таким чином, кожний рівень ізольованого атома розщеплюється в кристалі на  $N$  густо розташованих рівнів, які утворюють смугу, або **зону**.

Число рівнів у енергетичній зоні визначається числом атомів  $N$ , об'єднаних у кристал, і орбітальним квантовим числом  $l$ :

$$N_{\text{рів}} = (2l + 1)N, \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Найвища зона, яка цілком заповнена електронами при  $T=0$  К, називається **валентною зоною**. Зона, яка заповнена електронами частково або вільна при  $T=0$  К, називається **зоною провідності**. Проміжок між ними – **заборонена зона** ( $E_g$ ).

У типових діелектриків  $E_g > 3$  еВ, у напівпровідників ширина забороненої зони менша за 3 еВ.

## Напівпровідники

Напівпровідники - **власні і домішкові**.

**Власні** напівпровідники - це напівпровідники, у яких немає домішок (донорів і акцепторів).

**Власна концентрація** ( $n_i$ ) - концентрація носіїв заряду у власному напівпровіднику (електронів у зоні провідності  $n$  і дірок у валентній зоні  $p$ , причому  $n_0 = p_0 = n_i$ ).

При  $T = 0$  у власному напівпровіднику вільні носії відсутні ( $n_0 = p_0 = 0$ ).

При  $T > 0$  частина електронів закидається з валентної зони в зону провідності.

Ці електрони і дірки можуть вільно переміщатися по енергетичним зонам.

**Дірка** - це спосіб опису колективного руху великого числа електронів (приблизно  $10^{23}$  см<sup>-3</sup>) в неповністю заповненій валентній зоні.

Електрон - це **частинка**, дірка - це **квазічастинка**.

Електрон можна інжектувати з напівпровідника або металу назовні (наприклад, за допомогою фотоефекту), дірка ж може існувати лише всередині напівпровідника.

Напівпровідник	Рухливість електронів м <sup>2</sup> /(В·с)	Рухливість дірок м <sup>2</sup> /(В·с)
Ge	0.380	0.180
Si	0.135	0.050
GaAs	0.820	0.040
InAs	3.000	0.020
InSb	7.000	0.400

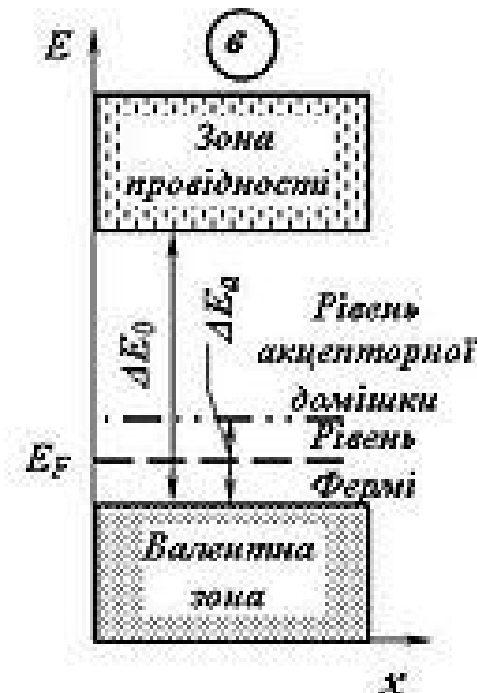
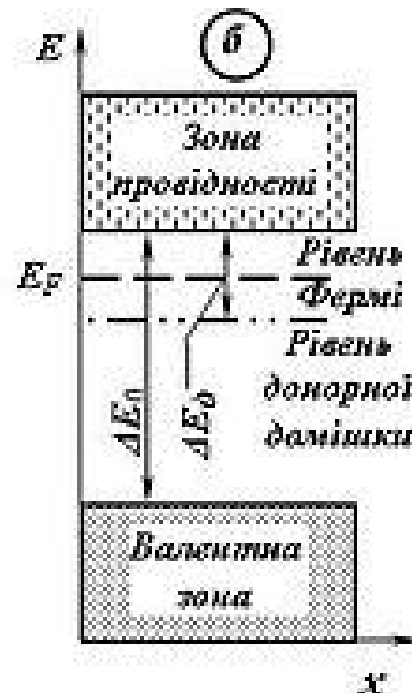
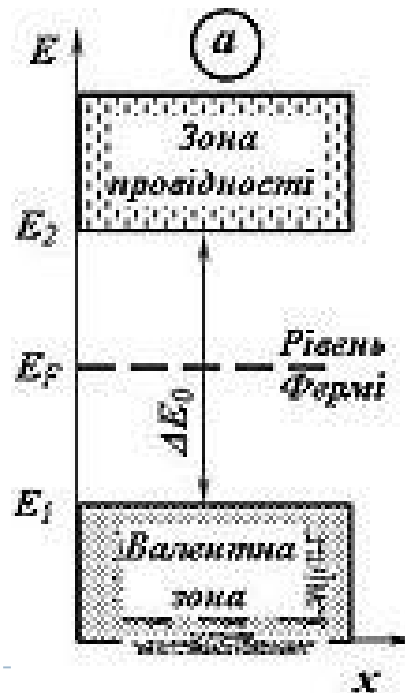
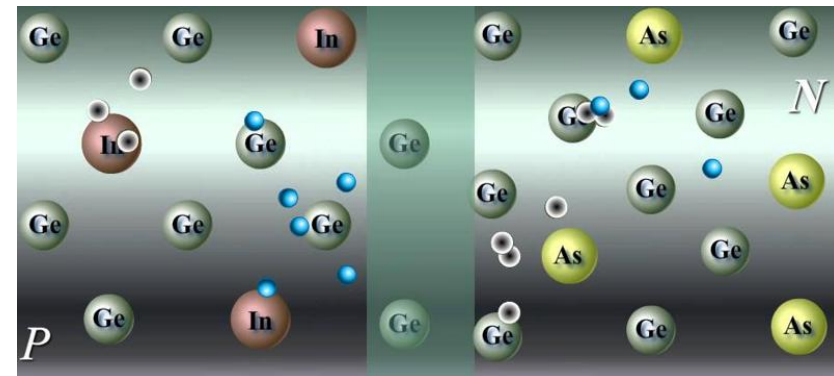
$$\mu = \frac{v}{E}$$

**Легування** - введення домішки в напівпровідник, в цьому випадку напівпровідник називається домішковим.

Якщо в напівпровідник, що складається з елементів 4 групи (наприклад, кремній або германій), ввести в якості домішки елемент 5 групи (фосфор), то отримаємо **донорний** напівпровідник (у нього буде електронний тип провідності), або напівпровідник *n*-типу.

Якщо ввести в якості домішки елемент 3 групи, то отримаємо **акцепторний** напівпровідник, що володіє дірковою провідністю (*p*-тип)

## Напівпровідники



## Напівпровідники

Для того, щоб використовувати для опису руху електронів і дірок у напівпровідниках класичні уявлення, вводяться поняття **ефективних мас** електрона і дірки  $m_n^*$  і  $m_p^*$ .

Рівняння  $a = F/m^*$ , або  $dp/dt = F$  будуть справедливі, якщо замість маси вільного електрона (електрона у вакуумі)  $m_0$  в них підставити ефективну масу електрона  $m_n^*$  ( $p = m_n^* \cdot v$ ).

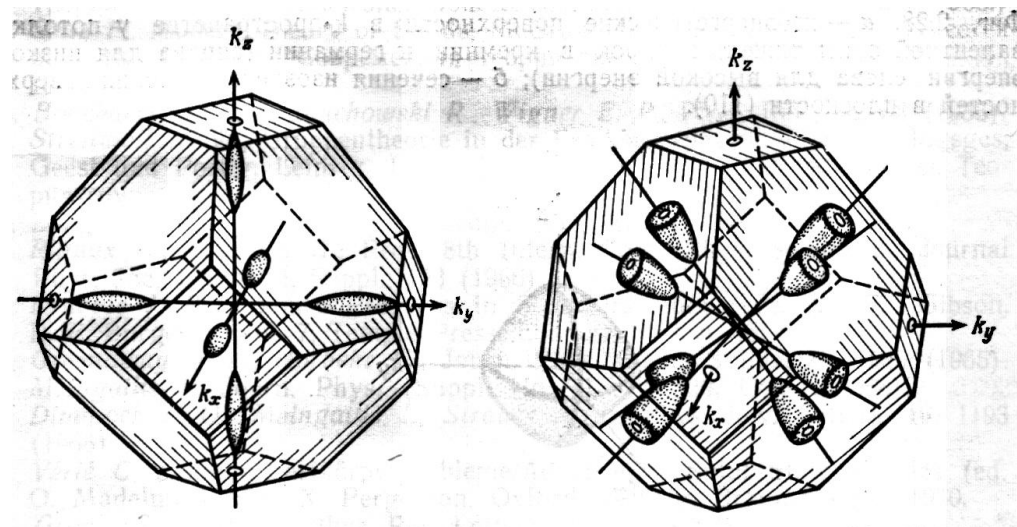
Ефективна маса враховує вплив періодичного потенціалу атомів в кристалі напівпровідника на рух електронів і дірок і визначається рівняннями дисперсії

$$\Delta E = \frac{(\Delta k)^2}{2m_{eff}}$$

$$\vec{F} = q\vec{E} \quad \vec{F} = m\vec{a}$$

$$\vec{a} = \frac{q}{\hbar^2} \cdot \frac{d^2\epsilon}{dk^2} \vec{E}$$

$\epsilon(k)$  - **закон дисперсії** - залежність енергії від хвильового вектора (довжини хвилі)



Ізоенергетичні поверхні в К-просторі біля дна зони провідності в **кремнії** (ліворуч) і **германії** (праворуч)



## Провідність напівпровідників

При накладанні електричного поля на однорідний напівпровідник в ньому протікає електричний струм.

За наявності двох типів вільних носіїв - електронів і дірок - **провідність**  $\sigma$  напівпровідника визначається сумою електронної  $\sigma_n$  і діркової  $\sigma_p$  компонент провідності

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p.$$

**Питомий опір**  $\rho$ , [Ом · см].

Для типових напівпровідників, використовуваних у виробництві інтегральних схем, величина питомого опору знаходиться в діапазоні  $\rho = (1 \div 10)$  Ом · см.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_n + \sigma_p} = \frac{1}{\sigma_n}.$$

Для **маркування** напівпровідникових пластин використовують скорочене позначення типу: КЕФ-4,5.

У цих позначеннях перші три букви позначають назву напівпровідника, тип провідності, найменування легуючої домішки.

Цифри після букв означають питомий опір, виражений у Ом · см.

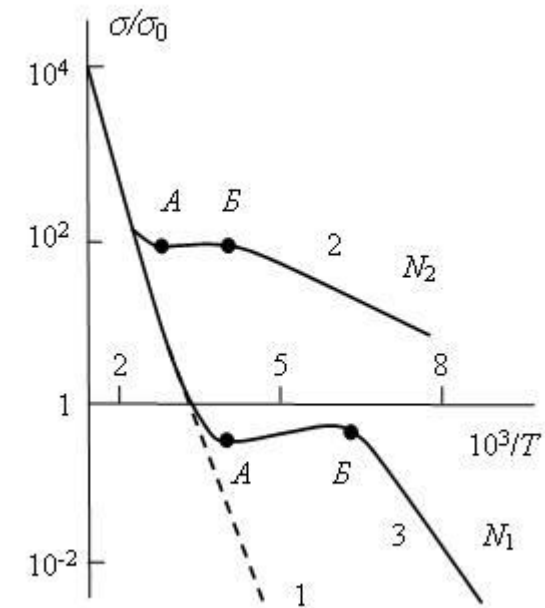
### Приклади

ГДА-0,2 - германій діркового типу провідності легований алюмінієм питомий опір  $\rho=0,2$  Ом·см;

КЕФ-4,5 - кремній електронного типу провідності легований фосфором питомий опір  $\rho=4,5$  Ом·см.

$$\sigma_n = \mu_n n_0 q; \quad \sigma_p = \mu_p p_0 q,$$

$\mu_n$  і  $\mu_p$  - рухливості електронів і дірок



Залежність відносної питомої провідності **кремнію** від температури:

1 - власний кремній,

2, 3 - домішковий кремній

## Статистика електронів і дірок у напівпровідниках

**Рівноважні процеси** - процеси, що відбуваються в тілах, які не піддаються зовнішнім впливам.

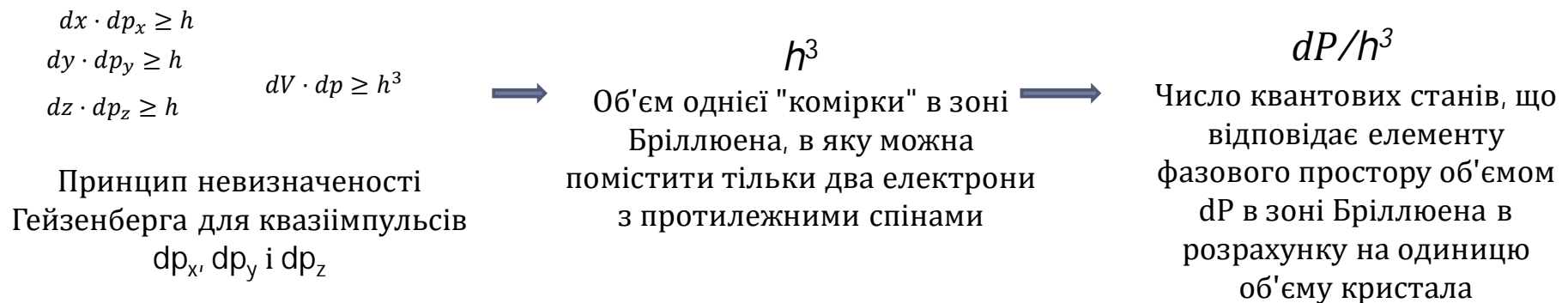
У стані термодинамічної рівноваги для даного кристалу при заданій температурі існує певний розподіл електронів і дірок по енергіях, а також певні значення їх концентрацій.

Розрахунок **концентрацій** основних та неосновних **носіїв заряду** становить головне **завдання статистики** електронів і дірок у кристалах.

Розглянута задача розпадається на дві частини:

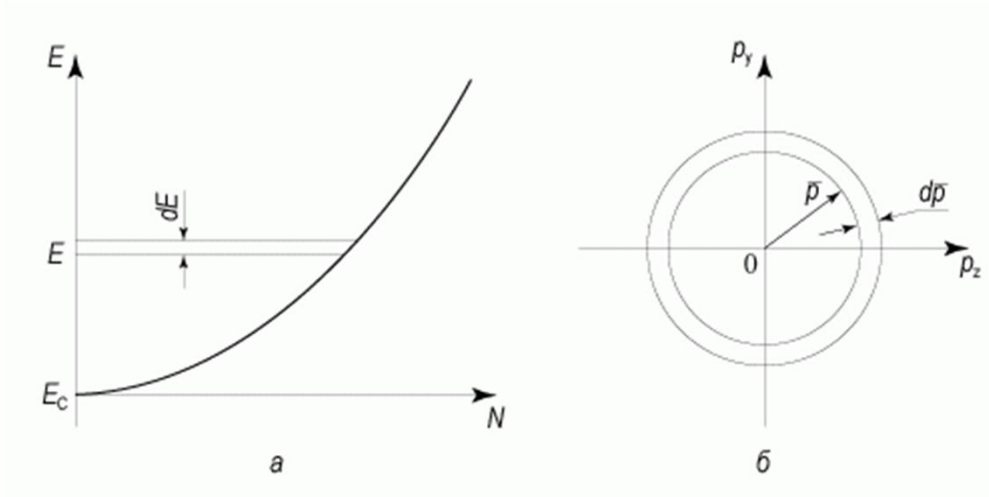
- **квантово-механічну** - знаходження числа можливих квантових станів електронів
- **статистичну** - визначення розподілу електронів по цих станам при термодинамічній рівновазі.

Стаціонарні стани електрона в ідеальному кристалі характеризуються квазіімпульсом  $p$ .





## Густина електронних станів



Діаграма для розрахунку **густини квантових станів**:  
 а - розподіл електронів по енергії в зоні провідності;  
 б - зона Бріллюена для розрахунку густини станів

$$dN = \frac{4\pi p^2 dp}{h^3}$$

$dP$  (with an arrow pointing to the term  $4\pi p^2 dp$ )

$$E = E_c + \frac{p^2}{2m_n}$$

$$dE = p \cdot dp / m_n, \quad dp = m_n dE / p \quad \text{і} \quad p^2 = 2m_n(E - E_c)$$

$$dN = N(E)dE = \frac{4\pi m_n^{3/2} \sqrt{2} (E - E_c)^{1/2} dE}{h^3}$$

$$N(E) = \frac{4\pi m_n^{3/2} \sqrt{2} (E - E_c)^{1/2}}{h^3}$$

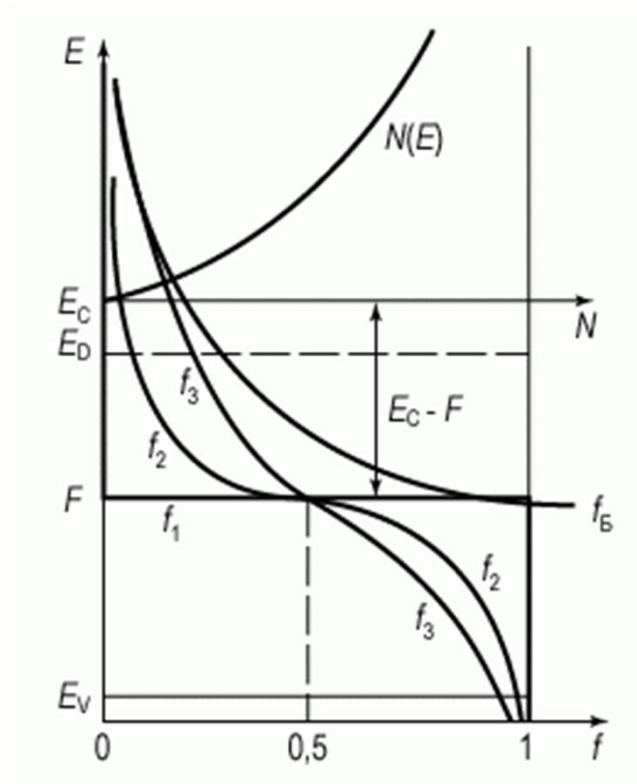
**Густина квантових станів зростає в міру віддалення від дна зони провідності**



## Положення рівня Фермі

Електрони, як частинки, що володіють **півцілим спіном** (1/2, 3/2, 5/2), підкоряються статистиці **Фермі-Дірака**. Імовірність того, що електрон буде знаходитися в квантовому стані з енергією  $E$ , виражається функцією Фермі-Дірака:

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - F}{kT}\right)}$$



$F$  - енергія (рівень) Фермі.

