



# Содержание

Предисловие .....	10
Предисловие ко второму изданию .....	12
<b>Глава 1</b>	
<b>Принципы строения твердых тел.</b>	
<b>Элементы кристаллографии .....</b>	<b>13</b>
1.1. Классификация конденсированных сред .....	13
1.1.1. Кристаллическое состояние и его классификация .....	16
1.1.2. Аморфное состояние.....	17
1.1.3. Жидкое и газообразное состояния .....	18
1.2. Кристаллическая решетка .....	19
1.2.1. Элементарная ячейка. Базис решетки .....	20
1.2.2. Кристаллографические направления, плоскости и зоны .....	23
1.2.3. Сингонии кристаллов.....	25
1.2.4. Решетки Бравэ. Ячейка Вигнера–Зейтца.....	26
1.3. Симметрия кристаллов .....	27
1.3.1. Точечные операции симметрии .....	28
1.3.2. Пространственные группы симметрии .....	30
1.4. Обратная решетка.....	32
1.5. Принцип плотной упаковки атомов.....	34
1.6. Примеры простых кристаллических структур.....	37
1.7. Полиморфизм .....	40
1.8. Жидкие кристаллы .....	43
1.9. Методы определения структуры твердых тел .....	46
1.9.1. Дифракционные методы.....	46
1.9.2. Дифракция рентгеновских лучей в кристаллах.....	47
1.9.3. Экспериментальные методы определения структуры кристаллов....	51
1.10. Квазикристаллы .....	54
1.10.1. Структура квазикристаллов .....	55
1.10.2. Свойства квазикристаллов.....	59
Задачи .....	62
<b>Глава 2</b>	
<b>Природа и типы межатомных связей .....</b>	<b>63</b>
2.1. Химическая связь и валентность .....	63
2.2. Энергия связи.....	66
2.3. Типы межатомных связей в твердых телах.....	71
2.3.1. Ионная связь .....	71
2.3.2. Ковалентная связь.....	75
2.3.3. Металлическая связь .....	78
2.3.4. Ван-дер-ваальсова связь. Молекулярные кристаллы .....	79
2.3.5. Водородная связь .....	80

2.4.	Структура веществ с ненаправленным взаимодействием .....	81
2.5.	Представление об атомных орбиталях.....	87
2.6.	Случай направленного взаимодействия. Структура веществ с ковалентными связями .....	92
2.7.	Роль обменного взаимодействия в образовании кристаллов.....	94
	Задачи .....	96

### Глава 3

#### Дефекты и диффузия в твердых телах..... 98

3.1.	Классификация дефектов .....	98
3.2.	Точечные дефекты .....	99
3.2.1.	Дефекты по Френкелю .....	100
3.2.2.	Дефекты по Шоттки .....	101
3.2.3.	Термодинамика точечных дефектов .....	102
3.2.4.	Радиационные дефекты .....	104
3.2.5.	Центры окраски.....	106
3.3.	Дислокации .....	107
3.3.1.	Образование дислокаций в кристалле.....	110
3.3.2.	Движение дислокаций .....	112
3.3.3.	Дефекты упаковки .....	116
3.3.4.	Границы зерен.....	118
3.3.5.	Влияние дислокаций на свойства твердых тел и методы наблюдения дислокаций .....	119
3.4.	Механизмы диффузии в твердых телах.....	123
3.4.1.	Диффузия в кристаллах .....	125
3.4.2.	Законы Фика.....	131
3.5.	Твердые электролиты .....	135
	Задачи .....	137

### Глава 4

#### Механические свойства твердых тел..... 138

4.1.	Тензоры напряжений и деформаций .....	140
4.2.	Закон Гука для анизотропных твердых тел и энергия упруго деформированного тела .....	147
4.3.	Распространение акустических волн в кристаллах.....	152
4.3.1.	Поверхностные акустические волны.....	157
4.4.	Пластические свойства кристаллов .....	162
4.4.1.	Деформация скольжением и двойникованием .....	162
4.4.2.	Хрупкое разрушение.....	165
4.5.	Космический лифт .....	170
	Задачи .....	172

### Глава 5

#### Динамика кристаллической решетки..... 175

5.1.	Одномерные колебания однородной струны .....	175
------	--	-----

5.2.	Гармоническое приближение.....	177
5.3.	Колебания одномерной монокристаллической цепочки атомов.....	178
5.3.1.	Зоны Бриллюэна.....	181
5.4.	Колебательный спектр двухатомной одномерной цепочки. Акустическая и оптическая ветви колебаний.....	185
5.4.1.	Дисперсионные кривые для двухатомной одномерной цепочки....	189
5.5.	Колебания атомов трехмерной решетки.....	191
5.6.	Упругие волны смещений атомов. Фононы.....	193
5.6.1.	Фононные спектры в кристаллах.....	195
5.7.	Локальные фононные моды.....	197
	Задачи.....	198

## Глава 6

### Тепловые свойства твердых тел..... 199

6.1.	Теплоемкость твердых тел.....	199
6.1.1.	Закон Дюлонга и Пти.....	200
6.2.	Энергия тепловых колебаний решетки.....	201
6.2.1.	Приближение Эйнштейна.....	205
6.2.2.	Приближение Дебая.....	208
6.3.	Электронная теплоемкость и ее зависимость от температуры.....	213
6.4.	Ангармонизм колебаний атомов и тепловое расширение.....	215
6.5.	Теплопроводность твердых тел.....	221
	Задачи.....	226

## Глава 7

### Магнитные свойства твердых тел..... 227

7.1.	Классификация магнетиков.....	227
7.2.	Влияние магнитного поля на орбитальное движение электрона. Диамагнетизм.....	230
7.2.1.	Диамагнетизм атомных остовов.....	231
7.3.	Природа парамагнетизма.....	233
7.3.1.	Парамагнетизм электронов проводимости.....	236
7.3.2.	Электронный парамагнитный резонанс.....	238
7.4.	Ферромагнетизм.....	240
7.4.1.	Молекулярное поле Вейсса.....	242
7.4.2.	Энергия обменного взаимодействия.....	245
7.4.3.	Доменная структура ферромагнетиков.....	246
7.4.4.	Антиферромагнетизм. Ферримагнетизм.....	252
7.4.5.	Постоянные магниты.....	255
	Задачи.....	258

## Глава 8

### Диэлектрические свойства твердых тел..... 260

8.1.	Основные характеристики диэлектриков.....	260
8.2.	Упругая поляризация.....	264

8.2.1.	Электронная упругая поляризация.....	264
8.2.2.	Ионная упругая поляризация .....	266
8.2.3.	Дипольная упругая поляризация.....	268
8.3.	Тепловая (релаксационная) поляризация .....	270
8.3.1.	Электронная тепловая поляризация.....	271
8.3.2.	Ионная тепловая поляризация .....	272
8.3.3.	Дипольная тепловая поляризация.....	275
8.4.	Связь между поляризуемостью и диэлектрической проницаемостью ..	277
8.5.	Электрострикция, пьезоэффект, пироэффект.....	279
8.6.	Сегнетоэлектрики .....	285
8.7.	Электреты .....	289
	Задачи .....	292

## Глава 9

### Основы зонной теории твердого тела .....

9.1.	Одноэлектронное приближение. Теорема Блоха .....	294
9.2.	Изменение состояния электронов при сближении атомов .....	298
9.2.1.	Энергетические зоны.....	299
9.3.	Приближение почти свободных электронов. Модель Кронига–Пенни..	302
9.4.	Структура энергетических зон .....	305
9.5.	Движение электрона в периодическом поле кристалла под действием внешнего поля. Эффективная масса электрона .....	310
9.6.	Примеси и примесные уровни .....	313
9.6.1.	Водородоподобная модель мелких уровней доноров и акцепторов	315
9.6.2.	Зонная структура неупорядоченных твердых тел .....	316
	Задачи .....	319

## Глава 10

### Электрические свойства твердых тел .....

10.1.	Плотность квантовых состояний в разрешенных зонах. Классический 3D-электронный газ .....	320
10.2.	Случай 2D-, 1D- и нульмерного электронного газа .....	322
10.2.1.	Плотность состояний в двумерной подзоне .....	323
10.2.2.	Плотность состояний в одномерном и нульмерном случаях .....	325
10.3.	Функции распределения электронов по энергиям .....	326
10.3.1.	Квантовая статистика Ферми–Дирака .....	326
10.3.2.	Классическая статистика Максвелла–Больцмана .....	327
10.4.	Концентрация носителей заряда для невырожденного и вырожденного электронного газа.....	327
10.4.1.	Концентрация электронов и дырок в собственном полупроводнике...	328
10.4.2.	Концентрация электронов и дырок в примесном полупроводнике.....	329
10.4.3.	Концентрация электронов и дырок в разрешенных зонах для случая вырождения .....	330
10.5.	Энергия Ферми. Критерий вырождения электронного газа.....	331
10.6.	Проводимость металлов .....	334

10.6.1. Типичные свойства металлов .....	335
10.6.2. Свободные электроны и положительные атомные остатки (ионы) ....	336
10.6.3. Хаотическое и упорядоченное движение электронов .....	336
10.7. Классическая теория свободных электронов Друде–Лоренца .....	337
10.8. Кинетическое уравнение Больцмана .....	340
10.9. Дифференциальный закон Ома для невырожденного электронного газа.....	342
10.10. Подвижность свободных носителей заряда при различных механиз- мах рассеяния.....	343
10.11. Проводимость в полупроводниках .....	346
Задачи .....	347

## Глава 11

### Оптические свойства твердых тел ..... 348 |

11.1. Взаимодействие электромагнитного излучения с твердым телом .....	348
11.2. Оптические характеристики металлов, диэлектриков и полупровод- ников.....	349
11.3. Генерация и рекомбинация в полупроводниках и диэлектриках .....	352
11.3.1. Излучательная рекомбинация в прямозонных и непрямозонных полупроводниках.....	355
11.3.2. Безызлучательная рекомбинация с участием глубоких примесей .....	358
11.3.3. Экситоны Френкеля и Ванье–Мотта.....	359
11.4. Уравнение непрерывности .....	364
11.5. Электрон-фононные взаимодействия. Полярон Фрелиха .....	365
Задачи .....	366

## Глава 12

### Сверхпроводимость ..... 367 |

12.1. Эффект Мейснера. Сверхпроводники первого и второго рода .....	368
12.2. Изотопический эффект .....	372
12.3. Элементы зонной теории сверхпроводимости Бардина–Купера– Шриффера. Куперовские пары.....	374
12.4. Эффекты Джозефсона .....	379
12.5. Высокотемпературная сверхпроводимость .....	381
12.6. Применение сверхпроводников .....	387
Задачи .....	389

## Глава 13

### Равновесие фаз и фазовые переходы ..... 390 |

13.1. Термодинамические потенциалы .....	393
13.1.1. Условия фазового равновесия.....	395
13.2. Классификация фазовых переходов.....	400
13.3. Фазовые переходы в твердом состоянии.....	403
13.3.1. Кристаллизация. Теория образования зародышей .....	411
13.3.2. Роль межфазной границы при фазовых превращениях .....	415

13.4. Стабильность фаз .....	418
13.5. Фазовые переходы металл–диэлектрик .....	419

## Глава 14

### Поверхностные и контактные явления в твердых телах .....

14.1. Термоэлектронная эмиссия с поверхности твердых тел .....	424
14.1.1. Ток термоэлектронной эмиссии в равновесных условиях .....	424
14.1.2. Термодинамическая работа выхода в полупроводниках <i>p</i> - и <i>n</i> -типов .....	426
14.1.3. Твердотельные приборы с электронно-дырочными переходами .....	427
14.1.4. Ток термоэлектронной эмиссии при наличии внешнего поля. Твердотельные катоды .....	436
14.2. Автоэлектронная эмиссия. Туннельные микроскопы .....	440
14.2.1. Туннельная инжекция через треугольный барьер .....	440
14.2.2. Коэффициент прозрачности для туннелирования через треугольный барьер .....	441
14.2.3. Учет закона дисперсии $E(k)$ при туннелировании через потенциальный барьер .....	443
14.2.4. Ток туннельной инжекции через треугольный барьер .....	444
14.2.5. Ток туннельной инжекции через трапециевидный барьер .....	445
14.2.6. Туннельный микроскоп .....	446
14.3. Область пространственного заряда на поверхности. Твердотельные полевые приборы .....	448
14.3.1. Эффект поля .....	448
14.3.2. Область пространственного заряда (ОПЗ) в равновесных условиях .....	450
14.3.3. Заряд в области пространственного заряда .....	453
14.3.4. Типы и устройство полевых транзисторов .....	456
14.3.5. Принцип работы МДП-транзистора .....	457
14.3.6. Дискретные МДП-фотоприемники .....	458
14.3.7. Матрицы фотоприемников с зарядовой связью (ФПЗС) .....	460
Задачи .....	463

## Глава 15

### Аморфные материалы: структура, дефекты, свойства .....

15.1. Характеристики структуры аморфных материалов .....	464
15.2. Дефекты в аморфных материалах .....	469
15.2.1. Собственные точечные дефекты в аморфных материалах .....	470
15.2.2. Собственные сеточные дефекты в аморфных материалах .....	472
15.2.3. Примесные точечные дефекты в аморфных материалах .....	475
15.2.4. Собственные объемные плоские и линейные дефекты в аморфных материалах .....	476
15.3. Свойства некоторых аморфных материалов .....	479

### Приложение А .....

Работа выхода из металлов ( $\phi$ ) .....	483
Свойства диэлектриков .....	483

Универсальные физические постоянные.....	483
Полезные соотношения.....	483
Физические параметры важнейших полупроводников .....	484
<b>Приложение Б</b> .....	485
<b>Приложение В</b> .....	487
Нобелевские премии за работы по физике и химии твердого тела .....	487
<b>Приложение Г</b> .....	502
Графен .....	502
Г.1. Атомная структура графена.....	503
Г.2. Электрические свойства графена .....	505
Г.3. Применение графена .....	511
<b>Решение задач</b> .....	513
<b>Список рекомендованной литературы</b> .....	545
<b>Основные обозначения</b> .....	552
<b>Предметный указатель</b> .....	555
<b>Об авторах</b> .....	559



# Предисловие

Учебное пособие «Физика твердого тела для инженеров» базируется на лекционном курсе, который в течение длительного времени читается на кафедре физики твердого тела для студентов физико-технического факультета Петрозаводского государственного университета.

Студенты, заканчивающие университеты по инженерным специальностям, таким как «физическая электроника», должны разбираться в вопросах, связанных с теорией твердого тела и ее приложениями на практике. К настоящему времени издано достаточно много учебных пособий по этой обширной тематике, ориентированных в основном на студентов-физиков. Среди них необходимо отметить такие книги, как «Физика твердого тела» Н. Ашкрофта и Н. Мермина, «Введение в физику твердого тела» Ч. Киттеля, «Теория твердого тела» О. Маделунга. В этих и других учебниках с различной степенью сложности изложения материала приведены теоретические основы, дающие понимание большинства вопросов, связанных со строением твердого тела и процессами, происходящими в нем. Однако математический аппарат, используемый авторами, рассчитан на студентов-физиков, достаточно ознакомленных с большинством разделов теоретической физики: квантовой механики, статистической физики, теории поля.

Среди учебных пособий, ориентированных на инженеров, необходимо отметить книгу Ч. Уэрта и Р. Томсона «Физика твердого тела», русскоязычная версия которой была опубликована издательством «Мир» в 1969 году. За это время появились многие инженерные приложения физики твердого тела, особенно в области электроники, которые необходимо знать современным инженерам. Кроме того (что касается переведенных англоязычных изданий), различие в учебных планах зарубежных и российских вузов не позволяет в полной мере воспользоваться переводными учебными пособиями. Не последней причиной, побудившей авторов к написанию книги, является недоступность и редкость прекрасных учебников по физике твердого тела таких авторов, как Ч. Киттель, О. Маделунг, G. Grosso, R. Van Overstaeten.