**Рівень Фермі** - енергія такого квантового стану, ймовірність заповнення якого дорівнює 1/2.

$$E - F > kT \quad \longrightarrow \quad f(E, T) = \exp\left(-\frac{(E - F)}{kT}\right)$$

розподіл Максвела - Больцмана  
для електронів

## Концентрація носіїв заряду

Концентрація електронів в зоні провідності

$$n = 2 \cdot \int_{E_c}^{\infty} N_c(E) f(E, T) dE.$$

$$n = 2 \cdot \int_{E_c}^{\infty} N_c(E) f(E, T) dE. \left[ \begin{array}{l} f(E, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - F}{kT}\right)}. \\ N(E) = \frac{4\pi m_n^{3/2} \sqrt{2(E - E_c)^{1/2}}}{h^3}. \\ E = E_c + \frac{p^2}{2m_n}. \end{array} \right] n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - F}{kT}\right),$$

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{3/2}.$$

Ефективна густина станів в зоні провідності



## Концентрація носіїв заряду

$$n = 2 \cdot \int_{E_c}^{\infty} N_c(E) f(E, T) dE$$

$$N_c(E) = \frac{4\pi m^{3/2} \sqrt{2} (E - E_c)^{1/2}}{h^3}$$

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E - F}{kT}\right]}$$

$$f(E, T) \approx \exp\left[-\frac{E - F}{kT}\right]$$

$$x = \frac{E - E_c}{kT}$$

$$y = \frac{F - E_c}{kT} \quad \int_{E_c}^{\infty} (x)^{1/2} \exp[-x] dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$\frac{E - F}{kT} = x - y$$

$$\rightarrow n = 4\pi \left(\frac{2mkT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \int_{E_c}^{\infty} \left(\frac{E - E_c}{kT}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{E - F}{kT}\right] d\left(\frac{E - E_c}{kT}\right)$$

$$n = 4\pi \left(\frac{2mkT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \int_{E_c}^{\infty} (x)^{1/2} \exp[y - x] dx =$$

$$= 4\pi \left(\frac{2mkT}{h^2}\right)^{3/2} \exp[y] \cdot \int_{E_c}^{\infty} (x)^{1/2} \exp[-x] dx$$

$$n = 4\pi \left(\frac{2mkT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \exp\left[\frac{F - E_c}{kT}\right]$$

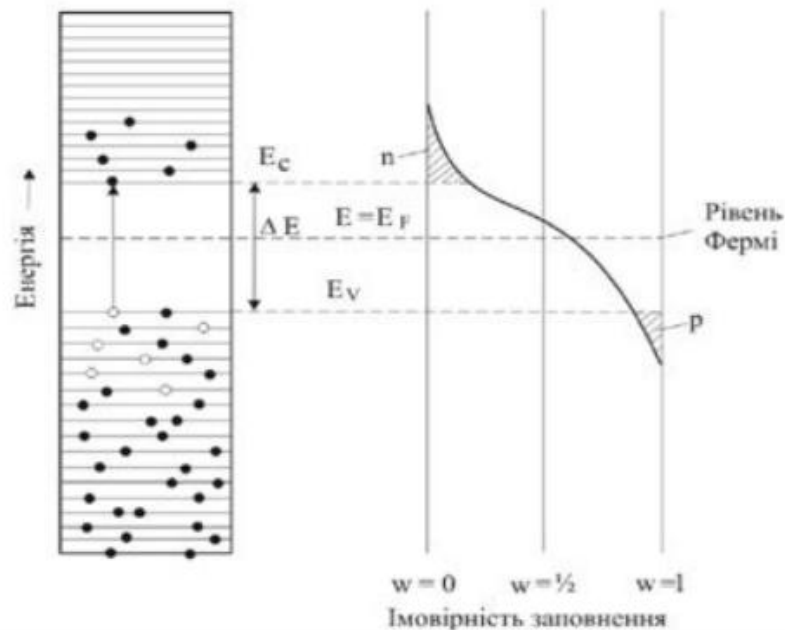
$$n = N_c \cdot \exp\left[\frac{F - E_c}{kT}\right]$$



## Концентрація носіїв заряду

Концентрація дірок у валентній зоні

Концентрація електронів в зоні провідності



Енергетична діаграма й функція ймовірності заповнення енергетичних рівнів для власного напівпровідника

$$E_g = E_c - E_v$$

$$p = N_v \exp \left[ \frac{E_v - F}{kT} \right]$$

$$n = N_c \exp \left[ \frac{F - E_c}{kT} \right]$$



$$np = (n_i)^2 = N_c N_v \exp \left[ -\frac{E_g}{kT} \right]$$

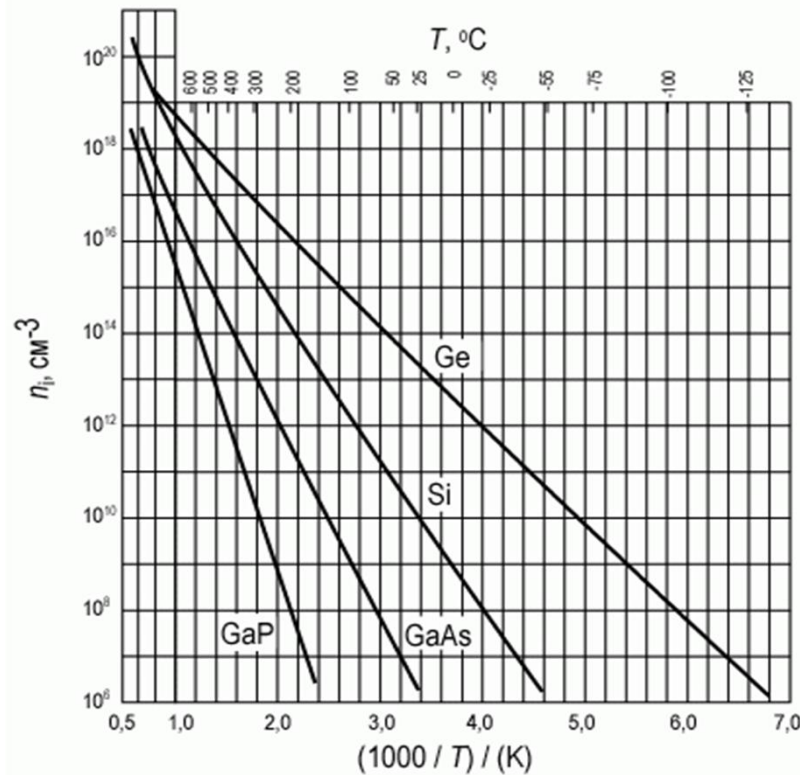
рівняння використовується для розрахунку  $p$  при відомому  $n$  або, навпаки, для розрахунку  $n$  при відомому  $p$ .

Величина  $n_i$  при деяких температурах для конкретних напівпровідників наводиться в довідниках

## Концентрація електронів і дірок у власному напівпровіднику

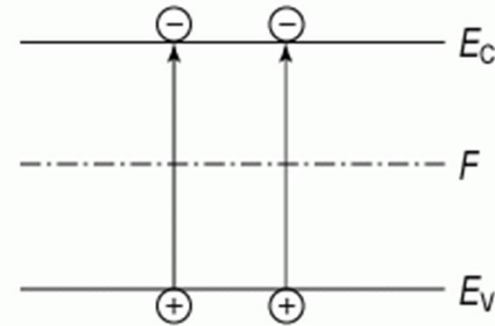
Напівпровідник називається *власним*, якщо в ньому відсутні донорні та акцепторні домішки.

Електрони з'являються в зоні провідності за рахунок теплового переходу з валентної зони, тому  $n = p$



Концентрація носіїв заряду у власному напівпровіднику

$$n_0 = p_0 = n_i = \sqrt{N_c \cdot N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$$



Концентрація власних носіїв визначається температурою та шириною забороненої зони напівпровідника

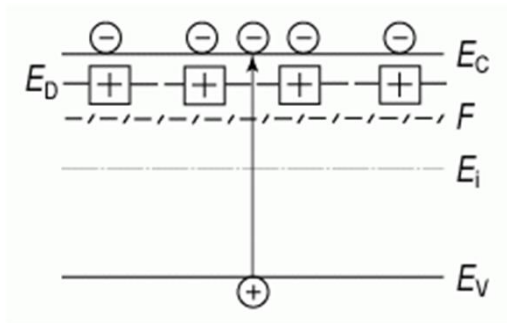
## Концентрація електронів і дірок в домішковому напівпровіднику

Нехай напівпровідник легований **донорами** з концентрацією  $N_D$ .  
При кімнатній температурі в більшості напівпровідників всі донори іонізовані, оскільки енергії активації (іонізації) становлять соті електронвольта.

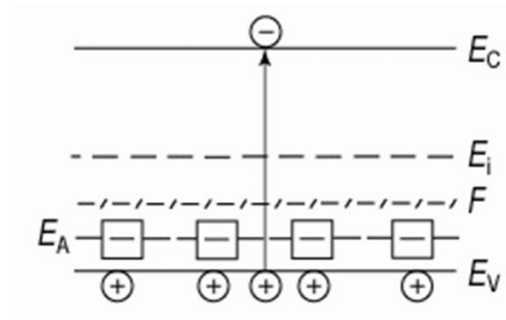
$$n = N_D \quad p = \frac{n_i^2}{N_D}$$

Для **акцепторного** напівпровідника

$$p = N_A \quad n = \frac{n_i^2}{N_A}$$



Зонна діаграма напівпровідника n-типу



Зонна діаграма напівпровідника p-типу



## Положення рівня Фермі

Для **власного** напівпровідника рівняння електронейтральності  $p = n$ .

### Умови

Ширина забороненої зони велика ( $E_g \gg kT$ )

Ефективні маси електронів  $m_n$  і дірок  $m_p$  одного порядку



Рівень Фермі віддалений від країв зон  
( $E_c - F > 2kT$  і  $F - E_v > 2kT$ )

$$N_c \exp\left(\frac{F - E_c}{kT}\right) = N_v \exp\left(\frac{E_v - F}{kT}\right).$$



$$F = E_i - \frac{1}{2} kT \ln\left(\frac{N_c}{N_v}\right) = E_i - \frac{3}{4} kT \ln\left(\frac{m_n}{m_p}\right),$$

$$E_i = \frac{E_c + E_v}{2} \quad \text{енергія середини забороненої зони}$$



Напівпровідник невідроджений

$$F = E_c - kT \cdot \ln \frac{N_c}{n}$$

невідроджений напівпровідник  $n$ -типу

$$F = E_v + kT \cdot \ln\left(\frac{N_v}{p}\right).$$

невідроджений напівпровідник  $p$ -типу

З ростом концентрації основних носіїв рівень Фермі зсувається до краю відповідної зони





## Дрейф носіїв струму в напівпровідниках

---

$$F = eE, \quad a = \frac{E}{m} = \frac{eE}{m}, \quad v \text{ - середня швидкість набута носієм}$$

$\tau_0$  - середній час між зіткненнями

$$v = at = \frac{eE}{m}t, \quad v = \frac{e\tau_0}{m}E,$$

Середня швидкість впорядкованого руху вільних носіїв заряду в кристалі, або швидкість дрейфу, пропорційна напруженості електричного поля.

Коефіцієнт пропорційності носить назву рухливість

$$v = \mu E$$

$$\mu = \frac{e\tau_0}{m}$$

$$|\mu| = [m^2/(V \cdot c)]$$

Густина дрейфового струму електронів:  $J_{др n} = env = en\mu_n E,$

Сумарна густина дрейфового струму:  $J_{др} = J_{др n} + J_{др p} = en\mu_n E + ep\mu_p E.$



## Дифузія носіїв заряду в напівпровідниках

Дифузійний потік:  $\Pi = -D \frac{\partial n}{\partial x}$ ,  $n$  – концентрація носіїв  $D$  – коефіцієнт дифузії.

коефіцієнт дифузії залежить від

- довжини вільного пробігу молекул,
- теплової швидкості руху частинок
- часу між зіткненнями

$$\tau_0 = l/v_T \quad D = \frac{1}{3} l v_T.$$

Густина дифузійного струму:  $j_{\text{диф } n} = e\Pi = -eD \frac{\partial n}{\partial x}$ .  $v_T = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

Коефіцієнти дифузії електронів і дірок  $D_n$  і  $D_p$

$$D = \frac{1}{3} v_T^2 \tau_0 \quad D = \frac{1}{3} v_T^2 \tau_0 = \frac{kT}{m} \tau_0 \quad \longrightarrow \quad D = \frac{kT}{e} \mu$$

Для напівпровідника, що містить вільні електрони і дірки, густина сумарного дифузійного струму:

$$j_{\text{диф}} = j_{\text{диф } n} + j_{\text{диф } p} = -eD_n \frac{\partial n}{\partial x} + eD_p \frac{\partial p}{\partial x}.$$



## Струми в напівпровідниках

Струми у напівпровідниках обумовлені рухом вільних носіїв *двох типів*

Появу електричного струму обумовлюють *дві причини*:

наявність електричного поля і наявність градієнта концентрації вільних носіїв.

Густина струму в напівпровідниках є сумою чотирьох компонент:

$$j = j_{др} + j_{диф} = en\mu_n E + ep\mu_p E + eD_n \frac{\partial n}{\partial x} - eD_p \frac{\partial p}{\partial x}.$$

$j$  - густина струму,

$j_{nE}$  - дрейфова компонента електронного струму,  $j_{nD}$  -  
дифузійна компонента електронного струму,  $j_{pE}$  -

дрейфова компонента діркового струму,

$j_{pD}$  - дифузійна компонента діркового струму.

$D_n$   $D_p$  - коефіцієнти дифузії електронів і дірок,

пов'язані з рухливістю  $\mu_n$  та  $\mu_p$

співвідношеннями  $D_n = (kT/q)\mu_n$  та  $D_p = (kT/q)\mu_p$

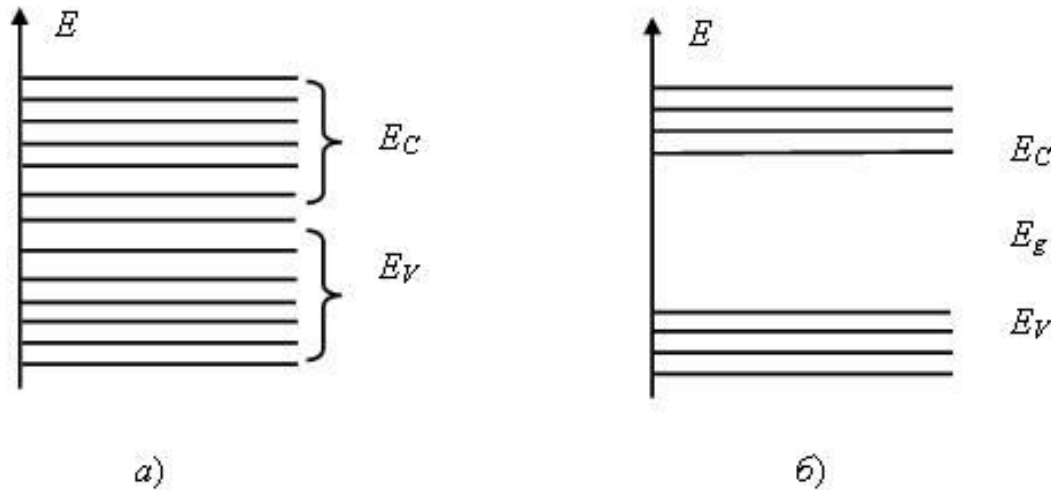
$$\bar{j}_{nE} = q\mu_n nE = \sigma_n E;$$

$$\bar{j}_{pE} = q\mu_p pE = \sigma_p E;$$

$$\bar{j}_{nD} = -qD_n \frac{dn}{dx};$$

$$\bar{j}_{pD} = -qD_p \frac{dp}{dx};$$

## Метали і діелектрики



Зонна енергетична структура **Металу** (а) і **Напівпровідника**(б)

У металах провідність  $\sigma$  пов'язує густину струму  $j$  [А/м<sup>2</sup>] з напруженістю електричного поля  $E$  [В/м] у вигляді

$$j = \sigma E.$$

*закон Ома в диференціальній формі*

При кімнатній температурі більшість **металів** має електропровідність  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  [Ом<sup>-1</sup> м<sup>-1</sup>].

Провідність **діелектриків** (ізоляторів) становить величину порядку  $10^{-16}$  [Ом<sup>-1</sup> м<sup>-1</sup>].



## Електронні властивості поверхні. Поверхневі електронні стани

**Поверхневі стани** (поверхневі електронні стани, ПЕС) - електронні стани, просторово локалізовані поблизу поверхні твердого тіла.

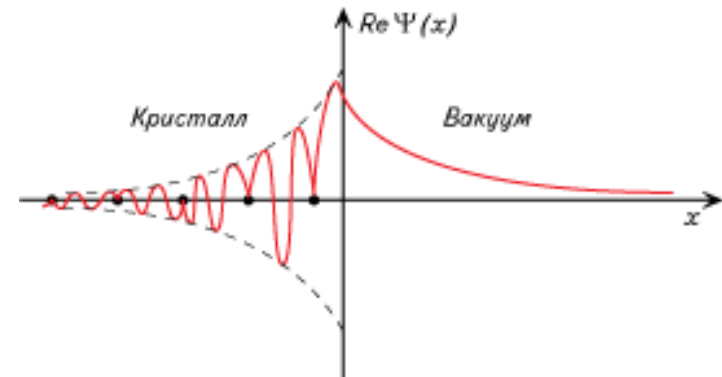
Під ПЕС розуміють стани, що локалізовані на межі розділу ТТ з середовищем (діелектрик, метал, електроліт, газ, вакуум).

Властивості визначаються хвильовими функціями електронів, що експоненційно згасають при видаленні від поверхні.

### **Власні і невласні поверхневі стани**

**Власні** поверхневі стани виникають через обрив кристалічної ґратки на межі кристала з середовищем (на поверхні).

**Невласні** поверхневі стани локалізуються на домішках або дефектах, що знаходяться безпосередньо на поверхні або в шарах на поверхні.



*Уявлення про ПЕС виникли в результаті розвитку зонної моделі для обмежених кристалів.*

Після створення теорії енергетичних зон для нескінченної ґратки Тамм показав можливість існування поверхневих станів при порушенні періодичності потенціалу на поверхні.

Для опису ПЕС створений **ряд теоретичних моделей**, більшість з яких констатують лише можливість **існування ПЕС**.



## Електронні властивості поверхні. Поверхневі електронні стани

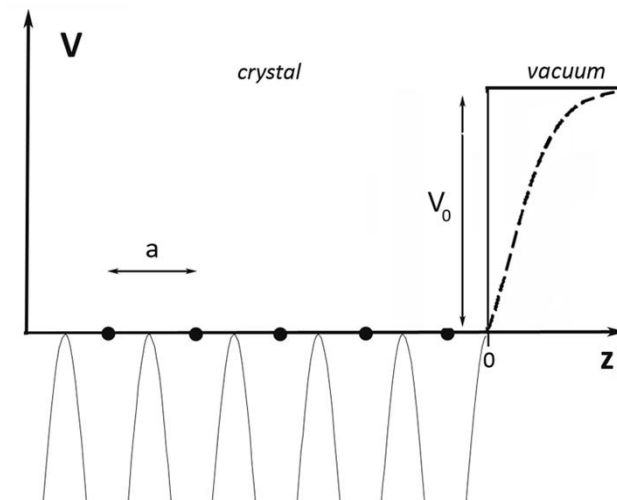
### Типи ПЕС

**Тамівські** ПЕС зумовлені обривом періодичної ґратки кристала.

У 1932 році Тамм, розглядаючи одновимірну модель напівнескінченного кристалу як послідовність дельтоподібних потенціальних бар'єрів, довів можливість існування станів, хвильові функції яких локалізовані на поверхні кристала.

У тривимірному випадку **кожному атому** поверхні повинен відповідати **один стан**.

Концентрація тамівських ПЕС на ідеальній поверхні дорівнює поверхневій концентрації атомів в кристалі, тобто за величиною має порядок  $10^{15} \text{см}^{-2}$ .