В вузовские образовательные стандарты по инженерным специальностям не включены в качестве обязательных курсы теоретической физики, курсы кристаллографии, физики полупроводников и физики диэлектриков, на которых базируются либо в которых далее развиваются основные положения физики твердого тела. По этой причине авторы структурировали изложение материала в книге таким образом, чтобы вычлнить по главам тепловые, магнитные, диэлектрические, электрические и оптические свойства твердых тел. В каждой главе приведены теоретическое описание процессов и примеры инженерной реализации эффекта либо явления в приборах и устройствах. Уровень математического аппарата, используемый при изложении материала, находится в рамках вузовского курса по высшей математике для инженерных специальностей.

Учебное пособие по структуре и содержанию соответствует государственному образовательному стандарту высшего профессионального образования для специальности 210101 «Физическая электроника» в разделе специальных дисциплин федерального компонента СД.Ф.1.1 «Физика твердого тела». Для специальности 010701 «Физика» этот курс находится также в разделе дисциплин федерального компонента СД.Ф.0.1 с наименованием «Физика конденсированного

состояния». По другим направлениям и специальностям подготовки, ведущимся в Петрозаводском государственном университете, данный курс находится в рамках естественнонаучного компонента государственного образовательного стандарта, устанавливаемого вузом.

В предлагаемом учебном пособии представлено систематизированное и доступное изложение основ физики твердого тела, содержащее как основные элементы теории, так и практические приложения физики твердого тела в приборах и устройствах.

В первой главе книги представлена классификация веществ в конденсированном состоянии, принципы строения кристаллов и аморфных твердых тел, кратко изложены основы структурной кристаллографии. Здесь же проведен обзор методов, существующих для определения структуры веществ, находящихся в конденсированном состоянии. Вторая глава посвящена рассмотрению вопроса о силах, удерживающих частицы вместе в твердых телах. Третья глава книги содержит данные о дефектах в кристаллах и рассматривает механизмы диффузии. Далее рассматриваются механические свойства твердых тел (гл. 4), теория колебаний атомов кристаллической решетки (гл. 5) и на ее основе тепловые свойства твердых тел (гл. 6). Главы 7 и 8 посвящены рассмотрению магнитных и диэлектрических свойств вещества в твердом состоянии. В главах 8–11 рассмотрены вопросы, связанные с электрическими и оптическими свойствами твердых тел: основы зонной теории, равновесные носители, кинетические явления и неравновесные носители. В отдельную главу (гл. 12) включены сведения о сверхпроводящем состоянии вещества, а в главах 13 и 14 рассматривается теория фаз и фазовых переходов и, соответственно, поверхностные контактные явления в твердых телах.

В рамках подготовки к изданию учебного пособия «Физика твердого тела для инженеров» Р. Н. Осауленко была разработана электронная версия указанного учебного пособия, которая представлена на сайте кафедры физики твердого тела.

В конце каждой главы приведены задачи, а в конце учебного пособия — решения этих задач. Сформирован и приведен предметный указатель.

В Приложении приведены таблицы с физическими параметрами твердых тел, периодическая таблица химических элементов и таблица, в которой кратко описаны 29 нобелевских премий по физике за открытия и исследования в области физики твердого тела. В периодической таблице элементов авторы использовали англоязычные наименования элементов как наиболее распространенные в научной среде.

Список литературы структурирован по четырем направлениям и включает 119 ссылок. В их числе монографии и научные издания — 44 наименования [1–44], учебники и учебные пособия — 59 наименований [45–103], сборники задач — 4 наименования [140–143], энциклопедии и справочники — 12 наименований [144–155].

В заключение авторы выражают благодарность преподавателям и сотрудникам кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета за полезные советы и замечания, а также Н. Б. Осауленко за помощь в подготовке иллюстраций для учебного пособия. Особая благодарность авторов научному редактору профессору кафедры физики твердого тела ПетрГУ Л. А. Алешиной за замечания и предложения по содержательной части книги, а также кропотливую корректировку текста.

## Предисловие ко второму изданию

Со времени первого издания учебного пособия «Физика твердого тела для инженеров» прошло 5 лет. В значительной степени материал, изложенный в книге, базировался на курсе лекций «Физика твердого тела» и «Физика конденсированного состояния», читаемых на протяжении многих лет для студентов инженерных специальностей физико-технического факультета Петрозаводского государственного университета. Необходимость появления учебного пособия, рассчитанного на поддержку указанных лекционных курсов, была связана с тем, что в большинстве существующих учебников материал изложен с привлечением серьезного математического аппарата и рассчитан на хорошую подготовку студентов по теоретической физике. Вместе с тем в вузовские образовательные программы для инженерных специальностей не включены необходимые курсы. С другой стороны, те учебные пособия, где основные вопросы физики твердого тела рассматриваются в вариантах, в той или иной степени адаптированных для будущих инженеров, либо труднодоступны, либо не переведены на русский язык. Пятилетний опыт показал, что учебное пособие «Физика твердого тела для инженеров» востребовано и успело стать хорошей поддержкой для одноименного курса лекций. С другой стороны, возникла необходимость доработки и внесения изменений и исправлений в первый вариант книги. Авторами получены отзывы, включающие в себя как положительную оценку учебника со стороны преподавателей, аспирантов и студентов, так и некоторые замечания, связанные с допущенными неточностями и опечатками. Кроме того, за прошедшие с момента первого издания учебника годы физика твердого тела, как и любая фундаментальная наука, значительно шагнула вперед. В частности, это касается появления новых материалов с уникальными свойствами. По этой причине материал книги был несколько модифицирован и расширен.

Первая глава дополнена новым разделом «Квазикристаллы», посвященным структуре и свойствам этих интереснейших объектов, за открытие которых израильский ученый Даниэль Шехтман в 2011 году был удостоен Нобелевской премии. Из этой главы исключен параграф, в котором рассматривались методы определения структуры аморфных твердых тел. Вместо него в учебное пособие включена пятнадцатая глава, где приводятся сведения о структуре аморфных материалов и методах ее определения, а также рассмотрены вопросы, касающиеся природы дефектов и свойств этих объектов. Появилось приложение, в котором кратко представлены сведения о недавно открытом материале — графене. Здесь приведены данные, касающиеся атомной и зонной структуры графена. Библиография к тексту учебника пополнилась 27 литературными источниками [104–139], также дополнен перечень понятий в предметном указателе.

Авторы по-прежнему глубоко признательны сотрудникам и преподавателям кафедры физики твердого тела ПетрГУ за помощь в подготовке второго издания учебного пособия, а также тем, кто своими замечаниями и полезными советами помог улучшить качество представленного ниже материала.

# ГЛАВА I

## ПРИНЦИПЫ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ. ЭЛЕМЕНТЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

### I.1. Классификация конденсированных сред

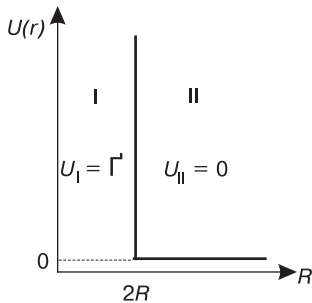
Из агрегатных состояний вещества два — жидкое и твердое — называются конденсированными. В обоих состояниях тела представляют собой совокупности сильно взаимодействующих частиц (атомов, электронов, ядер и т. д.). Расстояния между частицами в этих телах устанавливаются так, чтобы силы притяжения и отталкивания были уравновешены. Поэтому конденсированные системы оказывают большое сопротивление изменению объема. Те из них, которые кроме этого оказывают сильное сопротивление изменению формы, называют твердыми системами, или твердыми телами. Жидкости легко меняют форму, но не объем. На границе между жидкими и твердыми телами находятся аморфные материалы, которые сохраняют форму длительное, но не бесконечно долгое время.