## Поверхневі електронні стани

Функція, що має період кристалічної ґратки  
 Хвильовий вектор електрона  
 Кордината

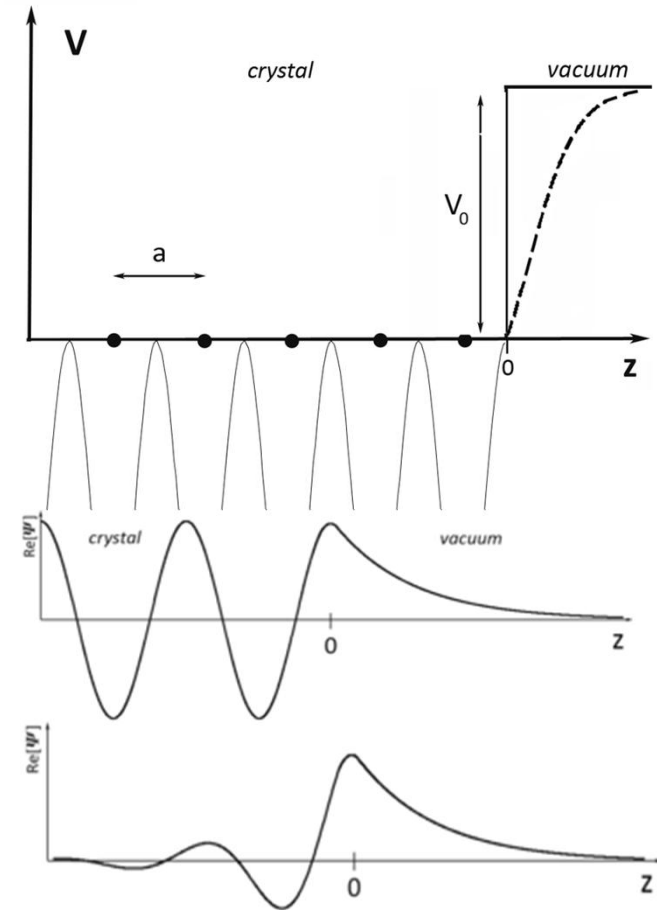
$$\psi(z) = V(z) \exp[kz]$$

Хвильова функція електрона в кристалі

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right] \Psi(z) = E \Psi(z),$$

$$V(z) = \begin{cases} V(z + la), & \text{for } z < 0 \\ V_0, & \text{for } z > 0 \end{cases},$$

$$\Psi(z) = \begin{cases} Bu_{-k} e^{-ikz} + Cu_k e^{ikz}, & \text{for } z < 0 \\ A \exp \left[ -\sqrt{2m(V_0 - E)} \frac{z}{\hbar} \right], & \text{for } z > 0 \end{cases},$$



а – Одновимірний потенціал напівнескінченної ґратки.  
 Та два типи хвильових функцій напівнескінченної ґратки :  
 б - об'ємні стани, в - поверхневі стани

## Електронні властивості поверхні. Поверхневі електронні стани

### Типи ПЕС

#### Стани Шоклі

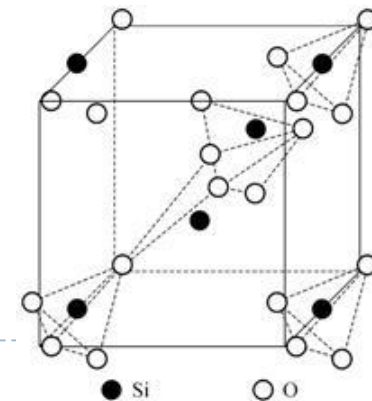
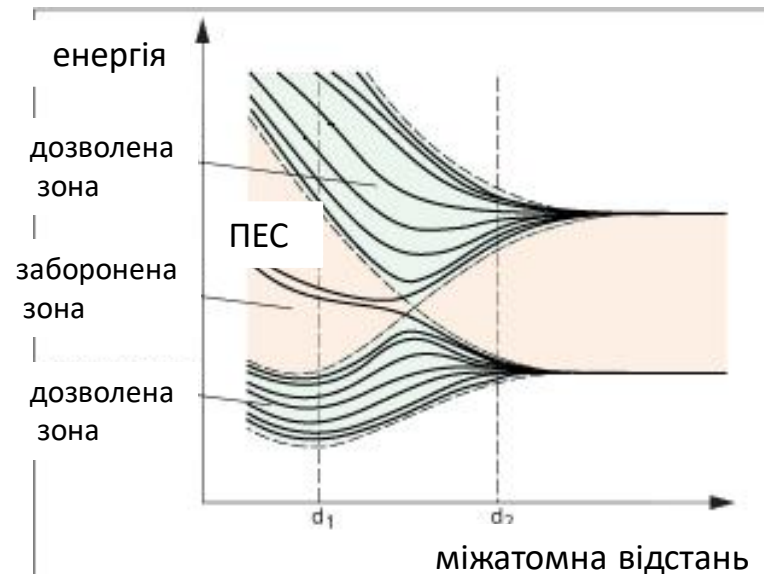
Вивчається характер зміни хвильових функцій і енергетичних рівнів електрона при поступовому зближенні атомів. Потенціал електрона в межах ланцюжка строго періодичний аж до крайньої ґратки включно.

У цьому випадку виникають ПЕС, але на відміну від тамівських вони виникають тільки при певних значеннях сталих ґратки і є наслідком перетину дозволених енергетичних зон в умовах симетричного обмеження кристалічної ґратки.

**Стани Шоклі** - ненасичені хімічні зв'язки атомів, що знаходяться на поверхні.

*Концентрація* рівна концентрації поверхневих атомів, проте така конфігурація поверхні не є енергетично вигідною, тому вільні валентні зв'язки навіть за відсутності адсорбованих домішок можуть насичуватися формуючи *димери*.

Наслідок - утворення надструктур і зміна *симетрії* в поверхневому шарі, концентрація ПЕС нижча за теоретичну.





## Електронні властивості поверхні. Поверхневі електронні стани

### Поверхневі стани, обумовлені дефектами

**кристалічної ґратки на поверхні** виникають за рахунок дефектів поверхні (вакансії, міжвузля, дислокації), і мають аналогічну природу з локальними рівнями, пов'язаними з тими ж дефектами в об'ємі кристала.

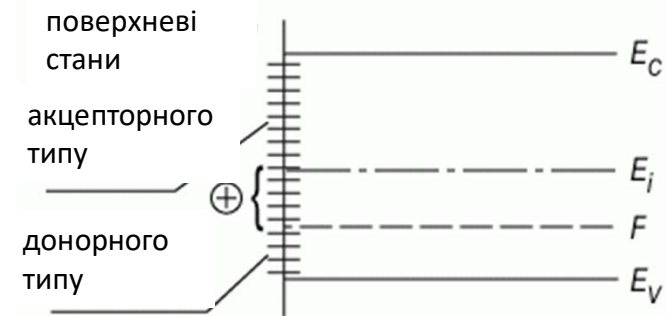
При адсорбції на поверхні кристала сторонніх атомів або молекул можуть виникати «невласні» ПЕС (Ф. Ф. Волькенштейн, електронна теорія каталізу на напівпровідниках).

**Адсорбційний центр** - на ньому відбувається хемосорбція з утворенням ПЕС.

**Приклад** : геометричні неоднорідності і мікродефекти на поверхні, вільні електрони і дірки.

Можливе існування різних типів зв'язку одного і того ж атома з одним і тим же адсорбентом, що може призводити до появи різних типів ПЕС.

### Типи ПЕС



## Область просторового заряду (ОПЗ) у рівноважних умовах

### Екранування зовнішнього поля носіями заряду в ТТ

**Завдання** : опис зміни енергетичного спектру вільних носіїв заряду в приповерхневій області напівпровідника під дією зовнішнього електричного поля.

**Модель**: на поверхні напівпровідника енергетичний спектр при відсутності зовнішнього поля такий же, як і в об'ємі-поверхня напівпровідника є ідеальною, поверхневі стани відсутні.

При концентрації легуючої донорної домішки  $N_D = 10^{15} \text{ см}^{-3}$  і умови її повної іонізації середня відстань між донорами  $a = N_D^{-1/3} = 100 \text{ нм}$ .

Нехай електричне поле  $E$  в напівпровіднику створюється нескінченною металевою площиною із зарядом  $\sigma$  на одиниці площі, яка знаходиться на деякій відстані від поверхні напівпровідника.

$$E = \frac{\sigma}{2\epsilon\epsilon_0} = \frac{qN_M}{2\epsilon\epsilon_0},$$

де  $N_M$  - густина зарядів на металевій площині одиничної площі,  $\epsilon$  - відносна діелектрична проникність між НП і площиною.

Якщо  $\epsilon \approx 10$  і  $E = 10^4 \text{ В/см}$ , отримуємо  $N_M = 10^{11} \text{ см}^{-2}$ .

**Висновок** : в екрануванні електричного поля в напівпровіднику або іншому твердому тілі повинні взяти участь близько  $10^{11}$  вільних або фіксованих зарядів на одиницю площі.

## Область просторового заряду (ОПЗ) у рівноважних умовах

### Екранування зовнішнього поля носіями заряду в ТТ

$$d = \frac{N_M(\text{см}^{-2})}{N(\text{см}^{-3})}$$

товщина шару твердого тіла з концентрацією  $N$  носіїв заряду (зв'язаних і вільних), необхідна для екранування поля, що створюється пластиною з густиною зарядів  $N_M$

#### **Метал**

концентрація вільних електронів  $n \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ,

$$d = \frac{10^{11}(\text{см}^{-2})}{10^{22}(\text{см}^{-3})} = 10^{-11} \text{ см} = 0,0001 \text{ нм}$$

електричне поле у глибину металів не проникає.

#### **Діелектрик**

Концентрація вільних електронів  $n \approx 10^5 \text{ см}^{-3}$ ,

$$d = \frac{10^{11}(\text{см}^{-2})}{10^5(\text{см}^{-3})} = 10^6 \text{ см} = 10 \text{ км}$$

електричне поле діелектриком не екранується

#### **Напівпровідник**

Концентрація вільних електронів  $n \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,

$$d = \frac{10^{11}(\text{см}^{-2})}{10^{16}(\text{см}^{-3})} = 10^{-5} \text{ см} = 0,1 \text{ мкм}$$

для напівпровідника можливе проникнення електричного поля на відстані співмірні з розмірами елементів інтегральних схем 100-1000 нм

## Область просторового заряду (ОПЗ) у рівноважних умовах

### Ефект поля

**Ефект поля** - зміна концентрації вільних носіїв в приповерхневій області напівпровідника під дією зовнішнього електричного поля.

Оскільки заряд вільних носіїв або іонізованих донорів (акцепторів) просторово розподілений в приповерхневій області напівпровідника і ця область не є електронейтральною, то вона отримала назву **область просторового заряду (ОПЗ)**.

**Джерела зовнішнього електричного поля :**

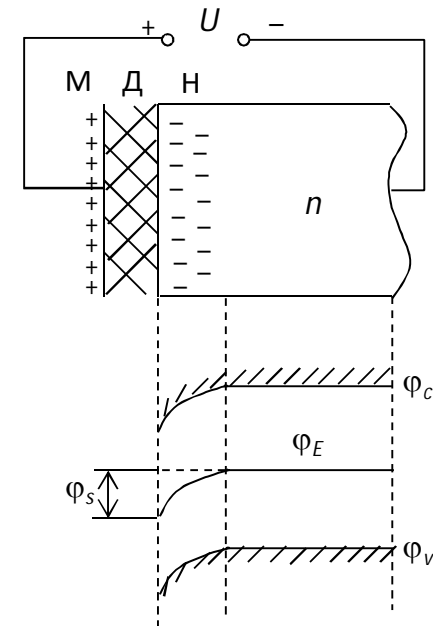
заряди на металевих пластинах поблизу поверхні напівпровідника, заряди на межах розділу і в об'ємі діелектричного покриття, заряди на сусідніх елементах інтегральної схеми

Наявність електричного поля  $E(z)$  в ОПЗ змінює величину потенціальної енергії електрона в цій області. Якщо електричне поле напрямлене **від поверхні у глибину** напівпровідника, то електрони будуть мати **мінімальну** енергію в цьому полі поблизу поверхні, де для них енергетичне положення відповідає наявності потенціальних ям.

$$U(\infty) - U(z) = q\phi(\infty) - q\phi(z) = q[\phi(\infty) - \phi(z)]$$

Зміна потенціальної енергії електрона при його переході з об'єму НП в точку приповерхневого шару на глибині  $z$  від поверхні

$$E(z) = -\frac{\partial\phi(z)}{\partial z} \qquad \phi(\infty) - \phi(z) = -\int_{\infty}^z E(z)dz$$



$$U(\infty) - U(z) = -q \int_{\infty}^z E(z)dz$$

$$U(z) - U(\infty) = q \int_{\infty}^z E(z)dz$$

## Область просторового заряду (ОПЗ) у рівноважних умовах

**Електростатичний потенціал** - різниця потенціалів між квазінейтральним об'ємом НП і довільною точкою ОПЗ  
Значення електростатичного потенціалу на поверхні напівпровідника називається **поверхневим потенціалом**  $\psi_s$

Знак поверхневого потенціалу  $\psi_s$  відповідає знаку заряду на металевому електроді, що викликає вигин енергетичних зон.

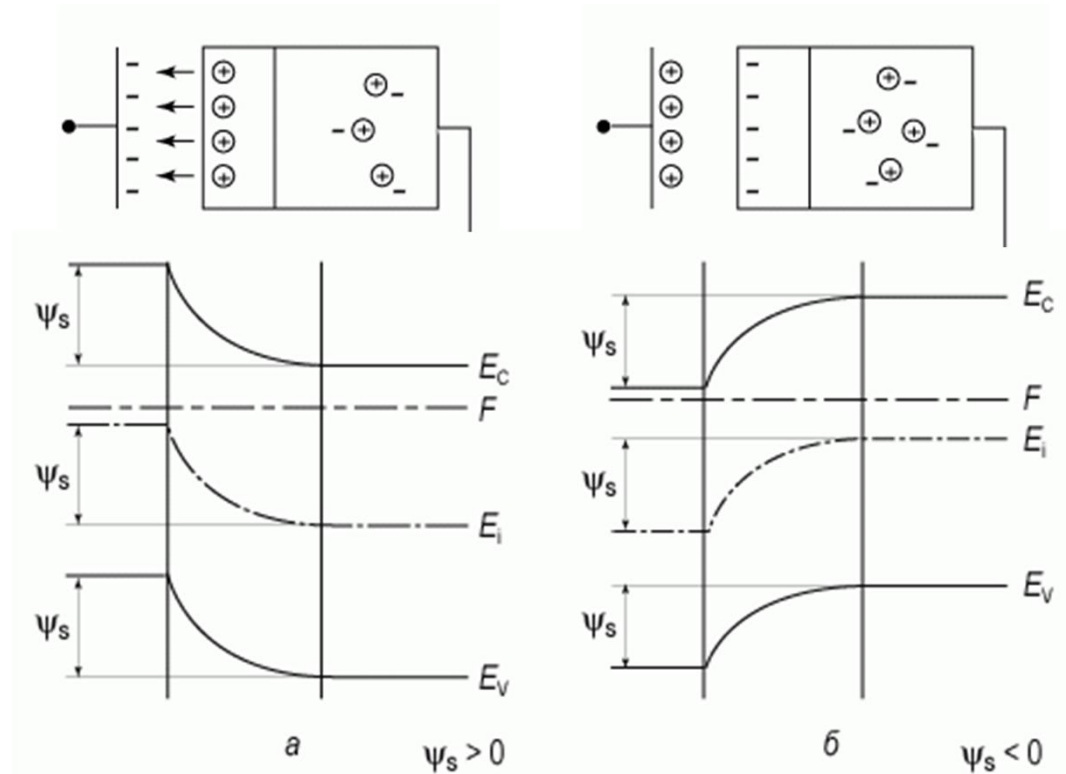
$\psi_s > 0$  - зони загнуті вниз,  
 $\psi_s < 0$  - зони загнуті вгору

Енергетичні зони на поверхні напівпровідника n-типу:

а) збіднення; б) збагачення

## Електростатичний потенціал

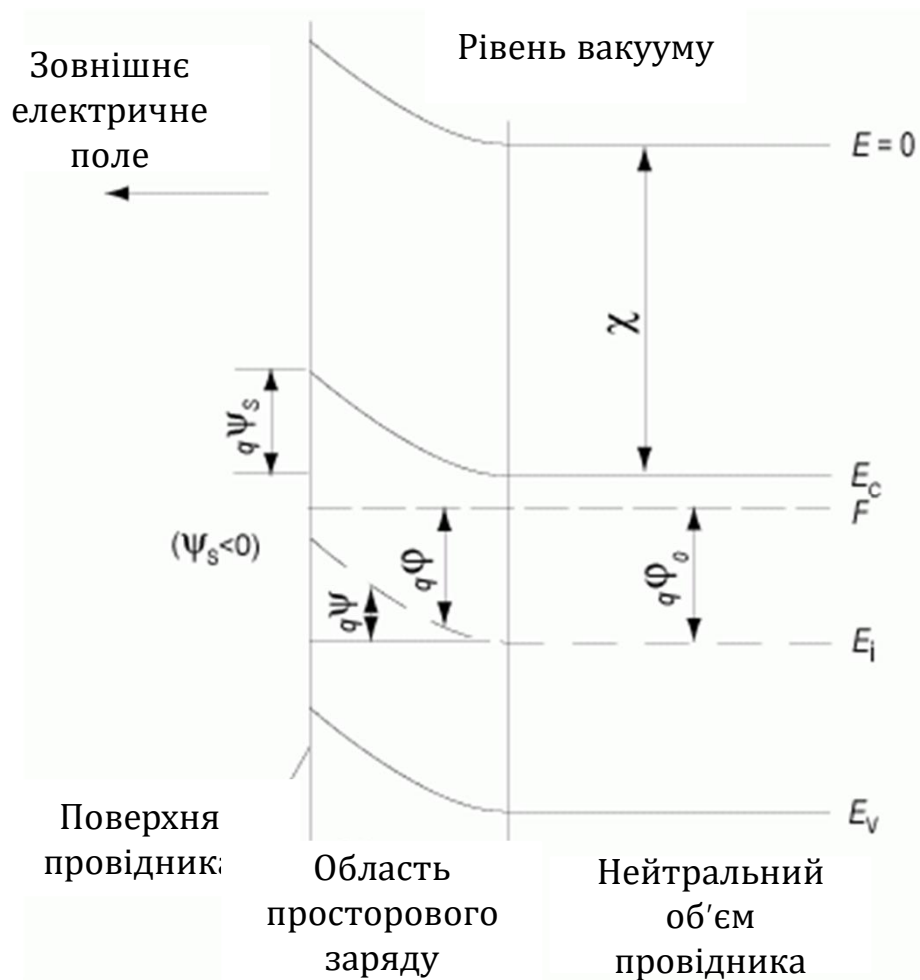
$$\psi(z) = \frac{U(z) - U(\infty)}{q} = \int_{\infty}^z E(z) dz$$



## Область просторового заряду (ОПЗ) у рівноважних умовах

### Енергетична діаграма ОПЗ

$$\phi(z) = \phi_0 + \psi(z)$$



## Область просторового заряду (ОПЗ) у рівноважних умовах

### Концентрація електронів і дірок в області просторового заряду

#### Завдання:

Розрахунок зміни концентрації електронів і дірок в ОПЗ.

**Модель:** напівпровідник n-типу.

В умовах термодинамічної рівноваги концентрація основних  $n_{n0}$  і неосновних  $p_{n0}$  носіїв розраховується як

$$n_0 = N_c \exp\left[\frac{-(E_c - F)}{kT}\right] = N_c \exp\left[\frac{-(E_c - F + q\phi_0 - q\phi_0)}{kT}\right] = N_c \exp\left[\frac{-(E_c - F + q\phi_0)}{kT}\right] \exp\left[\frac{q\phi_0}{kT}\right] = n_i \exp\left[\frac{q\phi_0}{kT}\right]$$

$$n \cdot p = (n_i)^2 = N_c \cdot N_v \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right).$$

$$E_c - F + q\phi_0 = \frac{E_g}{2}$$

$$n_i = N_c \exp\left[\frac{-(E_c - F + q\phi_0)}{kT}\right]$$

$$\beta = \frac{q}{kT}$$

$$n_0 = n_i \exp[\beta\phi_0]$$

$$p_0 = n_i \exp[-\beta\phi_0]$$



## Область просторового заряду (ОПЗ) у рівноважних умовах

### Концентрація електронів і дірок в області просторового заряду

$$n_0 = n_i e^{\beta\phi_0},$$
$$p_0 = p_i e^{-\beta\phi_0}$$

Концентрація носіїв в об'ємі

$$\phi(z) = \phi_0 + \psi(z)$$



$$n = n_i e^{\beta\phi} = n_i e^{\beta(\psi+\phi_0)} = n_0 e^{\beta\psi},$$

$$p = n_i e^{-\beta\phi} = n_i e^{-\beta(\psi+\phi_0)} = p_0 e^{-\beta\psi}$$

Концентрація носіїв в ОПЗ



$$n_s = n_0 e^{\beta\psi_s},$$

$$p_s = p_0 e^{-\beta\psi_s}$$

Концентрація носіїв на поверхні





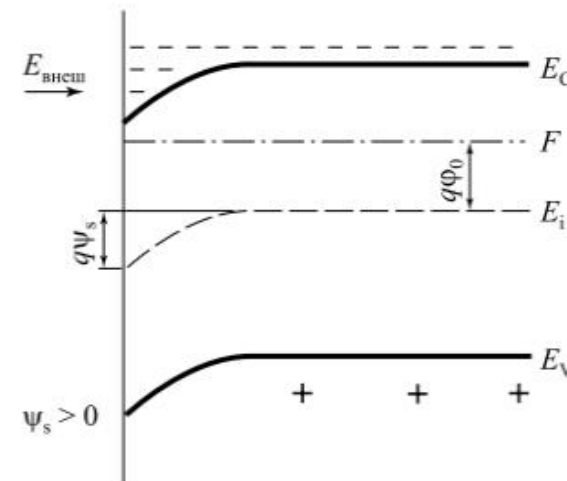
## Область просторового заряду (ОПЗ) у рівноважних умовах

### Типи ОПЗ

В залежності від напрямку та величини зовнішнього електричного поля та типу НП розрізняють 4 різних типів ОПЗ: *збагачення, збіднення, слабка інверсія, сильна інверсія*.