Более детальная классификация конденсированных сред может быть проведена на основе представлений о характере взаимного расположения составляющих их частиц. Для выяснения структурных закономерностей, возникающих при конденсации системы частиц, предложена модель, основывающаяся на представлении о системе, состоящей из абсолютно несжимаемых и не притягивающихся друг к другу шаров [55].

Пусть модельная система состоит из совокупности  $N$  несжимаемых шаров радиуса  $R$ . Потенциал взаимодействия таких шаров  $U(r)$  ( $r$  — расстояние между центрами шаров) будет иметь вид бесконечно высокой ступени (рис. 1.1).

В области I ( $0 \leq r \leq 2R$ ) величина потенциала взаимодействия стремится к бесконечности  $U_I \rightarrow \infty$ , в области II ( $r > 2R$ )  $U_{II} = 0$ . Это значит, что взаимодействие шаров сводится только к бесконечным силам отталкивания, возникающим при соприкосновении шаров. Разместим  $N$  несжимаемых шаров хаотически в объеме  $V$  и рассмотрим структуру системы в зависимости от некоторого параметра  $p = V/v$ , обратно пропорционального концентрации частиц. Здесь  $v = Nv_0 = \frac{4}{3}\pi R^3 N$  — суммарный объем всех шаров, а  $v_0$  — объем одного шара. Большим значениям параметра  $p$  ( $p \rightarrow \infty$ ) формально отвечает разбавленный

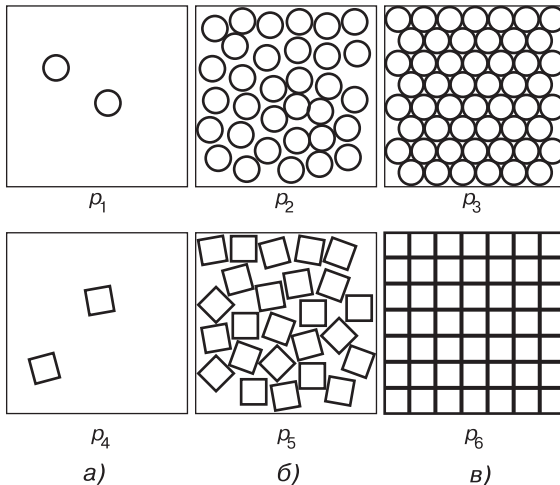
раствор частиц в пустоте, среднее расстояние между частицами в этом случае больше их диаметра. Это состояние можно сравнить с моделью идеального газа.



**Рис. 1.1.** Потенциальная энергия двух несжимаемых, непритягивающихся шаров радиуса  $R$

Будем увеличивать число шаров либо уменьшать объем системы до тех пор, пока частицы не начнут соприкасаться друг с другом. В этом случае среднее расстояние между ними станет  $r_{cp} = 2R$ , и силы отталкивания остановят процесс сжатия. При малых значениях  $p$  получим разбавленный раствор пустоты в *конденсате* частиц. Следовательно, конденсированное состояние можно охарактеризовать непрерывной сеткой контактных или, иначе говоря, *координационных* связей, проходящих через весь объем системы. Этому состоянию соответствуют значения  $p \sim 1 \div 3$  в зависимости от формы частиц и *координационного числа*  $n$ , равного числу ближайших соседей, окружающих данную частицу системы. В нашей модели такими частицами являются шары, соприкасающиеся с каким-либо данным шаром.

Представление о характере «структуры» газа и конденсированной системы можно получить на примере двумерных диаграмм (рис. 1.2), построенных для частиц круглой и квадратной формы. «Структура» газа (если в случае газа вообще можно говорить о какой-либо структуре) (рис. 1.2, а) неупорядоченная, в ней отсутствуют соприкасающиеся частицы. Значения параметра  $p$  здесь велики, а координационное число  $n = 0$ . Если в газе образуются молекулы или временные группы частиц, то можно говорить о внутримолекулярных координационных числах (например, в молекулах водяного пара они равны соответственно 1 и 2 для атомов водорода и кислорода). При этом межмолекулярное координационное число по-прежнему остается равным нулю.



**Рис. 1.2.** Двумерные диаграммы систем круглых и квадратных частиц ( $p_1 > p_2 > p_3$ ;  $p_4 > p_5 > p_6$ ;  $p_6$  имеет минимальное значение, равное 1)

Конденсированная система может находиться в двух принципиально разных структурных состояниях: неупорядоченном («жидкость» и «аморфное тело», рис. 1.2, б) и упорядоченном («кристалл», рис. 1.2, в). В неупорядоченной структуре координационное число от частицы к частице флуктуирует около среднего значения  $n = n_{cp} \pm \Delta n$ . Упорядоченная структура характеризуется *законом периодичности*. Его смысл в том, что одинаковые или структурно эквивалентные частицы имеют равные координационные числа  $n_i = \text{const}$ , где  $i$  — номер семейства структурно эквивалентных частиц. Этот закон нарушается только на границе системы.

Моделью трехмерной неупорядоченной системы может служить сыпучее тело (шарики, крупа, песок и т. д.), насыпанное в сосуд и уплотняемое силой тяжести. При легких встряхиваниях сосуда объем пустот уменьшается и плотность системы несколько возрастает. По аналогичной причине (т. е. уменьшение объема пустот) уменьшается объем большинства жидкостей при кристаллизации и возрастает координационное число. Увеличение объема, наблюдаемое при кристаллизации некоторых жидкостей (например воды), связано с уменьшением координационного числа при переходе жидкость—кристалл. Оно объясняется образованием в кристалле направленных связей.

Структурный переход от газа к жидкости можно осуществить непрерывно, путем одновременного сжатия по всему объему газа. При достаточно большом уплотнении любой системы несжимаемых частиц в ней возникает особенность, обусловленная закономерностью в расположении ближайших соседей. Центры таких частиц будут отстоять друг от друга на расстояниях, приблизительно равных диаметру частиц. Эта структурная закономерность, или *корреляция*, носит название *ближнего порядка*. Корреляция в расположении первых соседей вызовет корреляцию в расположении вторых и ряда следующих соседей. Однако некоторый разброс в относительном расположении частиц  $\Delta r/r$  с увеличением расстояния между ними уменьшает степень корреляции при удалении от какой-либо частицы системы, принятой в качестве исходной. Радиус области ближнего порядка, или *радиус корреляции*, определяет степень неупорядоченности структуры. В жидкостях и аморфных телах этот радиус обычно составляет несколько межатомных расстояний.

Ближний порядок является отличительным признаком конденсированной системы и отсутствует в разреженном газе. В газе, сжатом до плотности жидкости или стекла, даже при температурах выше критической возникает ближний порядок. Ближний порядок есть следствие несжимаемости частиц, т. е. геометрии, обусловленной силами отталкивания. Характеристикой неупорядоченной структуры является *функция распределения частиц*, которую мы рассмотрим ниже в применении к аморфным телам.

Упорядоченная система, соответствующая некоторому закону периодичности, обладает строгой корреляцией в расположении как близких, так и сколь угодно удаленных друг от друга частиц. Это свойство системы частиц называется *дальним порядком*. Конденсированная система с дальним порядком представляет собой идеальный кристалл. В системе координат, связанной с кристаллической структурой, можно точно указать координаты всех ее узловых точек, положение которых определяет положение элементов структуры (атомов, молекул, групп атомов).

Вероятность распределения узлов периодической структуры описывается  $\delta$ -функцией, которая равна нулю во всем объеме ( $\delta = 0$ ), кроме узловых точек, в которых  $\delta = 1$ . Если провести через какой-либо элемент структуры радиус-вектор, блуждающий, как луч прожектора, и зафиксировать его положение в тот момент, когда он встретит другой узел, то, продолжив его в пространстве, получим прямую с периодически расположенными узлами. Плотность вероятности вдоль узловой прямой можно изобразить периодической «гребенкой» из бесконечно тонких зубцов с высотой  $\delta = 1$ . Длина периода будет зависеть от направления узловой прямой в структуре [55].