**Збагачення** - стан поверхні напівпровідника, коли поверхнева концентрація основних носіїв більше, ніж концентрація основних носіїв в нейтральному об'ємі

<i>n</i> -тип	$n_s > n_0$	зони изогнуты вниз	$\psi_s > 0$
<i>p</i> -тип	$p_s > p_0$	зони изогнуты вверх	$\psi_s < 0$



## Область просторового заряду (ОПЗ) у рівноважних умовах

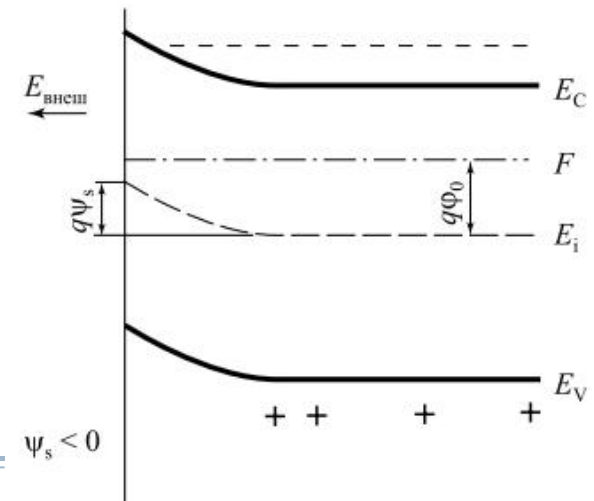
### Типи ОПЗ

**Збіднення** - стан поверхні напівпровідника, коли поверхнева концентрація неосновних носіїв менша, ніж концентрація основних носіїв в квазінейтральному об'ємі, але більша, ніж поверхнева концентрація неосновних носіїв

Перехід від стану збагачення до стану збіднення відбувається при значенні поверхневого потенціалу  $\psi_s = 0$  - потенціал «плоских» зон.

В цей момент концентрації основних і неосновних носіїв на поверхні і в об'ємі стають рівними між собою.

<i>n</i> -тип	$p_s < n_s < n_0$	зони изогнуты вверх	$\psi_s < 0$	$0 <  \psi_s  < \phi_0$
<i>p</i> -тип	$n_s < p_s < p_0$	зони изогнуты вниз	$\psi_s > 0$	$0 < \psi_s < \phi_0$



## Область просторового заряду (ОПЗ) у рівноважних умовах

### Типи ОПЗ

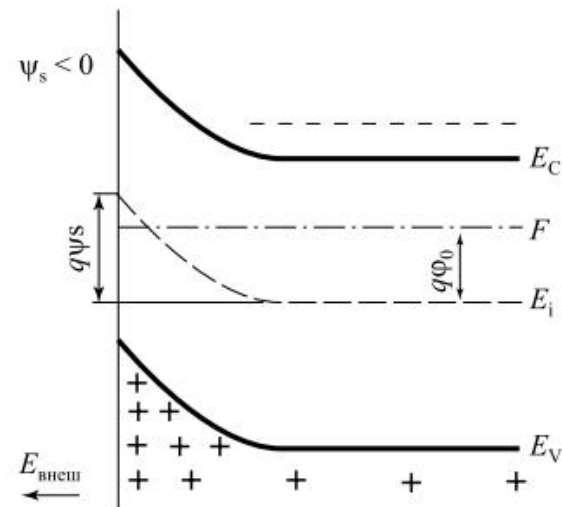
**Слабка інверсія** - стан поверхні напівпровідника, коли поверхнева концентрація неосновних носіїв більша, ніж поверхнева концентрація основних, але менше, ніж концентрація основних носіїв в квазінейтральному об'ємі

<i>n</i> -тип	$n_s < p_s < n_0$	зони изогнуты вверх	$\psi_s < 0$	$\phi_0 <  \psi_s  < 2\phi_0$
<i>p</i> -тип	$p_s < n_s < p_0$	зоны изогнуты вниз	$\psi_s > 0$	$\phi_0 < \psi_s < 2\phi_0$

Перехід від області збідніння до області слабкої інверсії відбувається при значеннях поверхневого потенціалу що відповідає стану поверхні з власною провідністю

$$n_s = p_s = n_i.$$

$$\psi_s = \phi_0$$



## Область просторового заряду (ОПЗ) у рівноважних умовах

### Типи ОПЗ

**Сильна інверсія** - стан поверхні напівпровідника, коли поверхнева концентрація неосновних носіїв більша, ніж концентрація основних носіїв в квазінейтральності об'ємі

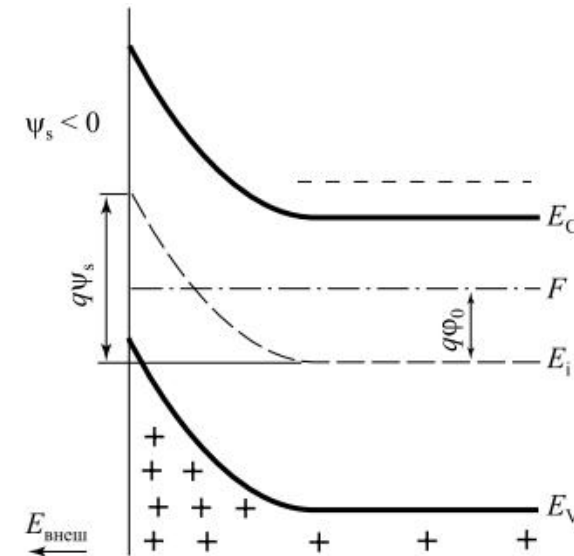
<i>n</i> -тип	$p_s > n_0$	зони изогнуты вверх	$\psi_s < 0$	$ \psi_s  > 2\phi_0$
<i>p</i> -тип	$n_s > p_0$	зони изогнуты вниз	$\psi_s > 0$	$\psi_s > 2\phi_0$

Перехід від області слабкої інверсії до області сильної інверсії відбувається при значенні поверхневого потенціалу - **«пороговий» потенціал**.

При цьому концентрація неосновних носіїв на поверхні дорівнює концентрації основних носіїв в об'ємі.

Область ОПЗ, в якій сумарна концентрація вільних носіїв (електронів і дірок) менша, ніж концентрація іонізованої домішки - **область збіднення**.

Область ОПЗ, де концентрація вільних неосновних носіїв більша ніж основних - **інверсійний канал**.



## Дебаївська довжина екранування

Кількісною характеристикою ефекту поля, що характеризує глибину проникнення в напівпровідник, є **дебаївська довжина екранування**.

Розглянемо випадок, коли напівпровідник внесений у зовнішнє слабке поле.

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = -\frac{\rho(z)}{\epsilon_s \epsilon_0},$$

Збурення потенціальної енергії мале в порівнянні з тепловою енергією .

$$\psi_s < \frac{kT}{q}$$

**Критерій слабого поля**

$$\rho(z) = q[N_D^+ - n(z)]$$



$$\rho(z) = q[n_0 - n_0(1 + \beta\psi)]$$



$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{q^2 n_0}{kT \epsilon_s \epsilon_0} \psi \Rightarrow L_D = \sqrt{\frac{kT \epsilon_s \epsilon_0}{q^2 n_0}} = \sqrt{\frac{\epsilon_s \epsilon_0}{q N_D} \frac{kT}{q}} \Rightarrow \frac{d^2\psi}{dz^2} - \frac{\psi}{L_D^2} = 0.$$

$$\psi(z) = C_2 e^{-\frac{z}{L_D}} + C_1 e^{\frac{z}{L_D}}$$

*при малих збуреннях електростатичний потенціал і електричне поле спадають з ростом глибини за експоненціальним законом*

За фізичним змістом **дебаївська довжина екранування** - середня відстань, на яку проникає електричне поле в напівпровідник при малих збуреннях.

при  $z \rightarrow \infty$ ,  $\psi(z) \rightarrow 0$  отримуємо  $C_1 = 0$ ,

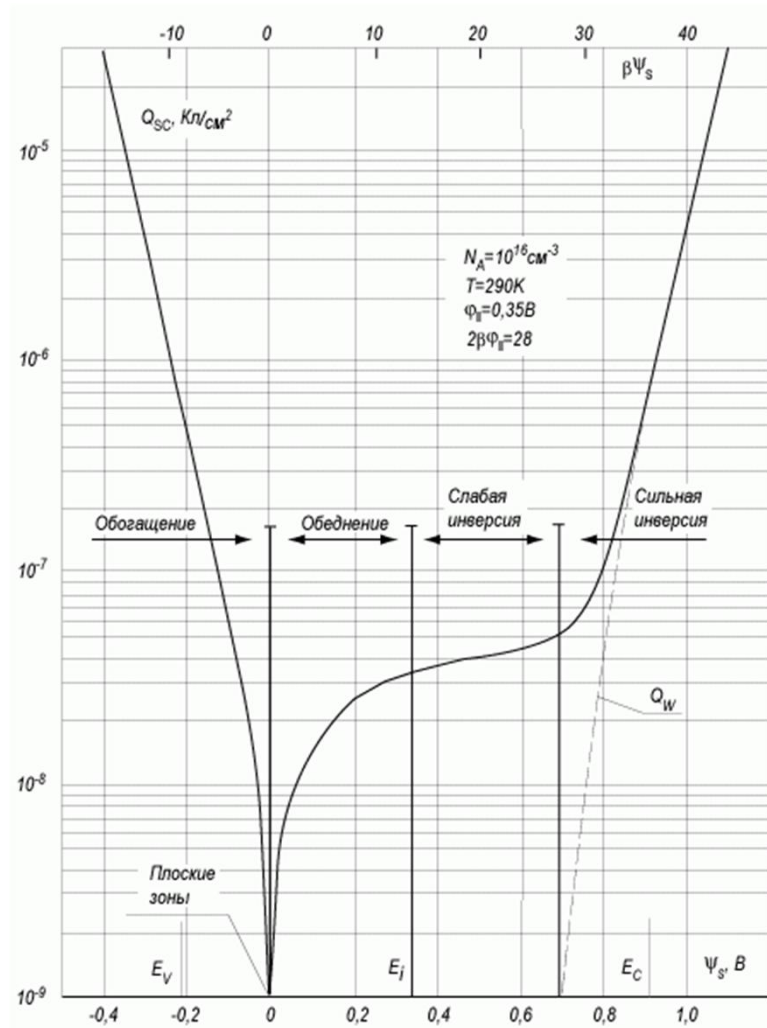
при  $z = 0$ ,  $\psi(z) = \psi_s$  отримуємо  $C_2 = \psi_s$ .



$$\psi(z) = \psi_s e^{-\frac{z}{L_D}}; E(z) = E_s e^{-\frac{z}{L_D}}$$



## Заряд в області просторового заряду



### Рівняння Пуасона для ОПЗ:

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0\epsilon_s}$$

$$\rho(z) = q(N_D^+ - N_A^- + p - n)$$

$$N_D^+ - N_A^- = n_0 - p_0$$

$$n = n_0 e^{\beta\psi}, \quad p = p_0 e^{-\beta\psi},$$

$$n_0 = n_i e^{-\beta\phi_0}, \quad p_0 = p_i e^{\beta\phi_0}$$

$$\rho(x) = -qp_0 [e^{-2\beta\phi_0} (e^{\beta\psi} - 1) - e^{-\beta\psi} + 1]$$

Залежність заряду в ОПЗ від поверхневого потенціалу  $\psi_s$ , розрахована для кремнію р-типу

## Магнітні напівпровідники

---

Ширина забороненої зони в антиферромагнітних і феримагнітних напівпровідниках така сама, як у звичайних напівпровідниках (менше 3 eV).

*В основному стані магнітних напівпровідників зовнішні оболонки аніонів заповнені, зовнішні оболонки катіонів порожні, а внутрішні d- або f-оболонки катіонів заповнені лише частково. Однак їх електрони не беруть участі в перенесенні заряду, оскільки через сильний зв'язок між ними кожний d- або f-електрон локалізований на своєму іоні.*

*Зона провідності виникає в результаті гібридизації частково заповнених і порожніх станів оболонок катіонів, валентна– d- або f-оболонок катіонів та зовнішніх оболонок аніонів.*

За звичайним уявленням про електронні енергетичні зони у твердому тілі не передбачено існування магнетизму.

Теорія ґрунтується на одноелектронному наближенні, у якому залишають поза увагою динамічні кореляції між частинками, але магнетизм спричиняється значними кулонівськими (обмінними) силами, тому

*нехтувати просторовими й спіновими зв'язками між електронами не можна.*

У зонній теорії кожному стану з енергією електрона зі спіном  $+1/2$  відповідає еквівалентний стан зі спіном  $-1/2$ . У результаті цього для основного стану сумарний спін вважають дуже малим, у той час як у магнітних напівпровідниках – великим.

---



## Магнітні напівпровідники

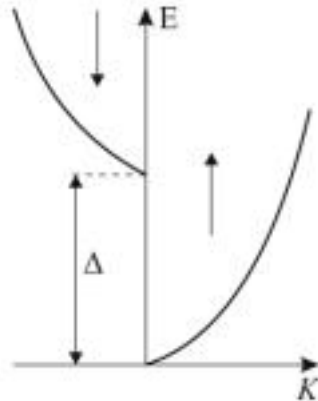
У магнітному напівпровіднику є **два типи заборонених зон**:

1. **звичайна заборонена зона**, що розділяє валентну зону й зону провідності, зумовлена періодичним потенціалом ґратки;
2. **заборонена зона з енергією** іонізації d- або f-оболонки.

Щоб електрон незаповненої d- або f-оболонки («магнітний електрон») міг брати участь у процесах перенесення заряду, він має залишити свій атом, для чого йому необхідно надати деяку енергію  $E_B$ . Через делокалізацію електрона його енергія знижується на значення  $E_d$ .

Якщо  $E_B > E_d$ , то виникає заборонена зона  $\Delta E = E_B - E_d$  (рис.). Для d-електронів енергія  $E_B$  може бути достатньо малою, тому друга заборонена зона фактично зникає.

У цьому разі d-електрони беруть участь у провідності й у твердому тілі виникають металічні властивості. З цієї причини всі d-метали (Fe, Ni, Co) феромагнетики.



Спінове розщеплення  $\Delta$  зони провідності у феромагнітному напівпровіднику

У **феромагнітних** напівпровідниках (шпінелях) обмінна взаємодія між s- і d-електронами приводить до **розщеплення зони** провідності на дві підзони, що відповідають станам електронів зі спінами  $+1/2$  і  $-1/2$ , **тобто з напрямком спінів електронів за і проти намагніченості**. Оскільки у відомих феромагнітних напівпровідниках значення розщеплення  $\Delta \gg k_B T$ , то за порівняно низьких температур (коли  $T \ll T_K$ ) енергетичні стани зайняті лише поблизу дна нижньої зони (зі спіном  $+1/2$ ), тобто електрони цілком поляризовані за спінами.





## Магнітні напівпровідники

---

Обмінна взаємодія приводить не тільки до зміщення станів електронів, але й до розсіювання електронів на спінових хвилях.

Оскільки енергія магنونів  $\hbar\omega \ll \Delta$ , то у феромагнітних напівпровідниках процеси розсіювання, що супроводжуються перевертанням спіну електрона й переходом його у верхню підзону, заборонені законом збереження енергії.

*З огляду на це у феромагнітних напівпровідниках визначальну роль в електрон-магنونному розсіюванні відіграють процеси за участю двох магنونів.*

---

**Спінові взаємодії приводять до виникнення в магнітних напівпровідниках декількох механізмів перенесення носіїв заряду, які характеризуються різними значеннями рухливості й температурної залежності:**

1. по-перше, можливий майже **вільний рух носіїв** подібно до руху електронів у немагнітних напівпровідниках;
  2. по-друге, **дифузійний механізм руху**, за якого носій заряду і пов'язана з ним ділянка поляризації можуть рухатися ґраткою кристала або вільно, або з дуже великою довжиною вільного пробігу полярон);
  3. по-третє, **рух типу перескоків**, аналогічний руху електронів у домішковій зоні напівпровідників (носії заряду рухаються від одного донора до наступного в частково компенсованому кристалі, але з урахуванням статистичного фактора, зумовленого ймовірністю перебування носія заряду поблизу відповідного іонізованого донора).
- 



## Магнітні напівпровідники. Оптичні властивості

---

*Антиферомагнітних напівпровідників більше, ніж феромагнітних, причому їх властивості різняться.*

Зокрема, в **феромагнітних** напівпровідниках відбувається **«червоне зміщення»** краю поглинання  $\Delta E_g$  зі зниженням температури (спостерігається ще до появи спонтанної намагніченості), оскільки феромагнітне впорядкування сприяє підвищенню провідності (можна вважати, що провідність і феромагнетизм взаємно підсилюють один одного), у результаті чого у феромагнітних напівпровідниках зміщення краю поглинання в «червоний бік» досягає декількох десятків електрон-вольтів під час охолодження кристала й переходу через точку Кюрі.

В **антиферомагнітних** напівпровідниках, навпаки, **край поглинання зміщується у бік великих енергій** («**синє зміщення**»), але це зміщення незначне, оскільки антиферомагнітне впорядкування прагне локалізувати електрони провідності ще більшою мірою, ніж неупорядкованість у парамагнітній фазі (вище від точки Нееля).

Наприклад, в антиферомагнітному напівпровіднику  $\text{EuTe}$  (ширина забороненої зони  $\Delta E_g = 2,0 \text{ eV}$ ) зі зміною температури відбувається незначне «синє зміщення» – лише близько  $0,03 \text{ eV}$ , причому прикладене ззовні магнітне поле зменшує його.



## Магнітні напівпровідники. Електрофізичні властивості

---

Температурний хід електропровідності у магнітних напівпровідниках певних типів провідності різний : у феромагнітних напівпровідниках *p*-типу на температурній залежності провідності в околі точки Кюрі  $T_K$  наявний мінімум, то в антиферомагнітних напівпровідниках у точці фазового переходу Нееля  $T_N$  немає такого мінімуму.

*У широкозонних антиферомагнітних напівпровідниках носії заряду можна вважати звичайними зонними електронами, а у вузькозонних за рахунок електрон-магнетонної взаємодії виникає квазіпружна сила, що прагне повернути електрон до того атома, який він залишив, у результаті чого електрон виконує осциляції навколо «центрального» атома.*

Можливий поступальний рух електрона в кристалі- квазіосциляторний стан носія заряду, відрізняється від поляронного стану діелектриків тим, що ступінь деформації періодичної структури осцилює разом з осциляціями електрона навколо положення рівноваги.

*Енергія утворення вільного електрона мінімальна в разі повного феромагнітного впорядкування і збільшується через його порушення (феромагнітне впорядкування сприяє підвищеній провідності).*

Експериментальним свідченням цього є те, що край власного поглинання феромагнітного напівпровідника з підвищенням температури до точки Кюрі зміщується у бік високих енергій на 0,2...0,5 еВ, тобто ширина забороненої зони феромагнітного напівпровідника збільшується в неупорядкованій (парамагнітній) фазі. Таким чином, електрони провідності прагнуть установити й підтримати феромагнітне впорядкування, але через малу концентрацію вільних електронів не можуть суттєво вплинути на стан кристала в цілому. Проте електрони можуть локалізуватися в деяких ділянках кристала, де вони створюють високий ступінь феромагнітного порядку, і їх енергія за рахунок цього значно знижується.

---



## Магнітні напівпровідники. Ферони

---

Феромагнітний кластер, створений електрон-магнетонною взаємодією, містить тисячі магнітних атомів.

**Комплекс «електрон і навколишня мікроділянка магнітної фази» називають фероном.**

За порівняно низьких концентрацій вільних носіїв заряду в антиферомагнітних напівпровідниках феромагнітні ділянки мають розміри 10...100 Å. Феронні стани виникають переважно у легуваних магнітних напівпровідниках.

*Антиферомагнітний кристал поділяється на окремі ділянки, що мають як феромагнітне, так і антиферомагнітне впорядкування, причому в перших ділянках спостерігається надлишок електронів провідності, а у других – їх нестача. Всередині антиферомагнітної (низькопровідної) матриці високопровідні ферони можуть формувати періодичну структуру.*

Провідність антиферомагнітного напівпровідника з феронами в цілому низька, оскільки багато вільних електронів локалізовано у феромагнітних кластерах, але вона різко підвищується в зовнішньому магнітному полі, яке сприяє феромагнітному впорядкуванню у кристалі й тим самим делокалізує електрони, які без прикладання магнітного поля були замкнені у феромагнітних кластерах.

Підвищення магнітного поля, що сприяє феромагнітному впорядкуванню в цих кристалах, приводить до зростання провідності – іноді аж на 10 порядків.



## Лекція 12

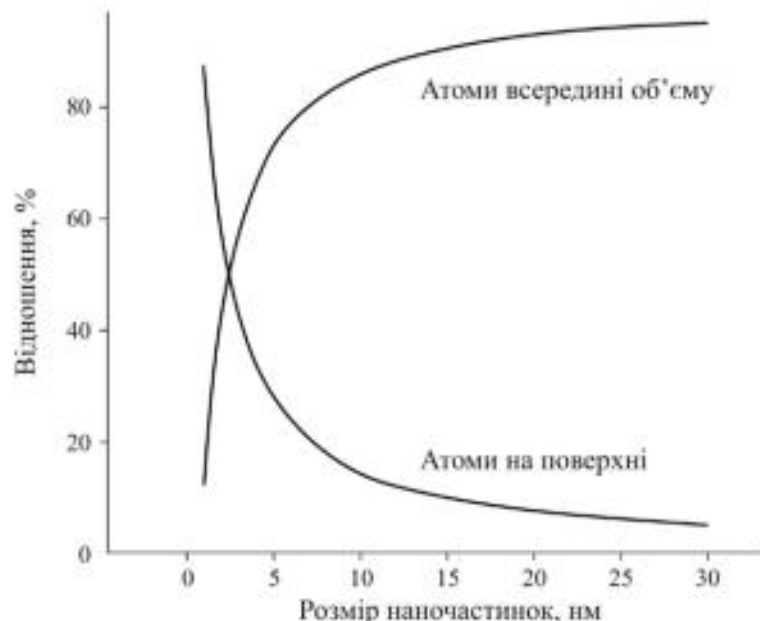
### *Магнітні наноматеріали*

---

1. Магнітні наноматеріали
2. Магнетизм наноматеріалів
3. Магнітна рідина
4. Магнітний запис інформації
5. Суперпарамагнетизм
6. Гіпертермія
7. Спінова електроніка
8. Магнітоопір
9. Тунельний магнітоопір
10. Спіновий клапан
11. Спін-поляризаційний струм
12. Пам'ять на магнітоопорі
13. Спіновий польовий транзистор
14. Спін-вентильний транзистор



## Магнітні наноматеріали



Основна причина властивостей наноматеріалів - *високе значення коефіцієнта відношення об'ємів приповерхневої області до об'єму*

Зменшення розмір у кластера викликає збільшення впливу властивостей поверхні. Керуючи розмірами й формою кластерів властивості можна цілеспрямовано змінювати.

*Змінюється і структурний стан кластеру.* Дефекти кристалічної структури, типові для монокристалів і великих кристалітів полікристалів, зокрема *дислокації* (густина близько  $10^4 \text{ см}^{-2}$ ), *вакансії* та *дефекти упаковки* ( $10^6$ - $10^{10} \text{ см}^{-3}$ ) у наноматеріалі мігрують до поверхні, перетворюючи структуру зерна на малодефектну.

Для нанокристалічних матеріалів характерна *висока дифузійна рухливість атомів*.

«*Розмірні*» ефекти впливатимуть на *властивості кристалічних ґраток*, але й на спектр стану електронів у кластері (змінюється ширина забороненої зони напівпровідників).

Через порушення кореляції взаємодії спінових і орбітальних моментів електронів на поверхні кристалів змінюються магнітні властивості речовин, а особливо феро-, антиферо- і феримагнітних матеріалів.

*У магнітних матеріалах, сформованих із кластерів близького порядку, з'являються нові властивості.*



## Магнітні наноматеріали

Феромагнітна речовина володіє особливим магнітним порядком, який відсутній в звичайних речовинах.

Для кожної **точки феромагнетика** тіла існує **вектор намагніченості  $M$** , довжина якого постійна, і дорівнює **намагніченості насичення речовини**.

**Намагніченість насичення** - кількість елементарних магнітних моментів в одиниці об'єму феромагнетика, поведінка яких скорельована квантово-механічною обмінною взаємодією.

**Основна проблема** - аналіз можливих типів розподілу вектора  $M$  за об'ємом феромагнітного тіла в залежності від прикладеного магнітного поля та інших факторів.

Виявляється, що **вектор  $M$  не може змінюватися різко, стрибками, а може лише плавно розвертатися в намагніченому тілі від точки до точки, зберігаючи свою довжину**.

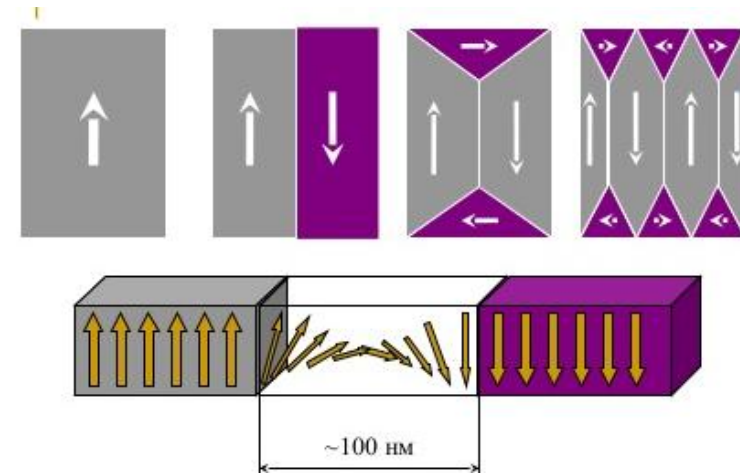
Таким чином- це тривимірне векторне поле.

Неоднорідний розподіл температури всередині і навколо нас є тримірне скалярне поле температури, яке описується функцією  $T(r, t)$ , що може залежати не тільки від положення точки в просторі  $r$ , а й від часу  $t$ . Для опису векторного поля потрібні три функції - проєкції цього вектора на осі декартової системи координат  $\{M_x(r, t), M_y(r, t), M_z(r, t)\}$ .

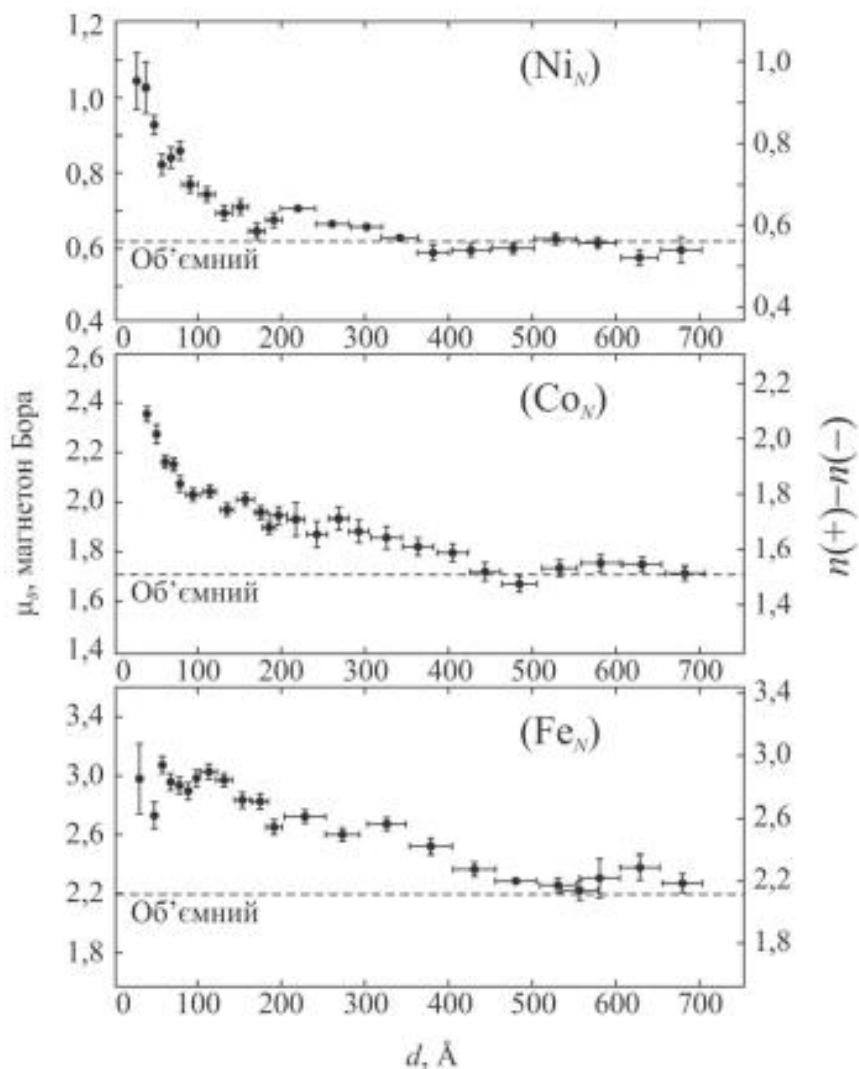
**Основна властивість вектора намагнічування** - сталість довжини

$$M_x^2(r, t) + M_y^2(r, t) + M_z^2(r, t) = M_{s2}.$$

Це співвідношення нелінійне, оскільки воно пов'язує квадрати величин.



## Магнітні наноматеріали



Приклад залежності ефективного магнітного моменту від розміру частинок для ферромагнетиків

Магнітний момент атомів об'ємного ферромагнетика внаслідок спин-орбітальної взаємодії та магнітної анізотропії менший від сумарного моменту некомпенсованих спінів атома (два для нікелю, три для кобальту й чотири для заліза).

В об'ємному ферромагнетикі ефективний магнітний момент атома набагато менший від суми магнетонів він досягає близько  $0,6 \mu_B$  для нікелю,  $1,8 \mu_B$  для кобальту,  $2,2 \mu_B$  для заліза ( $\mu_B$  – магнетон Бора, спіновий магнітний момент електрона).

Зміна зв'язків атомів наночастинок приводить до зростання середнього магнітного моменту атомів, який зі зменшенням розміру частинок і наближається до магнітного моменту одиничного атома.

Цей ефект істотно підвищує магнітну проникність відповідних магнітних наноконкомпозитів і зумовлює багато інших ефектів.



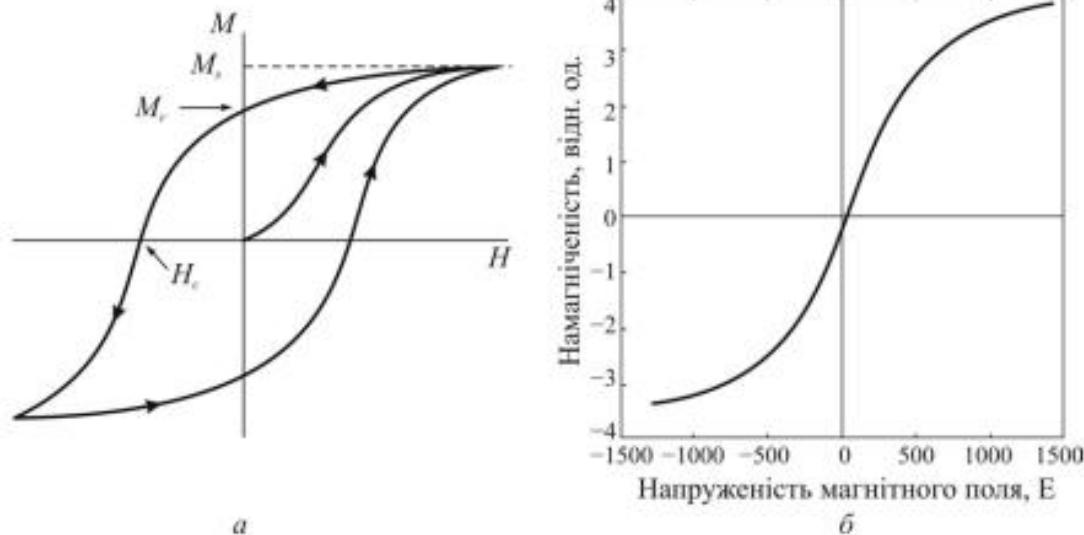
## Магнітні наноматеріали

Магнітні матеріали, що мають здатність до намагнічування без виникнення гістерезису, називають **суперпарамагнетиками**.

Суть цієї назви полягає в тому, що за температури, нижчої від точки Кюрі, й у широкому інтервалі температур вони залишаються **ніби в парамагнітній фазі**.

**У звичайному феромагнетикі або фериті** спонтанна намагніченість, що виникає нижче від точки Кюрі, **примусово утримує спіни в орієнтованому стані**, та для зміни їх напрямку потрібно переборювати коерцитивне поле ( $H_c$  на рис).

*За цих умов виникає велика енергія анізотропії, що у різних феромагнетиках змушує магнітні моменти вибрати ті або інші напрямки.*

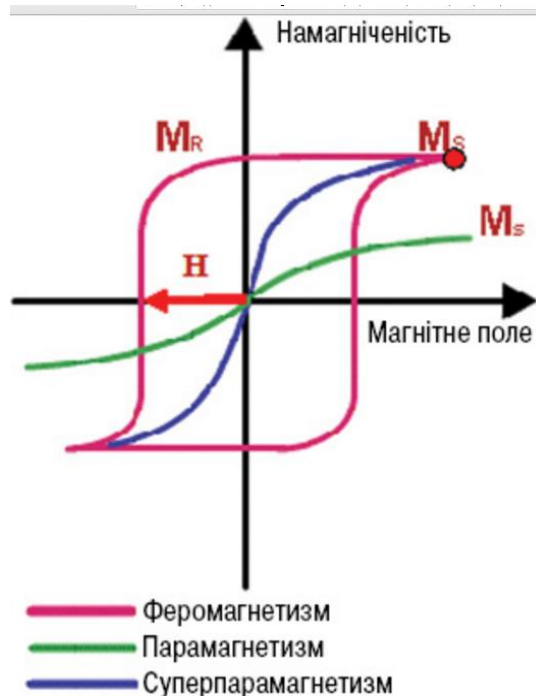


Залежність намагніченості від напруженості магнітного поля:

а – типовий магнітний гістерезис;

б – безгістерезисна крива намагнічування наноматеріалу Ni-Fe-Co

## Магнітні наноматеріали



- Феромагнетизм
- Парамагнетизм
- Суперпарамагнетизм

Суперпарамагнетизм:

1. Висока намагніченість насичення  $M_s$
2. Відсутня залишкова намагніченість  $M_R=0$

**Намагнічування феромагнетика** до насичення  $M_s$  (верхня права точка червоної петлі) призводить до зберігання намагніченості, навіть за умови зникнення зовнішнього магнітного поля.

**Парамагнетики** при розмагнічуванні втрачають намагніченість і не можуть бути постійними магнітами, а також не мають гистерезису.

**Суперпарамагнетики** можуть мати, як і феромагнетики, високу намагніченість насичення, але, як парамагнетики, не мають гистерезису, тобто розмагнічуються за відсутності зовнішнього магнітного поля.

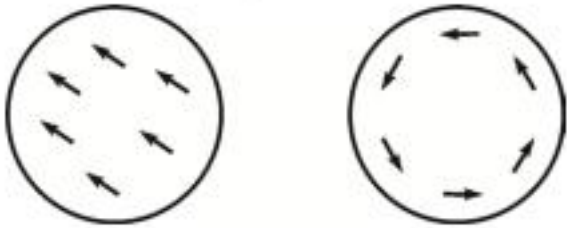
*При зменшенні лінійних розмірів частинок речовини їх магнітні властивості зазнають змін.*

**Двома ефектами впливу розміру наночастинок є :**

1. «ліміт» однодоменності;
2. «ліміт» суперпарамагнетизму.



## Магнетизм наноматеріалів



Можливі варіанти орієнтації магнітних моментів у наночастинці феромагнетика

**Наноструктурування** об'ємних магнітних матеріалів дозволяє в широких межах керувати їх характеристиками.

**Нанотехнології** можна застосовувати передусім для створення матеріалів із заданим видом кривої намагнічування – як для рекордно магнітом'яких, так і для надзвичайно магнітотвердих матеріалів.

*Орієнтація магнітних ділянок під дією прикладеного ззовні магнітного поля може змінюватися у дуже великих полях (магнітна «твердість»), і у дуже малих полях (магнітна «м'якість»).*

Наприклад, магнітом'якими є смужки аморфного сплаву сполуки  $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{13}\text{Nb}_3\text{Cu}_9$ , отримані методом швидкого охолодження розплаву, який розливають на холодний мідний барабан, що обертається. Смужки складаються з 10 нм наночастинок цього сплаву. За великої індукції насичення (1,2 Тл) коерцитивна сила такого сплаву дуже мала (0,5 А/м).

Однією з причин підвищення магнітом'якості й, унаслідок цього, появи величезної магнітної проникності (близько  $5 \cdot 10^5$ ) є полегшена орієнтація спінових моментів електронів. У наночастинках концентрація дефектів набагато менша (дефекти легко дифундують на поверхню), тому орієнтація спінових моментів у зовнішньому електричному полі полегшується.

Наномагнітний кластер може мати магнітні моменти, орієнтовані двома переважаючими типами (рис.)



## Магнітні наноматеріали

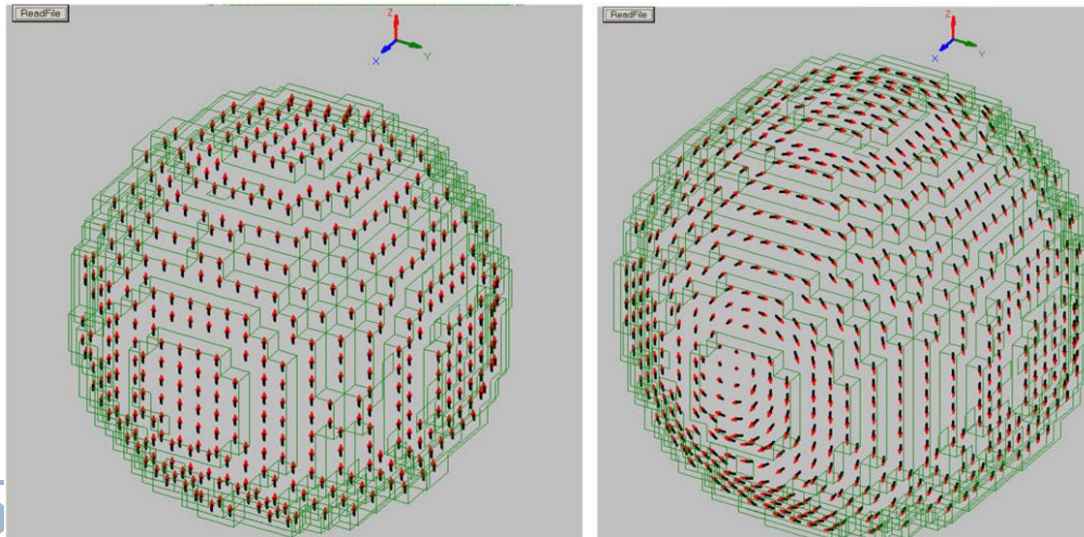
У великих (масивних) магнітних частинках (матеріалах) наявна мультидоменна структура, в якій ділянки з односпрямованою намагніченістю відокремлені доменними стінками.

Процес утворення доменних стінок відбувається при встановленні рівноваги між магнітостатичною енергією ( $\Delta E_{MS}$ ), що зростає пропорційно до об'єму речовини, і енергією доменної стінки ( $E_{dw}$ ), що підвищується пропорційно до площі границі між доменами.

Якщо розмір зразка зменшувати, то можна досягнути критичного об'єму, нижче якого енергії для створення доменної стінки треба більше, ніж для підтримання зовнішньої магнітостатичної енергії (поля розсіювання) **однодоменого стану**.