### 1.1.1. Кристаллическое состояние и его классификация

В окружающем нас мире имеется огромное число веществ в кристаллическом состоянии, которым присущи многие весьма разнообразные свойства, определяемые как различным внутренним строением, так и природой атомов, входящих в их состав. Вообще кристаллическое состояние можно определить как такое состояние вещества, в котором составляющие его атомы, молекулы либо группы атомов (в дальнейшем будем называть их частицами) расположены строго периодически, образуя геометрически закономерную кристаллическую структуру. Однако, несмотря на общность такого представления, кристаллические тела в реальности могут иметь различные виды [59].

#### а) Идеальные монокристаллы

Как и любая идеализация, идеальные монокристаллы представляют собой некую модель, с помощью которой легко представить атомное строение кристаллического твердого тела. В рамках этой модели имеет место *трансляционная симметрия* в расположении частиц. Определим кристалл как тело, состоящее из частиц, расположенных в пространственной решетке так, что можно ввести три некопланарных вектора элементарных трансляций (перемещений)  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ . Перемещающая кристалл как целое параллельно самому себе на вектор  $\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ , где  $m$ ,  $n$  и  $p$  — произвольные целые числа, мы можем тем самым построить всю кристаллическую решетку. Таким образом, идеальный монокристалл обладает свойством инвариантности относительно смещения:  $f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R})$ , где  $\vec{r}$  — вектор, связывающий начало координат (принятое в произвольной частице) с любой другой частицей. Трансляционная симметрия в идеальном монокристалле эквивалентна существованию дальнего порядка в расположении частиц.

#### б) Монокристаллы с дефектами

Дефекты — это нарушения идеального дальнего порядка. По своему характеру они подразделяются на точечные, линейные, плоские и объемные.

Число дефектов в кристалле может быть как очень мало, так и сравнимо с числом атомов в нем. Например, в сплавах металлов такие дефекты вызваны введением в расплав основного металла различных компонентов. В зависимости от концентрации дефектов в кристаллическом материале свойства его могут кардинально меняться. В этом случае можно говорить о сохранении дальнего порядка лишь в среднем.

в) *Поликристаллы*

Это наиболее распространенное в природе состояние вещества. Поликристаллы состоят из большого числа различным образом ориентированных малых кристаллов (*кристаллитов*), представляющих собой идеальные монокристаллы или монокристаллы с дефектами. В них дальний порядок сохраняется только в пределах одного кристаллита.

г) *Двумерные квазиплоские системы*

К таким телам относятся пленки или поверхностные слои, возникающие по тем или иным причинам на поверхности твердых тел. Трансляционная симметрия в них имеет место лишь параллельно поверхности слоя. Особые свойства пленок обусловлены различием сил, действующих на их внешнюю и внутреннюю поверхности.

д) *Квазикристаллы*

Их существование обнаружено в 1984 году в сплаве алюминия (Al) и марганца (Mn), полученном быстрым (1000 К в 1 мс) охлаждением расплава. Структурные единицы в них представляют собой *кластеры*, существующие в виде икосаэдров из атомов Al, «вставленных» во вдвое большие икосаэдры из атомов Mn. Кластеры располагаются в пространстве квазипериодически.

е) *Фуллерены*

Впервые фуллерен был смоделирован группой ученых из США в 1985 году, а затем получен теми же учеными экспериментально испарением графита при высоких ( $\sim 1000$  °C) температурах. Фуллерен представляет собой семейство шарообразных замкнутых полых молекул углерода разных размеров. Разные фуллерены отличаются числом атомов углерода в молекуле. Их общая химическая формула  $C_n$ , где  $n$  — количество атомов углерода, образующих данную молекулу фуллерена. На сегодня известны фуллерены  $C_{32}$ ,  $C_{44}$ , ...,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{92}$ , ...,  $C_{240}$ ,  $C_{550}$ , ...

ж) *Жидкие кристаллы*

Жидкие кристаллы представляют собой промежуточные фазы, находящиеся в жидком состоянии, которые характеризуются только ближним порядком в расположении частиц и одновременно обладают анизотропией (зависимостью свойств от направления), характерной для кристаллов. Жидкие кристаллы существуют в определенном температурном интервале, ниже которого кристаллизуются во вполне упорядоченный кристалл, а выше — «плавятся» в изотропную жидкость. Они являются молекулярными веществами и обладают структурной упорядоченностью, промежуточной между кристаллической и жидкостной.

### 1.1.2. Аморфное состояние

В аморфных твердых телах отсутствует трансляционный дальний порядок. Расстояния между соседними атомами близки к средним значениям, поэтому считается, что в аморфных телах реализуется ближний порядок в расположении атомов. Конфигурация ближайшего окружения, как правило, соответствует таковой в одной из кристаллических фаз данного соединения. С ростом расстояния



от атома, выбранного за начальный, взаимная корреляция в их расположении все больше нарушается. Относительный порядок в аморфном твердом теле обычно сохраняется только в пределах  $3 \div 5$  межатомных расстояний. Поэтому аморфные тела в основном *изотропны*, т. е. их свойства одинаковы по всем направлениям внутри тела, в отличие от кристаллов, проявляющих свойство *анизотропии* [11, 37, 68].

Одна из форм существования некристаллических аморфных твердых тел — стеклообразное состояние. Среди всех других видов некристаллических твердых тел стеклообразные вещества отличаются тем, что они получаются при переохлаждении жидкости (оксидного расплава, водного раствора солей, полимера в текучем состоянии, жидкого металлического расплава и т. д.). Процессы охлаждения осуществляются с такой скоростью, что кристаллизация не успевает произойти до перехода вещества в твердое состояние. В этом случае подвижность составляющих жидкость частиц становится столь малой, что скорость процесса кристаллизации стремится к нулю и вещество может сохраняться в твердом аморфном состоянии сколь угодно длительное время.

### 1.1.3. Жидкое и газообразное состояния

Жидкое состояние вещества является промежуточным между твердым и газообразным состояниями. Отличаясь от твердого тела и газа, жидкость имеет черты сходства с каждым из этих состояний [98, 99].

Жидкость, как и газ, принимает форму сосуда, в котором она находится. Молекулы жидкости и газа совершают хаотические перемещения, сталкиваясь друг с другом. Однако, наряду с этим, имеются существенные качественные различия этих двух состояний.

Расстояние между молекулами газа при невысоких давлениях много больше радиусов самих молекул, т. е. практически весь объем, занятый газом, остается свободным. В жидкости же большая часть объема занята молекулами, так что свободный объем много меньше объема, занятого молекулами.

Средняя кинетическая энергия частиц газа определяется абсолютной температурой  $T$  и равна  $\frac{3}{2}k_B T$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана. Эта энергия больше потенциальной энергии их взаимодействия  $U$ . Напротив, в жидкости потенциальная энергия взаимодействия молекул больше средней кинетической энергии их движения.

В газе частицы сталкиваются при их поступательном движении, причем частота столкновений зависит от массы частиц, их размеров и температуры. В жидкости каждая частица совершает колебательное движение в ограниченной области пространства, которую создают окружающие ее молекулы, амплитуда этих колебаний зависит от свободного объема.

Диффузия частиц в газе происходит в результате их поступательного движения, а в жидкости она совершается в результате перескока частицы из одной свободной области в другую, поэтому коэффициенты диффузии газов во много раз превосходят коэффициенты диффузии жидкостей.