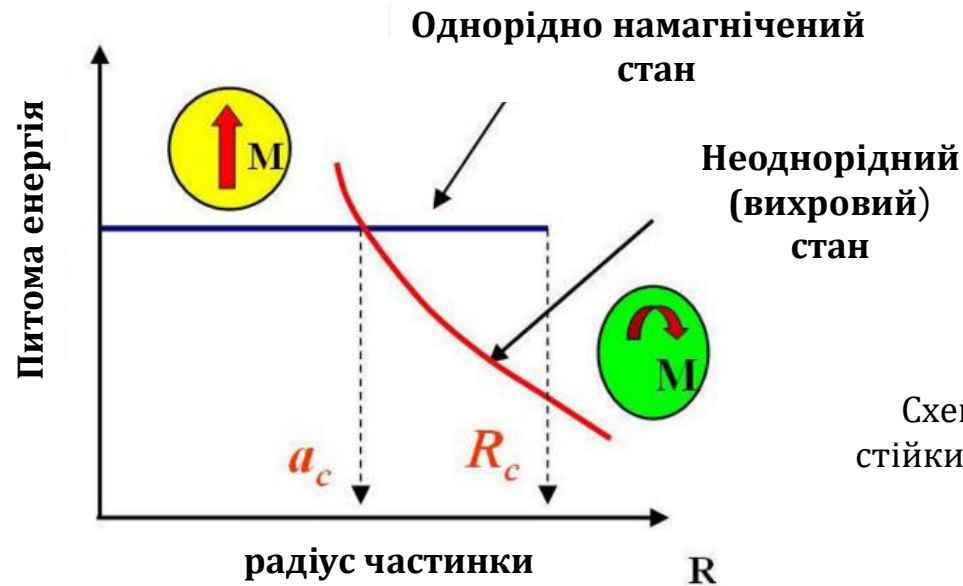
**Критичний діаметр**, при якому частинка набуває однодоменого стану лежить у діапазоні 5-50 нанометрів і залежить від речовини.

**Критичний діаметр** сферичної частинки ( $D_c$ ), нижче якого існує однодомений стан, досягається, коли значення  $\Delta E_{MS}$  дорівнює значенню  $E_{dw}$ .



Стан однорідного намагнічування в сферичній наночастинці кобальту діаметром  $D = 36$  нм (зліва) і неоднорідний вихровий стан в такій же наночастинці діаметром  $D = 56$  нм (праворуч), отримані за допомогою тривимірного моделювання.

## Магнітні наноматеріали



Схематична енергетична діаграма стійких магнітних станів наночастинки в залежності від її радіуса.

$a_c$  - радіус однодоменності

$R_c$  - радіус стійкості стійкого стану

*Повна питома енергія однорідно намагніченого стану частинки* (чорна лінія) не залежить від радіуса, в той час як *повна енергія вихрового стану* (червона крива) швидко зменшується зі збільшенням її радіуса.

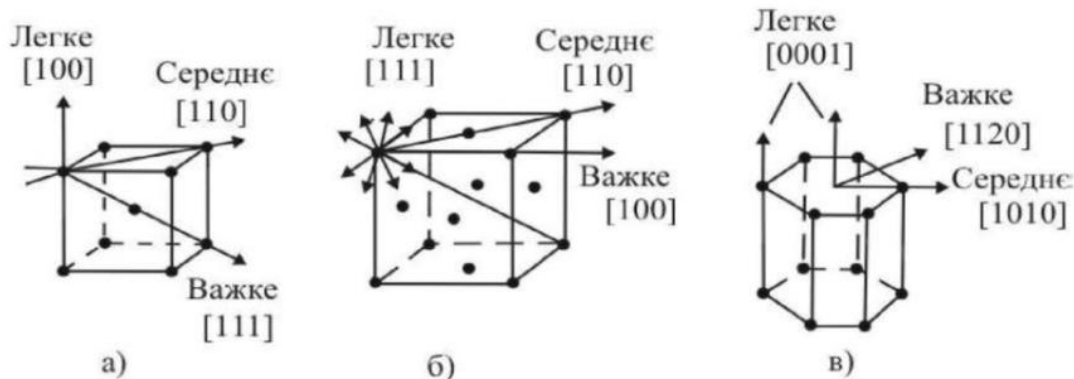
**Точка перетину ліній визначає радіус однодоменних частки  $a_c = D_c/2$ .**

Якщо радіус частинки  $r < a_c$ , то однорідний стан володіє найменшою повною енергією, в той час як вихровий стан в деякій області радіусів може існувати як метастабільний, тобто бути стійким, але володіти більшою енергією.

Якщо ж  $r > a_c$ , то найнижчим по енергії буде вихровий стан. При цьому однорідний стан може існувати як метастабільний у інтервалі радіусів  $a_c < r < R_c$ , де  $R_c$  - радіус стійкості однорідного стану.



## Магнітні наноматеріали



Осі намагнічування : а)Fe б)Ni в)Co

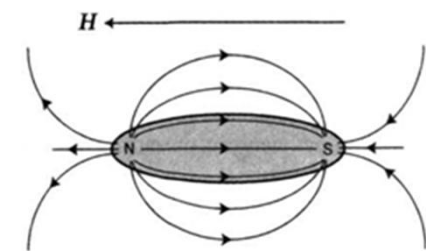
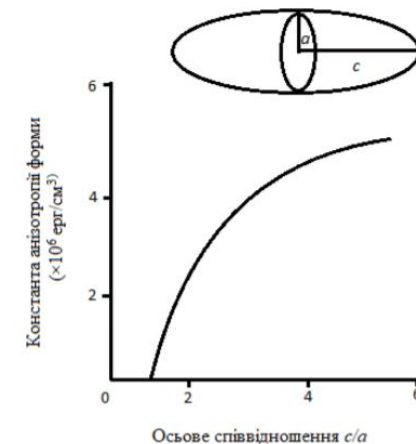
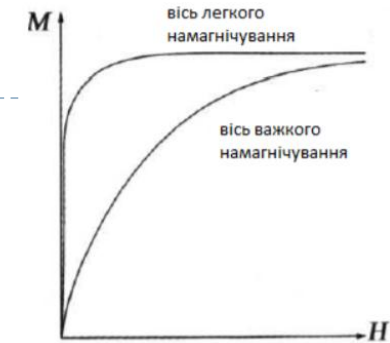
### Ансамбль магнітних наночастинок - складна фізична система

У більшості випадків (хоча і не завжди) ансамбль складається з наночастинок одного хімічного складу. Елементи ансамблю можна характеризувати єдиним набором магнітних властивостей, тобто намагніченістю насичення  $M_s$ , типом магнітної анізотропії та значенням константи магнітної анізотропії  $K$ . *Магнітна анізотропія визначає виділені напрямки (так звані легкі осі) в просторі по відношенню до осей симетрії кристала.*

Під час відсутності зовнішнього магнітного поля вектор намагніченості частинки самовільно орієнтується уздовж легких осей магнітного кристала. Задання тільки магнітних властивостей є недостатнім для повної характеристики ансамблю наночастинок.

**Необхідно знати розподіл наночастинок за розмірами і формою; число і орієнтацію легких осей анізотропії наночастинок (орієнтований, або неорієнтований ансамбль) та розподіл центрів наночастинок в просторі.**

Наприклад, центри наночастинок можуть бути розташовані періодично, утворюючи деяку просторову ґратку, або займати випадкові положення, з деякою середньою відстанню між частинками.



## Магнітні наноматеріали

В реальних експериментах досліджуються **щільні ансамблі частинок**, властивості яких відрізняються від властивостей окремих частинок. *Теоретичне дослідження властивостей щільного ансамблю частинок, утруднене далекодіючим характером магніто-дипольної взаємодії між частинками ансамблю.*

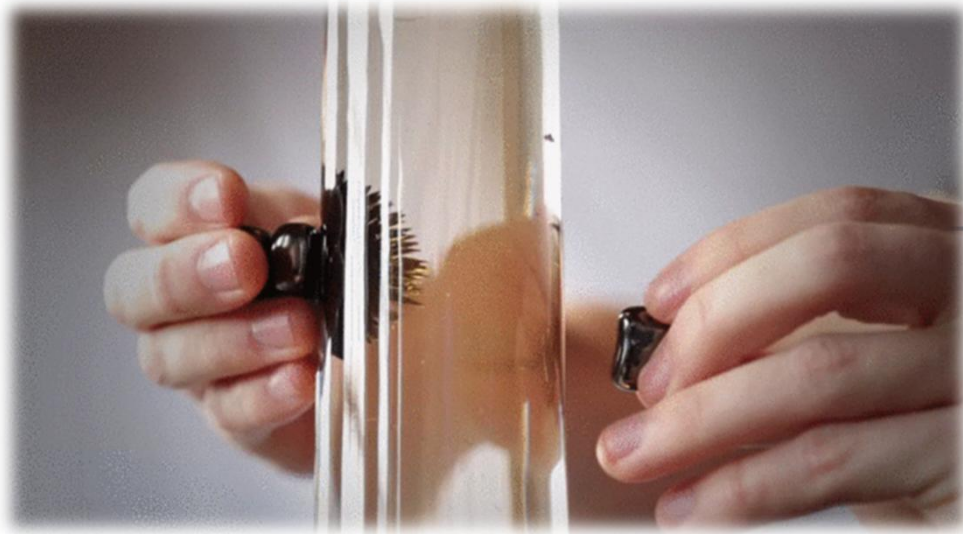
Для ансамблю, в якому є  $N_p$  частинок, необхідно враховувати  $N_p^2$  парних взаємодій частинок, так що складність обчислень зростає з ростом числа частинок в ансамблі.

На властивості ансамблю впливає середовище, в якому ансамбль знаходиться.

Треба розрізняти середовища невеликої в'язкості, в яких частинки ансамблю під впливом зовнішнього магнітного поля або магнітно-дипольної взаємодії сусідніх частинок можуть повертатися як єдине ціле, і середовища типу твердої матриці, **в яких обертання наночастинок як цілого неможливе**. Температура навколишнього середовища може впливати на властивості ансамблю частинок досить малих розмірів (**суперпарамагнітні наночастинки**).

Якщо температура середовища перевищує так звану температуру блокування магнітних моментів наночастинок, то температурні флуктуації магнітних моментів окремих частинок зменшують магнітний момент ансамблю.





## Магнітна рідина

---

Феромагнітна рідина (ФМР, магнітна рідина) — рідина, що сильно поляризується в присутності магнітного поля.

Феромагнітні рідини складаються з феромагнітних частинок нанометрових розмірів, що знаходяться у колоїдному стані в несучій рідині, якою виступає органічний розчинник або вода. Для забезпечення стійкості такої рідини феромагнітні наночастинки зв'язуються з поверхневоактивною речовиною, створюючи захисну оболонку навколо частинки, що перешкоджає їхньому злипанню (в наслідок дії сил Ван-дер-Ваальса або магнітних сил).

Феромагнітні рідини не проявляють феромагнітних властивостей, оскільки не зберігають залишкової намагніченості після зникнення зовнішнього магнітного поля.

*Насправді феромагнітні рідини є парамагнетиками*, і їх часто називають «суперпарамагнетиками» через високу магнітну сприйнятливність.

До складу феромагнітної рідини входять наночастинки, що знаходяться у зваженому стані за рахунок броунівського руху й загалом не будуть осідати за нормальних умов.

---





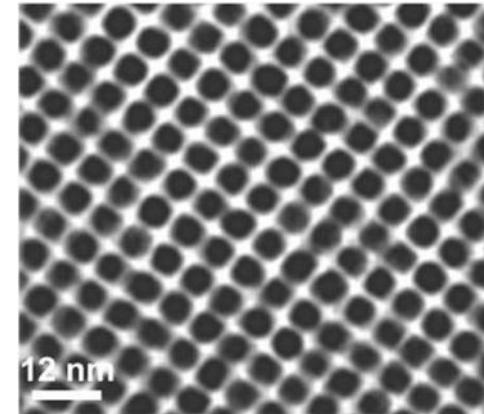
## Перпендикулярная магнитная запись ультра высокой плотности (10 - 20 Терабит/дюйм<sup>2</sup>)

**Один бит информации = одна частица**



“Текст” = 000101001001110...

## Магнітний запис інформації

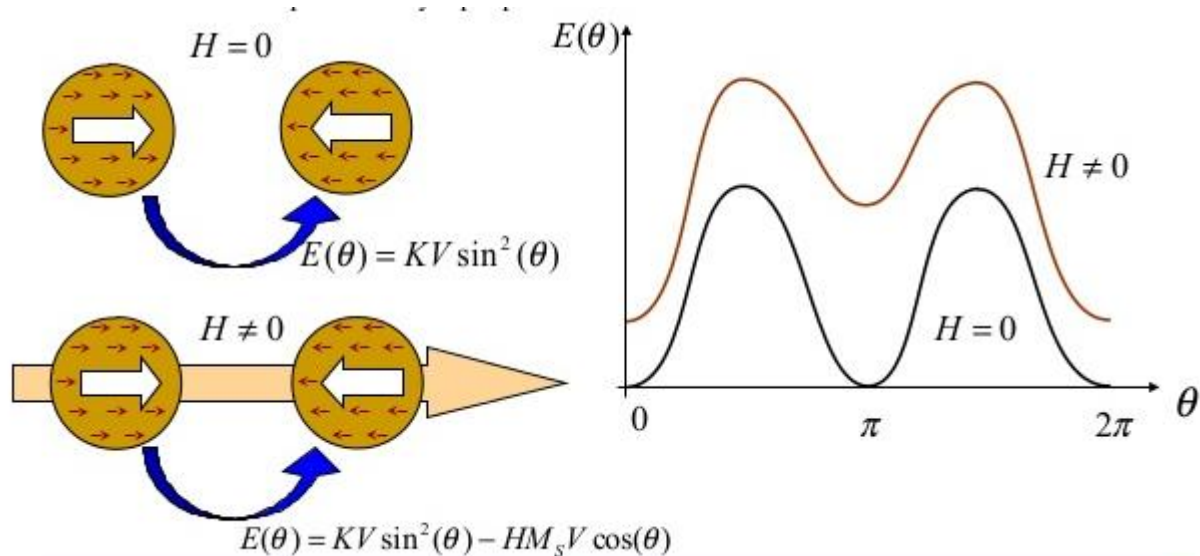


*Принцип щільного магнітного запису інформації на окремі магнітні наночастинки з двома магнітними станами (зліва) і періодична структура магнітних наночастинок FePt.*

*Магнітний момент однодомної магнітної наночастинки з однією магнітною анізотропією має два виділені напрямки в просторі.*

При досить низькій (наприклад, кімнатній) температурі в кожному з цих двох магнітних станів частинка може перебувати невизначено довго - вона зберігає пам'ять про набутий у магнітному полі стан, а значить, може зберігати інформацію без втрат довгий час. Якщо умовно приписати значення «0» напрямку магнітного моменту частки вгору, і значення «1» напрямку магнітного моменту вниз, як показано на зліва, то деякий двійковий текст з послідовності нулів і одиниць можна зберігати в спеціально приготованому магнітному стані ансамблю наночастинок. В даний час в процесі магнітного запису один біт інформації записується не на одну, а на цілу сукупність з 20-40 близько розташованих магнітних наночастинок. Перехід до запису за принципом «один біт - одна частинка» дозволив би суттєво збільшити густину магнітного запису інформації.



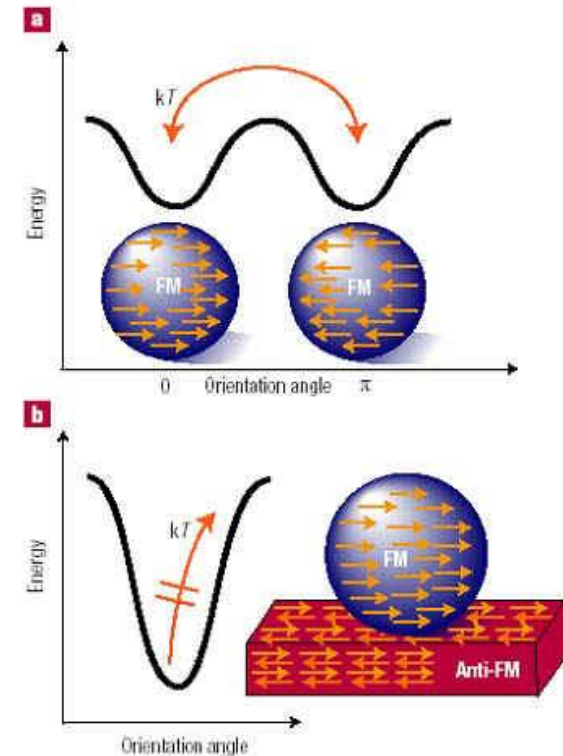


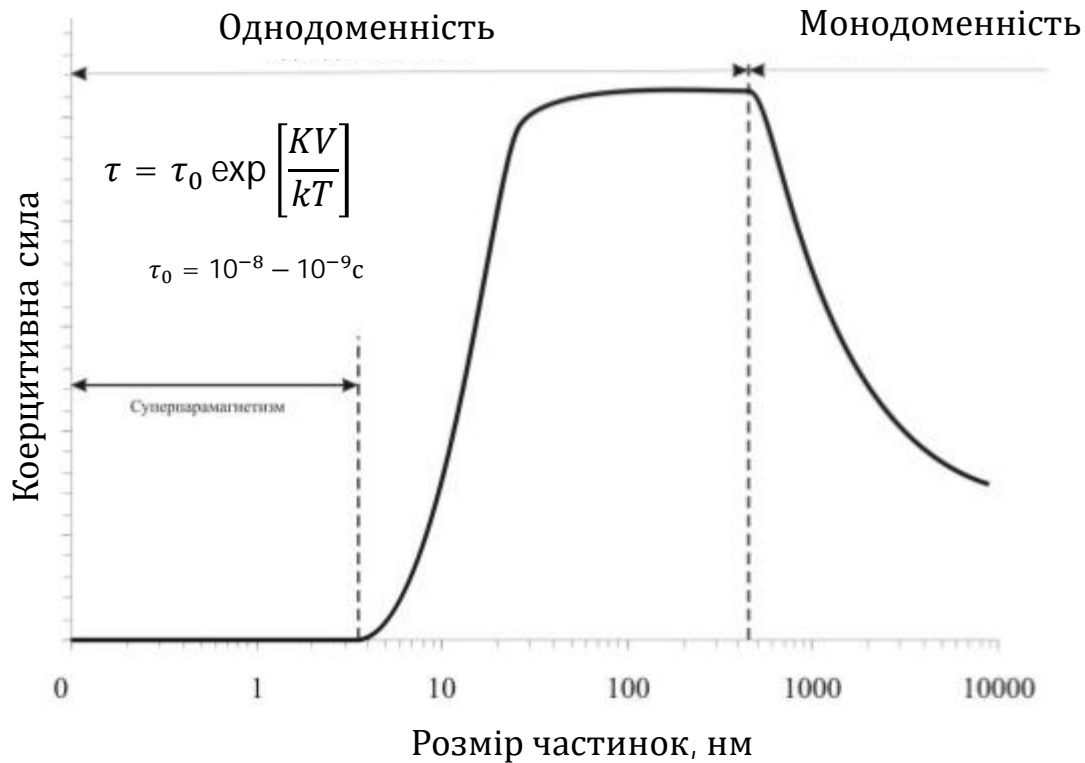
## Суперпарамагнетизм

Для перекидання магнітного моменту частинки між двома напрямками легкого намагнічування необхідно подолати певний енергетичний бар'єр.

Для запобігання мимовільного перекидання моменту за рахунок теплових флуктуацій протягом тривалого часу (10 років) необхідно виконати жорстку умову  $KV > (50 - 70) k_B T$ , де  $T$  - температура навколишнього середовища,  $k_B$  - стала Больцмана.

Зі зменшенням діаметра частинки енергетичний бар'єр швидко падає, але велике значення константи магнітної анізотропії частинки дозволяє зберігати умову для частинок нанометрових розмірів.





## Суперпарамагнетизм

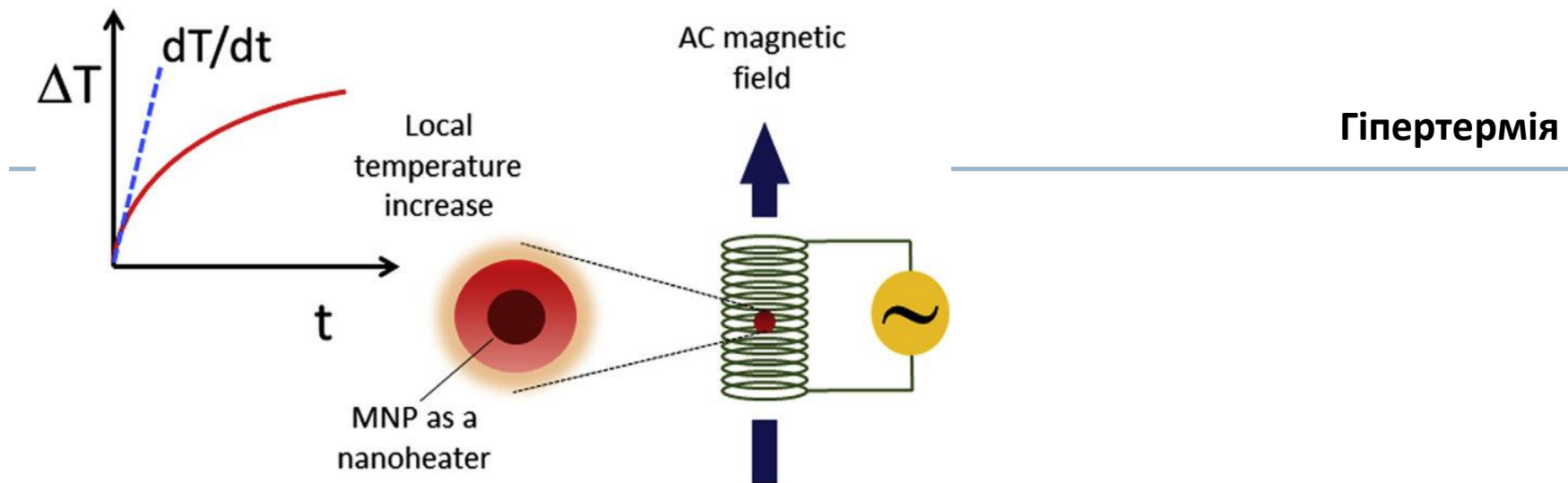
Величина енергетичного бар'єра, що розділяє магнітні потенціальні ями, зменшується зі зменшенням об'єму частинки,  $V \sim R^3$ , і може стати рівним з тепловою енергією  $k_B T$ . У такому випадку, через теплові флуктуації магнітного моменту частка втрачає середню постійну намагніченість, стає суперпарамагнітна. Характерний час перебування магнітного моменту в потенційній ямі (неелівський час релаксації) .

$$\tau = \tau_0 \exp \left[ \frac{KV}{kT} \right]$$

Теплові флуктуації, розгойдуючи магнітний момент частинок в потенціальній ямі, ефективно знижують енергетичний бар'єр і зменшують величину поля перемагнічування частинки.

Ансамбль суперпарамагнітних частинок здатний перемагнічуватися у зовнішньому змінному магнітному полі помірної амплітуди,  $H_0 = 100 - 200 \text{ E}$ , що надзвичайно важливо для магнітної гіпертермії, оскільки це спрощує умови створення змінного магнітного поля і здешевлює вартість необхідного обладнання.





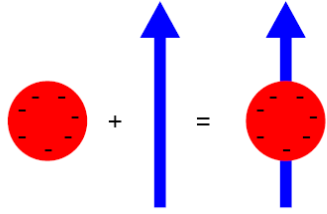
Температурні флуктуації магнітних моментів частинок призводять до труднощів при створенні магнітних носіїв надщільного запису інформації. У той же час, вони виявляються дуже корисними для розвитку біомедичних застосувань магнітних наночастинок - **методу магнітної гіпертермії**, призначеного для лікування небезпечних онкологічних захворювань.

Підтримання температури враженого органу на рівні близько 42°C протягом 20 - 30 хв призводить до некрозу ракових клітин, більш схильних до впливу підвищеної температури, порівняно з нормальними тканинами. Феромагнітні матеріали здатні поглинати енергію зовнішнього змінного магнітного поля і тим самим нагрівати навколишні тканини.

**Магнітні наночастинки мають істотні переваги для магнітної гіпертермії, оскільки:**

- а) ансамблі суперпарамагнітних наночастинок здатні забезпечити надзвичайно великі значення питомої поглинання енергії, близько 1 кВт на грам речовини;
- б) в силу малих розмірів, наночастинки можуть глибоко проникати в біологічні матеріали;
- в) наночастинки залізних окислів нетоксичні, або слабо токсичні, для живого організму ;
- г) вони мають короткі терміни виведення з організму.





## Спінова електроніка

---

В останні роки активно розвивається нова науково-технічна галузь – магнітоелектроніка, або, як тепер її називають, «спінтроніка» (spintronics), яка *вивчає і застосовує на практиці ефекти й пристрої, що використовують спіни електронів*. Спінтроніка досліджує магнітні й магнітооптичні взаємодії в металевих і напівпровідникових структурах, а також квантові магнітні явища у структурах нанометрового розміру.

Застосування магнітних напівпровідників дає змогу розміщувати процесор і пам'ять на одному чипі, виключивши порівняно повільні канали введення--виведення інформації, що значно підвищило б швидкодію.

**Перевага** – магнітні напівпровідники, які були б здатні сприймати й підсилювати оптичні сигнали дозволяють пряме перетворення інформації з оптичного виду в електронний, без процесу детектування.

Специфічні явища, пов'язані зі спін-залежним перенесенням носіїв заряду в твердотільних структурах, і електронні прилади на їх основі об'єднує загальний науково-технічний напрям «**спінтроніка**».

спін  $S = \frac{1}{2}$  має дві проекції на вісь квантування:

$S_z = \pm \frac{1}{2}$  – основа для бінарного запису інформації

**ПРОБЛЕМА** - проекція електронного спіна зберігається при кімнатній температурі дуже короткий час - вимірюється в наносекундах (нсек)

**ВИСНОВОК** - електронним спіном можна маніпулювати в магнітних наноструктурах – гетероструктурах з характерними розмірами, на яких електрони **ЗБЕРІГАЮТЬ СВІЙ СПІН**

---



### ІДЕЯ

Через розщеплення густини станів електронів на рівні Фермі в феромагнетиках, спостерігається чиста спінова поляризація.


Струм через феромагнетик несе в собі як заряд, так і спінову компоненту. Для порівняння, звичайний метал має рівне число електронів з спінами вгору і вниз, таким чином, в рівноважній ситуації, такі матеріали підтримують струм заряду з нульовим спіном. **Однак при пропусканні струму з феромагнетика в нормальний метал, спін так само переноситься.** Звичайний метал може, таким чином, передавати спін між окремими феромагнетиками, за умови достатньої довжини спінової дифузії.

Передача спіна залежить від вирівнювання магнітних моментів в феромагнетиках.

**Якщо струм проходить в феромагнетик з основним спіном «вгору», наприклад, електрони зі спіном вгору будуть проходити через межу безперешкодно, а електрони зі спіном «вниз» відбиватися, або при перевероті спіна на межі феромагнетика, щоб потрапити на незаповнений стан.**

Таким чином, якщо і фіксований, і вільний шари поляризовані в одному напрямку, пристрій має відносно низький електричний опір, а якщо під впливом магнітного поля змінюється поляриність вільного шару, то пристрій має підвищений опір за рахунок додаткової енергії, необхідної для розсіювання спіна в інший стан.

---



## Магнітоопір

---

Спінові ефекти проявляються через особливості перенесення заряду електронами в мікроелектронних і наноелектронних структурах під впливом магнітного поля.

Основною характеристикою є **магнітоопір** (magnetoresistance), який визначає зміну електричного опору матеріалу або структури, зумовлену магнітним полем. Значення магнітоопору описують відношенням  $\Delta R/R_0$ , де  $\Delta R$  – зміна опору;  $R_0$  – опір, якщо магнітного поля немає.

**Додатний** магнітоопір відповідає підвищенню опору в разі накладення магнітного поля, **від'ємний** магнітоопір – зниженню.

**Магнітоопір опосередковано характеризує спінові ефекти за умов дифузійного й балістичного транспорту носіїв заряду, а також тунелювання спин-поляризованих електронів.**

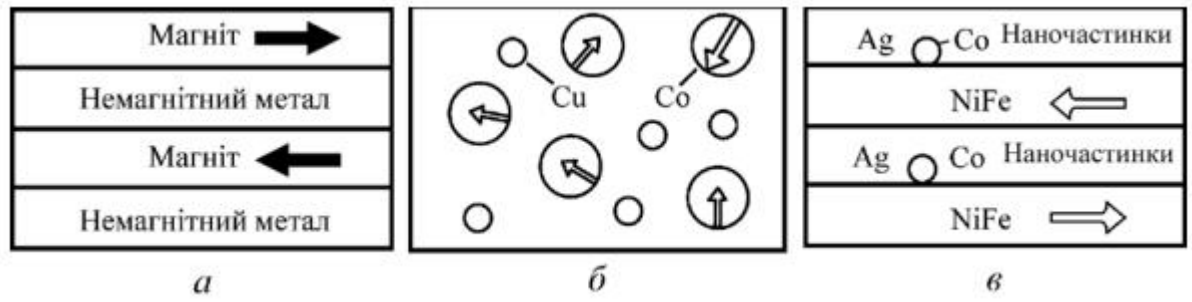
У **металах** і напівпровідниках явище пояснюється тим, що електрони провідності в магнітному полі мають рухатися за спіральними траєкторіями. У **металах** ефект магнітоопору незначний – опір змінюється на частки відсотка.

Ефект магнітоопору стає помітним у сильних магнітних полях і за низьких температур, коли траєкторія електрона істотно викривляється на довжині вільного пробігу (середній відстані, на яку зміщується електрон у металі під дією електричного поля між двома зіткненнями з атомами кристалічної ґратки, з дефектами структури або з атомами домішки). Електричний опір виникає внаслідок розсіювання електронів під час таких зіткнень, оскільки напрямок їх руху після зіткнення змінюється. У **немагнітних провідниках, таких як мідь або золото, магнітоопір дуже малий.**

У **феромагнітних** матеріалах значення магнітоопору великі, оскільки у феромагнетику без впливу зовнішнього магнітного поля утворюються магнітні домени, всередині яких магнітні моменти однаково напрямлені.

---





## Магнітоопір

### Структури, у яких спостерігається гігантський магнітоопір:

*a – прошарки немагнітного матеріалу з ферромагнітними прошарками, намагніченими у протилежних напрямках (напрямок намагніченості позначено стрілками);*

*б – випадково орієнтовані ферромагнітні наночастинки кобальту (великі кола) у немагнітній мідній матриці (малі кола);*

*в – змішана система, що складається зі срібних прошарків з наночастинками кобальту і магнітних прошарків зі сплаву Ni–Fe*

Найпростіший пристрій може складатися з двох паралельно розміщених ферромагнітних шарів, причому електричний опір залежить від відносної орієнтації спінів магнітних шарів.

*Якщо у ферромагнітних шарах результуючі магнітні моменти паралельні, то система має малий опір.*

*Якщо ж магнітні моменти антипаралельні, то опір стрімко зростає (ефект різкого зниження провідності зумовлює антиполярна орієнтація спінів).*

Електричний струм може проходити як перпендикулярно, так і паралельно прошаркам. В обох випадках зміна опору виявляється залежною від орієнтації магнітних моментів у ферромагнітних шарах.

Зміна опору залежить від магнітного поля та товщини шарів.





## Магнітоопір

---

У феромагнетиках (символ ( $\uparrow\uparrow$ )), в усіх елементарних комірках кристалу магнітне поле напрямлене паралельно та електронний транспорт полегшений, оскільки внутрішнє магнітне поле поляризує спіни електронів, який рухається у феромагнетик, за умови, що напрямок спіну під час руху електрона не змінюється.

При переміщенні в антиферомагнетик (символ ( $\uparrow\downarrow$ )) електрон змушений змінювати орієнтацію спіну, тому антиферомагнетик схильний до підвищеного електричного опору.

Феромагнітні наночастинки з протилежною намагніченістю технологічно можна отримати їх осадженням у зовнішніх магнітних полях, що мають протилежну орієнтацію. У такий спосіб створюють аналог антиферомагнетика, у якому без магнітного поля електричний опір буде найбільшим, коли магнітні моменти в шарах, які чергуються, напрямлені протилежно.

Переміщення електронів, що мають спіни, який відповідає намагніченості одного шару, утруднене у матеріалі з протилежною намагніченістю, оскільки в ньому немає прийнятних для них енергетичних станів.

Електричний опір такої наноструктури стає максимальним. Проте коли магнітні моменти шарів орієнтовані в одному напрямку із зовнішнім магнітним полем, переміщення спіно-поляризованих електронів полегшене, та електричний опір наноструктури стає мінімальним.

Спінроніка використовує ту властивість, що навіть невелике магнітне поле, прикладене ззовні, переорієнтує магнітні шари в однаковому напрямку, наприклад зі стану високого ( $\uparrow\downarrow$ ) у стан низького опору ( $\uparrow\uparrow$ ).

---



Багатошаровим структурам, які складаються із шарів немагнітного матеріалу, що чергуються між протилежно намагніченими - феромагнітними - матеріалами, - властива - значна - зміна - опору під час їх внесення у магнітне поле.

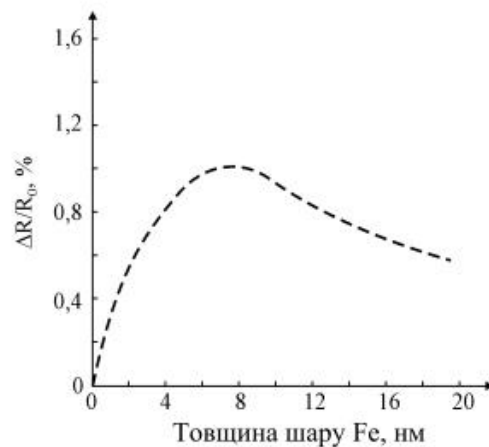
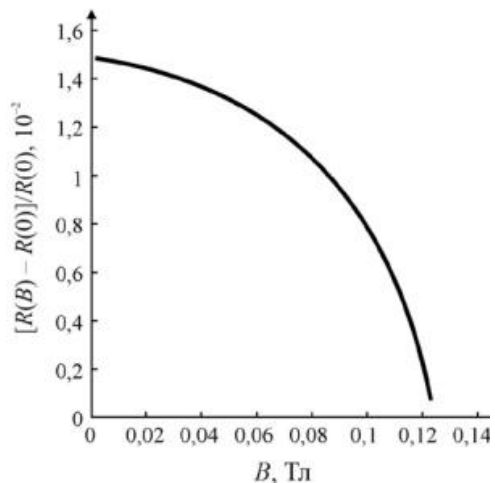
**Ефект гігантського магнітоопору** (giant magnetoresistance effect), який може бути як поздовжнім (current-in-plane), якщо електричний струм проходить у площині шарів, так і поперечним - струм є перпендикулярним до шарів (current-perpendicular-to-plane).

*У нанорозмірних пристроях із великим магнітоопором імітується природна властивість антиферомагнетиків - гальмувати електронне перенесення заряду.*

*Причина виникнення ефекту - залежність розсіювання електронів від напрямку їх спіну відносно вектора намагніченості.*

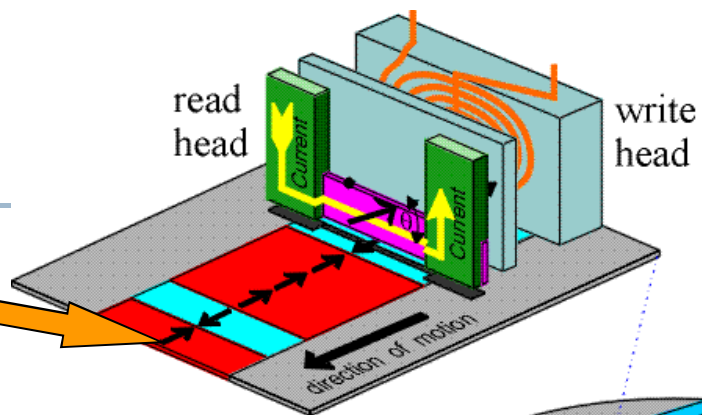
Прикладання постійного магнітного поля вздовж шарів орієнтує вектори намагніченості в усіх шарах в одному напрямку.

Електрони провідності, спін яких напрямлений убік або протилежно намагніченості **B**, розсіюються на межі метал-феромагнетик більше, ніж електрони зі спіном, орієнтованим у напрямку намагніченості **B**. Оскільки обидва канали працюють паралельно, то канал з меншим опором визначає повний опір півки.



Залежність магнітоопору багатошарової структури Fe-Cr:

- а - від магнітного поля, прикладеного паралельно до поверхні шарів;
- б - від товщини магнітного шару заліза у постійному магнітному полі



## Магнітоопір

**Середовище магнітного запису** – ферромагнітні метал. плівки, густина запису – до 3 Гігабіт/см<sup>2</sup>

**Головки запису- зчитування на ефекті *гігантського магнітоопору*** (в ферромагнітних мультишарах– ширина доріжки запису – 200 нм, довжина запису біта –100 нм)

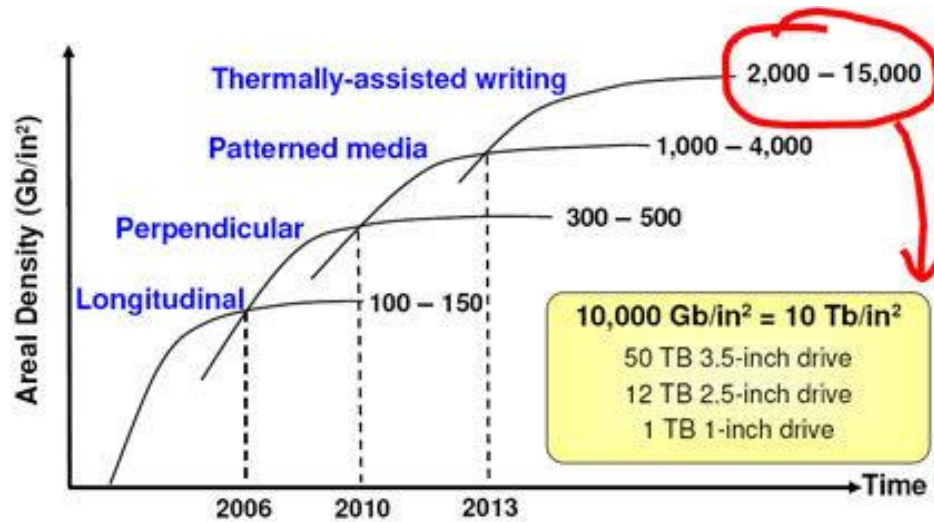
Ефект магнітоопору в шаруватих матеріалах використовується для детектування постійного магнітного поля та створення високочутливих головок магнітних дисків, що зчитують інформацію.

До відкриття цього ефекту в пристроях магнітного зберігання інформації використовували індукційні обмотки як для намагнічування малої ділянки носія у певному напрямку (режим запису), так і для подальшого визначення напрямку намагніченості (режим зчитування інформації).

Магніторезистивні головки зчитування досконаліші, ніж індукційні.