Кроме того, жидкое состояние по ряду важных показателей близко к твердому. Это проявляется, в частности, в том, что межмолекулярные расстояния

в жидкости близки к таковым в твердом теле, т. к. при плавлении последнего объем вещества изменяется незначительно (обычно он увеличивается не более чем на 10 %). Различие в энергиях межмолекулярного взаимодействия в жидкости и в твердом теле также невелико. Это следует из того факта, что теплота плавления  $\Delta Q_{пл}$  много меньше теплоты испарения  $\Delta Q_{исп}$ . Например, для воды  $\Delta Q_{пл} = 6$  кДж/моль, а  $\Delta Q_{исп} = 45$  кДж/моль; для бензола  $\Delta Q_{пл} = 11$  кДж/моль, а  $\Delta Q_{исп} = 48$  кДж/моль [144, 148].

Теплоемкость вещества при плавлении меняется очень слабо, т. е. ее показатели близки для обоих состояний. Отсюда следует, что характер теплового движения частиц в жидкости в некоторой степени схож с таковым в твердом теле. Жидкость, как и твердое тело, выдерживает без разрыва большие растягивающие усилия.

Различие между жидкостью и твердым телом заключается в текучести: твердое тело сохраняет свою форму, жидкость даже под влиянием небольшого усилия легко ее меняет. Эти свойства вытекают из таких особенностей строения жидкости, как сильное межмолекулярное взаимодействие, ближний порядок в расположении молекул и способность молекул сравнительно легко менять свое положение.

При нагревании жидкости от температуры замерзания до температуры кипения ее свойства плавно меняются, с нагреванием постепенно усиливаются черты сходства жидкости с газом.

## 1.2. Кристаллическая решетка

Особенность строения кристаллических веществ состоит в наличии периодичности в расположении образующих их частиц. Она обусловлена действием многих сил или процессов, возникающих при взаимодействии частиц. Абстрактным геометрическим построением, позволяющим выяснить законы симметрии структуры кристалла, является *пространственная решетка*. Она строится как трехмерная периодическая сетка, соединяющая идентичные точки кристалла, называемые *узлами решетки* [83]. Следует отметить, что в узлах пространственной решетки может и не быть никаких частиц.

Следует разграничивать понятия кристаллической структуры и пространственной решетки. Кристалл — это совокупность атомов или молекул, определенным образом расположенных в пространстве. Кристаллические структуры изображаются моделями, в которых показано расположение каждого атома относительно его соседей. В кристалле имеется эталон или мотив, путем повторения которого создается целый кристалл. Пространственная решетка же показывает, как распределяются мотивы в пространстве и в общем случае, когда мотив составляет группа атомов или молекул, пространственная решетка отлична от реальной структуры кристалла. Поэтому узел решетки может отличаться от места, занимаемого атомом в кристалле.

Если выбрать произвольный узел 0 и связать его с ближайшими идентичными соседними узлами некомпланарными векторами  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  (рис. 1.3), то на их основе можно заполнить все пространство кристалла узлами, а связывающие их линии образуют периодическую сетку.

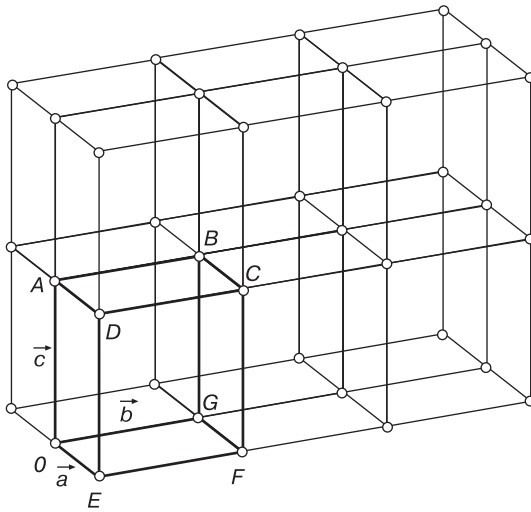


Рис. 1.3. Пространственная решетка. Кругами обозначены узлы — идентичные точки

Векторы  $\vec{R}$ , соединяющие начало координат, выбранное в произвольном узле решетки, с любым ее узлом, называются *векторами трансляций*. Как уже было сказано выше, любой такой вектор можно записать в виде  $\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ , где  $m, n, p$  — целые числа, которые называют *индексами узлов пространственной решетки*. Обозначение узлов решетки —  $[[mnp]]$ . Если трансляция по какой-либо оси для данного узла совершается против направления этой оси, то соответствующий индекс отрицателен и записывается с чертой над ним. На рис. 1.4 показаны индексы нескольких узлов в косоугольной плоской сетке (индекс по третьей оси равен нулю) [75].

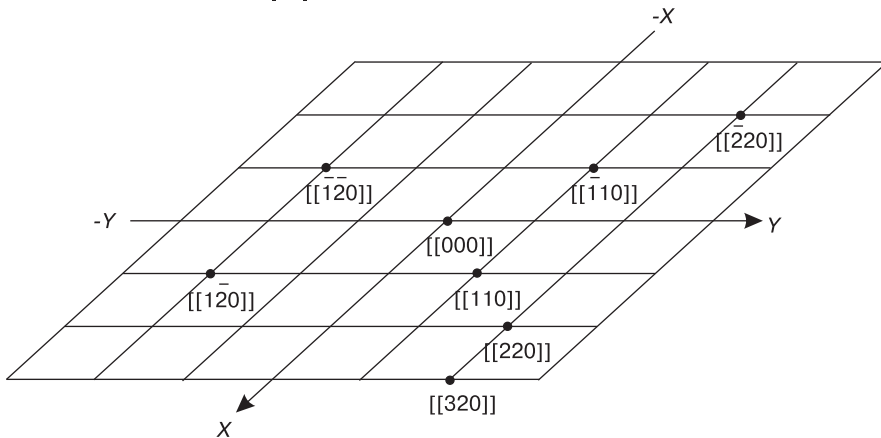


Рис. 1.4. Символы некоторых узлов в косоугольной плоской сетке

### 1.2.1. Элементарная ячейка. Базис решетки

Одним из основных представлений, связанных со структурой кристаллов, является понятие об *элементарной ячейке*. В общем случае элементарную ячейку

можно представить как минимальный объем кристалла, параллельные переносы (трансляции) которого в трех измерениях позволяют построить всю кристаллическую решетку. В качестве элементарной ячейки можно, например, рассмотреть параллелепипед  $OABCDEF$ , показанный на рис. 1.3.

Закономерности строения элементарных ячеек, в частности степень их симметричности, определяют многие свойства кристалла, в первую очередь электрические, магнитные и механические. Элементарная ячейка может содержать как один, так и несколько сортов атомов. Так, у многих металлов, например железа, хрома, меди, серебра, она состоит из одного сорта атома. В тех случаях, когда кристалл состоит из нескольких химических элементов, например натрия и хлора, элементарная ячейка будет содержать два сорта атома: натрий и хлор. Широко распространены кристаллы с элементарной ячейкой, состоящей из нескольких сцепленных друг с другом молекулярных групп, например кристаллы льда или же многих магнитных материалов. Существуют кристаллы, например белковые, элементарная ячейка которых состоит из молекул, содержащих несколько тысяч атомов.

Один из способов построения пространственной решетки состоит в трансляции (размножении) элементарной ячейки, имеющей вид элементарного параллелепипеда, построенного на трех некопланарных векторах  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ , называемых *векторами основных трансляций* (рис. 1.5). За начало этих векторов можно принять любой узел пространственной решетки. Модули векторов  $|\vec{a}|$ ,  $|\vec{b}|$ ,  $|\vec{c}|$  называются *периодами элементарной ячейки*, а углы между ними  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  — *углами элементарной ячейки*. Если весь параллелепипед построен на основных трансляциях  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ , то элементарная ячейка называется *примитивной* (обозначается буквой  $P$ ). Примитивная элементарная ячейка не имеет дополнительных узлов ни внутри себя, ни на поверхности.

Каждый узел, находящийся в вершине элементарной ячейки, принадлежит еще восьми соседним элементарным ячейкам. Поскольку всего узлов (или вершин параллелепипеда) восемь, то  $(8 \cdot \frac{1}{8} = 1)$  и на примитивную элементарную ячейку приходится всего один узел.