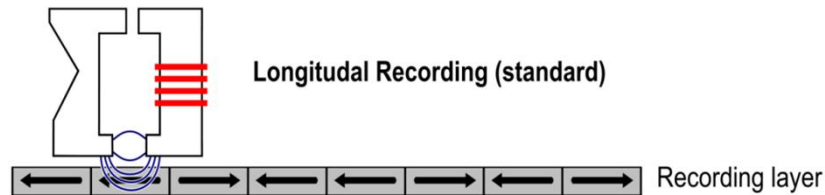


## Магнітоопір

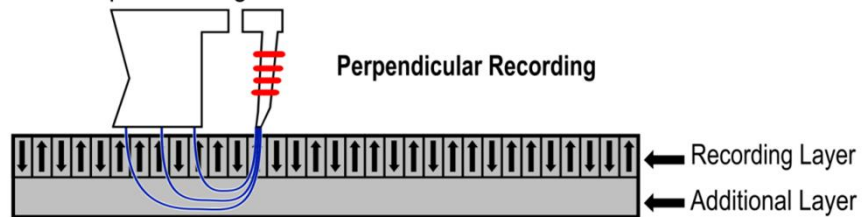


**Головки запису- зчитування на ефекті гігантського магнітоопору** (в феро-магнітних мультишарах- ширина доріжки запису – 200 нм, довжина запису біта – 100 нм)

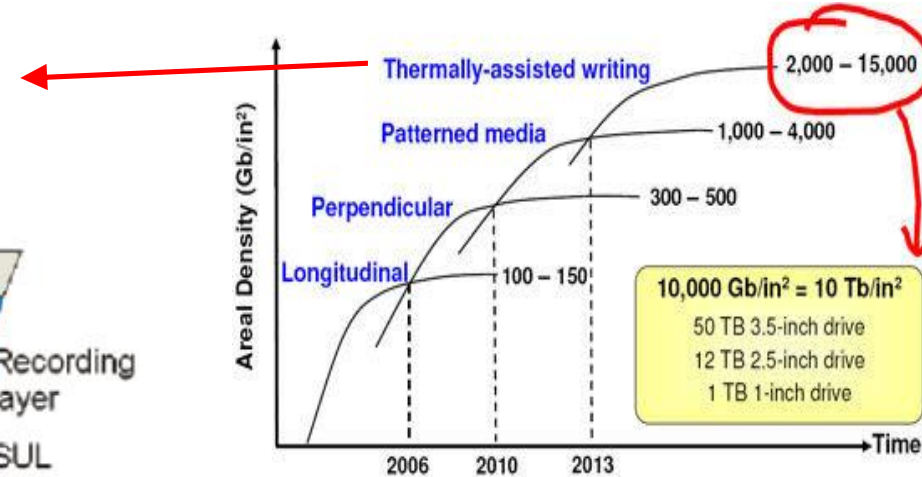
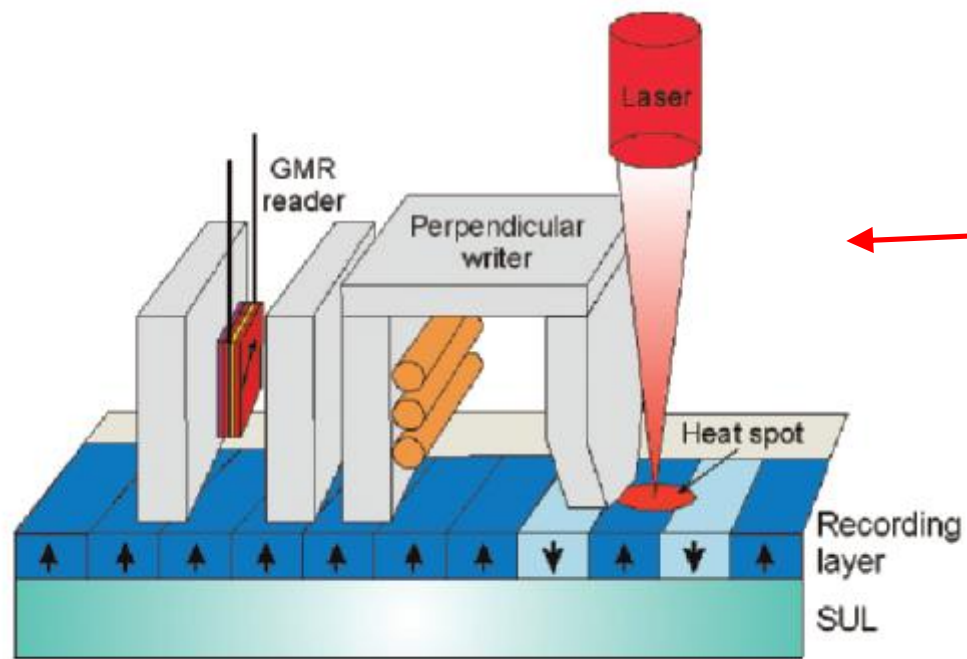
"Ring" writing element



"Monopole" writing element



# Магнітоопір

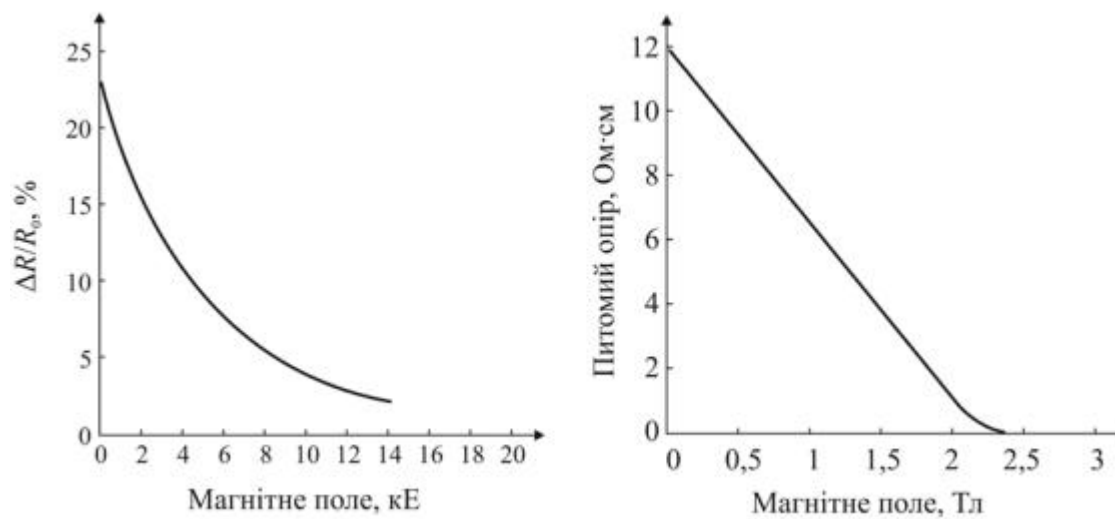


## Магнітоопір

Матеріали, що складаються з **однодоменних феромагнітних наночастинок** з випадково орієнтованим вектором намагніченості, які містяться в немагнітній матриці, також характеризуються гігантським магнітоопором.

**На відміну від шаруватих структур, магнітоопір у цій системі ізотропний.**

У магнітному полі вектори намагніченості феромагнітних наночастинок орієнтуються за полем, що зменшує електричний опір. **Вплив магнітного поля на опір збільшується з підвищенням напруженості поля і зменшенням розмірів магнітних частинок.**



*Залежність зміни магнітоопору від прикладеного магнітного поля:*

*а – для тонкої плівки з наночастинок кобальту в мідній матриці;*

*б – для складу  $La-Ca-Mn-O$  поблизу точки Кюрі (250 K)*



## Тунельний магнітоопір

---

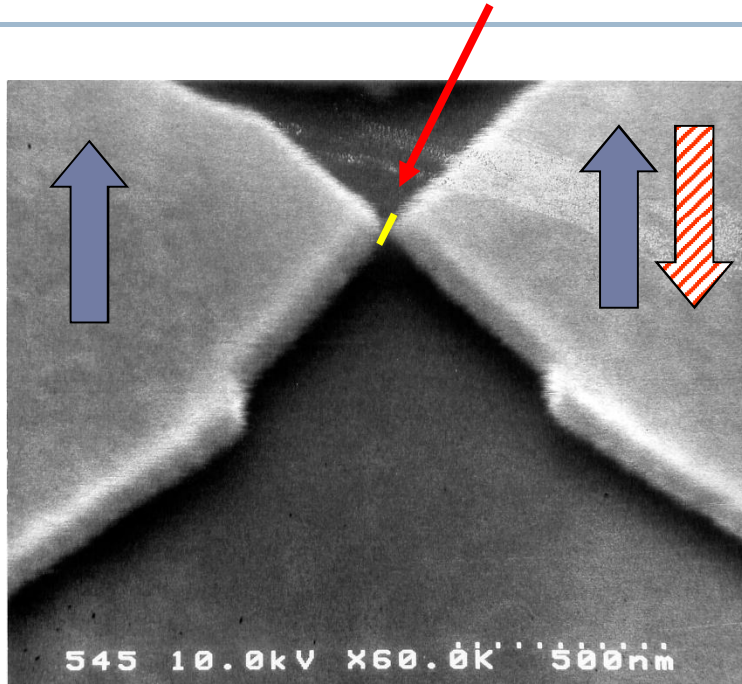
**Тунельний магнітоопір** – це ефект спін-залежного тунелювання електронів через нанометровий прошарок діелектрика або напівпровідника, розміщеного між двома феромагнетиками. Ця структура має аналогічний вигляд, але замість шару міді застосовується шар діелектрика ( $Al_2O_3$ ) або напівпровідника. Як й у разі гігантського магнітоопору застосовують м'який і твердий феромагнетики.

Електрони тунелюють, створюючи струм, з одного феромагнетика в інший, коли їх намагніченості паралельні.

Якщо **намагніченості феромагнетиків антипаралельні**, то ймовірність тунелювання, а отже і струм через структуру, різко зменшуються, тобто істотно збільшується її опір. Зміна опору становить близько 30 % за кімнатної температури, що дозволяє використовувати розглянутий ефект на практиці. Стан паралельності або антипаралельності намагніченості зберігається доки не буде змінений магнітним полем, тому магнітний перехід може використовуватися як носій одного біта інформації.

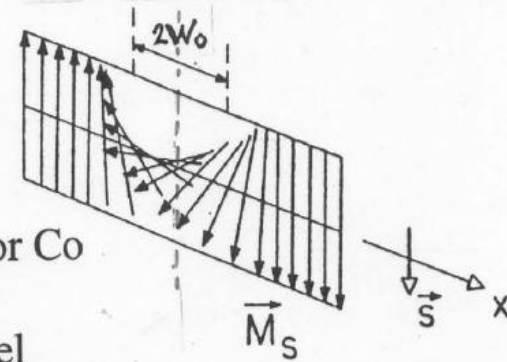
На основі ефекту тунельного магнітоопору розробляють пристрої пам'яті, які характеризуються малими струмами, а отже мають низьке енергоспоживання. Їх недоліком є те, що в них струми напрямлені перпендикулярно до шарів, тому в разі зменшення площі шарів загальний електричний опір приладу підвищується.



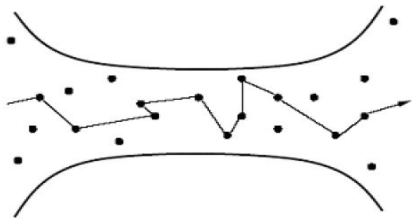


# Domain Wall Structure

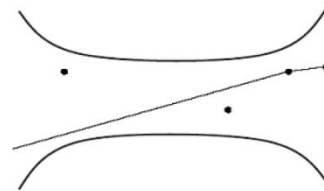
## Bloch wall



$w_0 \approx$  ~150-200Å for Co  
 ~400Å for Iron  
 ~1000Å for Nickel



дифузний

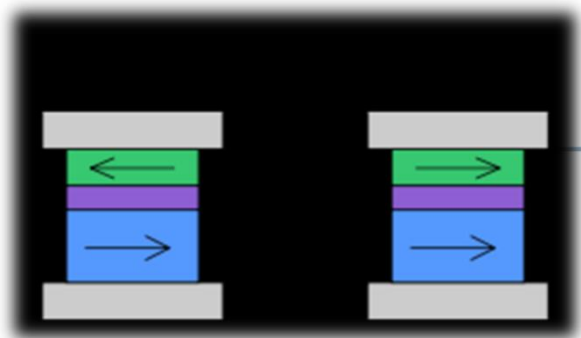


балістичний



## Спіновий клапан

---



**Спіновий вентиль** або спіновий клапан - пристрій, що складається з двох або більше провідних магнітних матеріалів, електричний опір яких може змінюватися між двома значеннями в залежності від відносного вирівнювання намагніченості в шарах.

*Зміна опору при зміні намагніченості шарів в такій вертикальній структурі є результатом ефекту гігантського магнітоопору.*

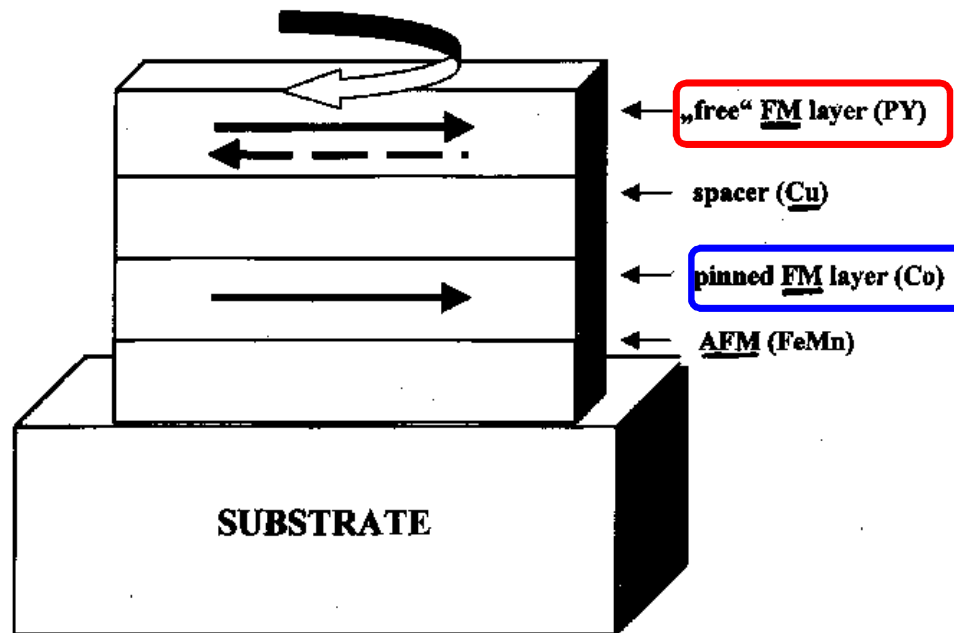
Магнітні шари пристроїв вирівнюються "вгору" або "вниз" у залежності від напрямку зовнішнього магнітного поля.

У найпростішому випадку, **спіновий клапан** складається з **немагнітного матеріалу**, затиснутого між двома ферромагнетиками, одним з яких є шар фіксований (закріплений) на **антиферромагнетику**, що діє так, щоб підняти його магнітну коерцитивність і поводитись як «жорсткий» шар, а інший ферромагнітний шар вільний і поводитьсь як «м'який» шар. Через різницю в коерцитивності, м'який шар змінює полярність при менших зміни магнітного поля, ніж для твердого.

*При накладанні магнітного поля, м'який шар, перемикаючи полярність, може перебувати в двох різних станах: паралельному (стан з низьким опором) і антипаралельними (стан з високим опором).*

---





## Спін-поляризаційний струм



Спін-поляризаційний струм у магнітних наноструктурах - ефекти, що виникають під час проходження електричного струму через магнітний перехід - багат шарову нанорозмірну структуру, яка містить феромагнітні шари, які впливають один на одного.

Створені структури типу спінового вентиля, що складається з таких трьох шарів:

- жорстко орієнтованого феромагнітного шару;
- немагнітного прошарку, або спейсера;
- вільного феромагнітного шару, намагніченість якого може змінювати напрямок під дією зовнішнього магнітного поля та/або струму.

Феромагнітні шари розділено тонким немагнітним спейсером (від англ. spacer – прокладка), щоб запобігти виникненню прямого обмінного зв'язку між феромагнітними шарами. Проходження струму через спейсер має балістичний, дифузійний або тунельний характер.

*За цих умов товщина спейсера мала порівняно з довжиною вільного пробігу електрона, тому спінові стани електронів не змінюються під час проходження через нього струму.*

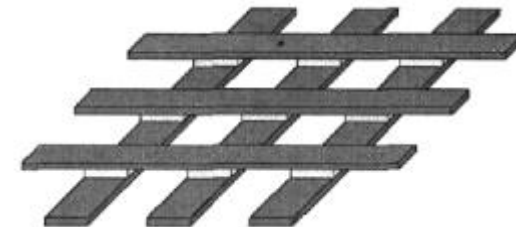
## Пам'ять на магнітоопорі

Після зміни орієнтації магнітних моментів елемент може зберігати намагніченість до нового перемикання, тому його використовують як елемент пам'яті, зокрема у магнітній пам'яті MRAM.

Спін-залежне тунелювання забезпечує значну ефективність такої пам'яті

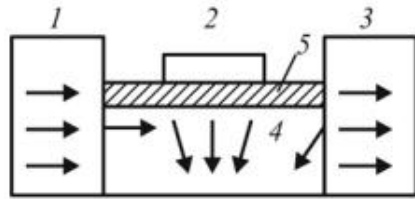
Запам'ятовувальний пристрій з довільним порядком вибірки сформовано з двох ортогональних у площині масивів паралельних феромагнітних доріжок, розділених у просторі тонким ізолювальним шаром.

Кожне перетинання доріжок діє як магнітний тунельний перехід. Коли напрями намагніченості двох протилежних феромагнітних ділянок вирівнюються зовнішнім магнітним полем, тунельний опір стає нижчим, ніж коли вони протилежно напрямлені. Для практичного застосування у пристроях пам'яті необхідно змінювати опір принаймні на 30 %.



*Фрагмент  
запам'ятовувального  
пристрою з довільним  
порядком вибірки,  
побудований з елементів  
на тунельному  
магнітоопорі*





## Спіновий польовий транзистор

---

*Спінові транзистори:*

*одна з можливих реалізацій спін-вентильного транзистора з Si-Pt-емітером, Si-Au-колектором і NiFe-Au-Co-спін-вентильною базою;*

*1 – витік; 2 – заслін; 3 – стік; 4 – канал; 5 – підзаслонний діелектрик*

**Спіновий польовий транзистор** – це трьохелектродний прилад, аналогічний транзистору з металевою базою. Як і в традиційному польовому транзисторі, вузький канал поміщено між витоком і стоком, над каналом розміщено третій електрод – заслін.

Витік та стік – феромагнетики, намагнічені в одному напрямку (горизонтальні стрілки), а канал – напівпровідник з 2D-електронним газом.

**Струм, що входить у канал із витоку, спін-поляризований.** Якщо напруги на затворі немає, то струм вільно проходить у стік (стан низького опору); якщо на затвор подається напруга, то спін електронів струму прецесує (показано нахиленими стрілками в каналі).

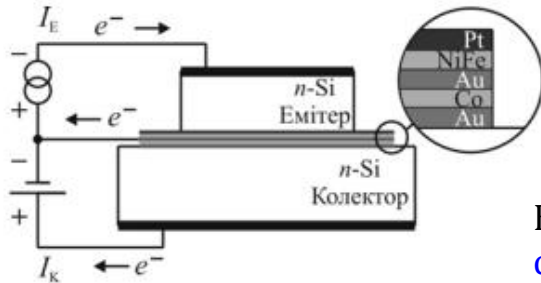
Підбираючи напругу на затворі, можна регулювати зміною орієнтації спінів електронів під час проходження каналу.

Якщо в кінці каналу спіни електронів мають орієнтацію, то електрони відбиваються від краю стоку. У цьому стані транзистор має високий опір.

Таким чином, опір спінового польового транзистора може керуватися електричним полем затвору.

---





## Спін-вентильний транзистор

Базова область транзистора містить металевий, багат шаровий спіновий вентиль між двома областями кремнію n-типу провідності, що діють як емітер і колектор. У такій структурі гарячий електрон проходить через спін-вентильну базу, щоб потрапити з емітера в колектор. Базу спроектовано як обмінну м'яку спін-вентильну систему, в якій наявні два феромагнітні матеріали NiFe і Co, які мають різні коерцитивні сили й розділені прошарком з немагнітного матеріалу (Au).

Між емітером і базою встановлюється такий струм, за якого електрони інжектуються в базу перпендикулярно до шарів спін-заслону. Інжектвані електрони мають пройти через Si-Pt-бар'єр Шоттки, тому вони входять у базу як нерівноважні гарячі електрони, енергія яких визначається висотою емітерного бар'єра Шоттки, що становить 0,5...1 eВ залежно від комбінації метал-напівпровідник. Коли гарячі електрони перетнуть базу, вони піддаються впливу як непружного, так і пружного розсіювання, які змінюють і їх енергію, й розподіл їх моментів.

Електрони здатні ввійти у колектор лише тоді, коли вони набули достатньої енергії для подолання енергетичного бар'єра колектора, висота якого має бути дещо меншою, ніж емітерного. Важливо і те, щоб момент появи гарячого електрона був узгоджений з доступними станами в колекторі.

Кількість зібраних у колекторі електронів і, отже, струм колектора залежать від розсіювання в базі, яке є спін-залежним, і регулюється перемиканням бази з узгодженого за намагніченістю низькоомного стану в антиузгоджений високоомний стан. Повне розсіювання керується зовнішнім магнітним полем, яке змінює вирівнювання двох феромагнітних шарів спін-вентилля.

**Такий спін-вентильний транзистор перспективний для пристроїв магнітної пам'яті й датчиків магнітного поля.**