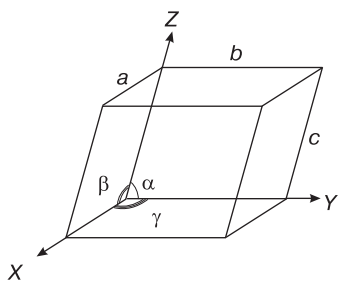


Рис. 1.5. Элементарная ячейка

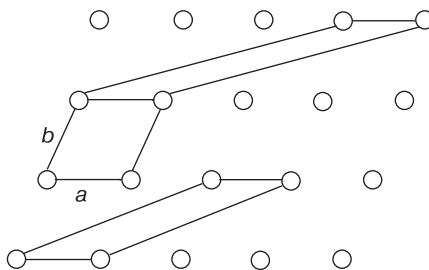


Рис. 1.6. Различные способы выбора элементарных ячеек

Казалось бы, что выбор элементарной ячейки произволен. На рис. 1.6 все три плоские ячейки примитивны. Хотя трансляции в двух из них и не являются кратчайшими, но любая из них воспроизводит при переносе параллельно самой себе

в двух направлениях всю «структуру кристалла». Однако Бравэ были сформулированы 3 правила выбора элементарных ячеек, выполняемые в указанной ниже последовательности.

1. Симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии кристалла.
2. Элементарная ячейка должна иметь максимальное число равных ребер и равных углов.
3. При условии выполнения двух первых правил элементарная ячейка должна иметь минимальный объем.

При выполнении этих правил элементарная ячейка, в отличие от примитивной, кроме узлов в вершинах, может иметь дополнительные узлы.

Совокупность координат всех узлов, приходящихся на элементарную ячейку, называют ее *базисом*. В отличие от индексов узлов кристаллической решетки, индексы базиса могут быть дробными. Они показывают доли векторов элементарных трансляций по соответствующей оси для данного узла базиса элементарной ячейки. Сложную ячейку обычно выбирают так, чтобы узлы находились либо в центрах граней, либо в центре объема. Поэтому принята система наиболее распространенных видов сложных ячеек.

Приведем примеры сложных элементарных ячеек, в узлах которых находятся атомы одного сорта.

*Объемноцентрированная ячейка* (обозначается буквой I) (рис. 1.7, а). Кроме узла, находящегося в начале координат, она имеет дополнительный узел, расположенный на пересечении телесных диагоналей. Таким образом, на данную элементарную ячейку приходится всего два узла и ее базис  $[[000]], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ .

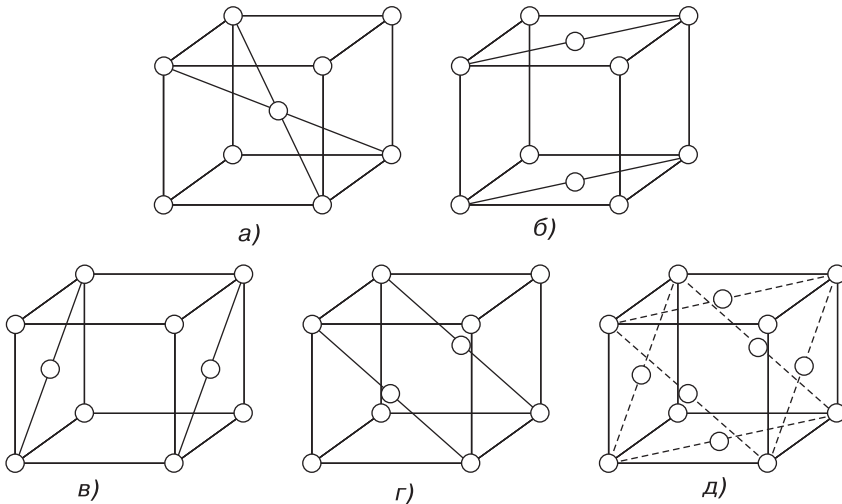


Рис. 1.7. Примеры элементарных ячеек

*Базоцентрированная ячейка* (обозначается буквой С) (рис. 1.7, б), так же, как и объемноцентрированная, характеризуется базисом из двух узлов, индексы

которых  $[[000]]$ ,  $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]]$ . На рисунке видно, что в этой ячейке дополнительные узлы находятся в центрах граней, перпендикулярных оси  $c$ . Ясно, что данные узлы принадлежат этой ячейке только наполовину, но т. к. таких граней в ячейке две, то ей принадлежит один узел, находящийся на грани.

*Бокоцентрированная ячейка.* Возможны два варианта: А-ячейка, в которой центрирована грань, перпендикулярная оси  $a$ , и В-ячейка, где дополнительные узлы находятся в центре граней, перпендикулярных оси  $b$ , базисы которых соответственно: А —  $[[000]]$ ,  $[[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$  (рис. 1.7, *г*), В —  $[[000]]$ ,  $[[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]]$  (рис. 1.7, *в*).

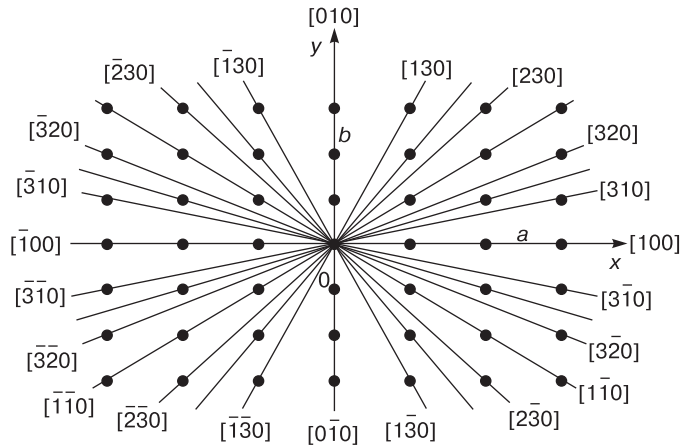
*Гранецентрированная ячейка* (рис. 1.7, *д*) (обозначается буквой F). Дополнительные узлы находятся в центрах граней. Общее число узлов, приходящихся на гранецентрированную ячейку, — четыре. Ее базис  $[[000]]$ ,  $[[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$ ,  $[[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]]$ ,  $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]]$ .

### 1.2.2. Кристаллографические направления, плоскости и зоны

*Кристаллографическим направлением* называют направление прямой, проходящей как минимум через два узла решетки. *Индексы направлений* рассчитываются как разность индексов узлов, через которые проходит прямая.

Приведем пример: пусть прямая проходит через узлы решетки с индексами  $[[111]]$  и  $[[422]]$ , следовательно, индексы направлений можно рассчитать как  $4 - 1 = 3$ ;  $2 - 1 = 1$ ;  $2 - 1 = 1$ . В этом случае индекс направления  $[311]$  (обозначение  $[mnp]$ ). На рис. 1.8 линиями показаны кристаллографические направления в плоской (плоскость  $xy$ ) сетке узлов и соответствующие им символы.

**Рис. 1.8.** Символы некоторых направлений в плоской сетке



#### *Кристаллографические плоскости*

Введем понятие кристаллографической плоскости. Кристалл можно представить в виде совокупности плоскостей, на которых расположены центры частиц.

Пусть плоскость проходит через координатные оси в узлах, которые находятся от начала координат на расстоянии  $ma$ ,  $nb$ ,  $pc$ . Индексы этих узлов соответственно  $[[m00]]$ ,  $[[0n0]]$ ,  $[[00p]]$ . Обратные числа  $1/m$ ,  $1/n$ ,  $1/p$ . Приведем эти числа

к общему знаменателю:  $\frac{np}{mnp}, \frac{mp}{mnp}, \frac{nm}{mnp}$ . Произведения  $np = H, mp = K, mn = L$  представляют собой индексы данной кристаллографической плоскости, которые в кристаллографии носят название *индексов Миллера*. Обозначают индексы Миллера записью в круглых скобках без запятых ( $HKL$ ). Правильно произносить такую запись для конкретной плоскости, например (110), следует как «один-один-ноль». Например, плоскость проходит через узлы  $[[003]]$ ;  $[[020]]$ ;  $[[001]]$ . Обратные числа —  $1/3, 1/2, 1$ , следовательно, данная плоскость имеет индексы Миллера (236). Если плоскость пересекает ось координат в области отрицательных значений, то ее индекс Миллера будет отрицательным и записывается с чертой над ним, например  $(0\bar{1}0)$ .

Вследствие периодичности кристаллической решетки каждая плоскость имеет очень много параллельных ей плоскостей — *семейство плоскостей*. Индексы ближайшей к началу координат плоскости семейства ( $HKL$ ) характеризуют все данное семейство плоскостей (рис. 1.9). Ближайшая к началу координат плоскость семейства отсекает на осях элементарных трансляций  $x, y, z$  отрезки  $a/H, b/K, c/L$ .

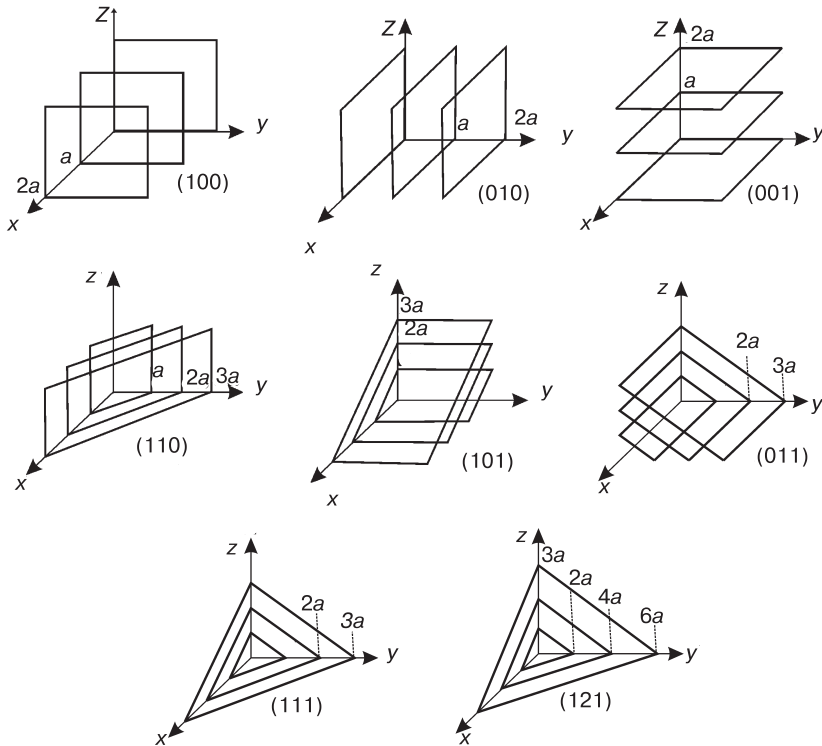


Рис. 1.9. Символы основных плоскостей в кубической решетке

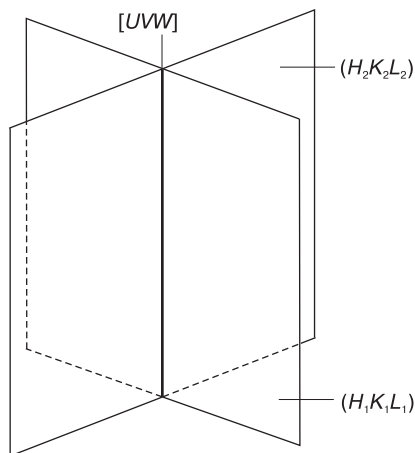
Кристаллографические плоскости одного семейства находятся на равных расстояниях друг от друга. Кратчайшее расстояние между этими плоскостями,

измеренное по нормали к ним, называется *межплоскостным расстоянием* и обозначается  $d_{HKL}$ .

### Кристаллографическая зона

Семейство плоскостей, имеющих общую прямую, называют кристаллографической зоной, а общую прямую — осью зоны (рис. 1.10).

**Рис. 1.10.** Две плоскости с индексами  $(H_1K_1L_1)$  и  $(H_2K_2L_2)$  принадлежат зоне с индексами  $[UVW]$



Если две плоскости с индексами Миллера  $(H_1K_1L_1)$  и  $(H_2K_2L_2)$  принадлежат одной зоне, то *индексы оси зоны*  $U, V, W$  можно найти так:

$$U/V/W = (K_1L_2 - K_2L_1)/(L_1H_2 - L_2H_1)/(H_1K_2 - H_2K_1).$$

Символы оси зоны, как и символы направлений, записываются тремя цифрами в квадратных скобках  $[UVW]$ .

### 1.2.3. Сингонии кристаллов

На основе перечисленных в подпараграфе 1.2.1 принципов выбора элементарной ячейки Бравэ всю совокупность кристаллов можно отнести к семи различным группам, названным *сингониями*. К одной сингонии относятся кристаллы, имеющие одинаковую кристаллографическую систему координат и одинаковую симметрию элементарной ячейки (табл. 1.1) [75].

**Таблица 1.1.** Кристаллографические сингонии и их характеристики

Кристаллографические сингонии	Соотношение между периодами элементарной ячейки	Углы между осями
Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тригональная (ромбоэдрическая)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Моноклиная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



В зависимости от числа равных длин трансляций и углов сингонии принято разделять на 3 категории: высшую, среднюю и низшую. К высшей категории относится кубическая сингония, к средней — гексагональная, тетрагональная и тригональная, и к низшей категории причисляют ромбическую, моноклинную и триклинную сингонии.

В литературе часто можно встретить описание только шести сингоний. Дело в том, что тригональная (или иначе ромбоэдрическая) и гексагональная сингонии имеют одинаковые по форме элементарные ячейки. Поэтому тригональную сингонию принимают за частный случай гексагональной.

### 1.2.4. Решетки Бравэ. Ячейка Вигнера–Зейтца

#### *Решетки Бравэ*



Каждую кристаллическую структуру можно охарактеризовать определенным набором элементарных трансляций. В зависимости от соотношения значений и взаимной ориентации основных трансляций  $a$ ,  $b$ ,  $c$  получаются решетки, отличающиеся друг от друга своей симметрией. Бравэ доказал, что существует всего 14 типов решеток, отличающихся своей симметрией. Они названы *решетками Бравэ*. Среди этих 14 решеток 7 являются примитивными и 7 — базисными. Распределение 14 решеток Бравэ по 7 сингониям показано в табл. 1.2.

#### *Ячейка Вигнера–Зейтца*

Вигнером и Зейтцем был предложен способ построения таких примитивных ячеек, которые обладали бы полной симметрией решетки Бравэ. Этот способ состоит в том, что произвольно выбранный узел решетки Бравэ соединяют прямыми линиями с ближайшими эквивалентными узлами; затем проводят плоскости, перпендикулярные этим прямым и проходящие через их середину (рис. 1.11, *a*). В результате получают замкнутую область пространства с центром в выбранном узле, все точки которой лежат ближе к этому узлу, чем к любому другому узлу решетки. Эта область носит название *ячейки Вигнера–Зейтца*. Она примитивна, поскольку только атом в центре принадлежит ей. Объем ее равен объему элементарной ячейки, построенной на кратчайших трансляциях решетки.

Ячейка Вигнера–Зейтца для примитивной кубической решетки имеет форму куба. Для объемноцентрированной кубической (ОЦК) решетки выберем в качестве исходного узла центральный узел куба. Восемь перпендикулярных плоскостей, проведенных через середины отрезков, соединяющих исходный узел с узлами, находящимися в вершинах куба, образуют правильный восьмигранник (октаэдр). Шесть перпендикулярных плоскостей, проведенных через середины отрезков, соединяющих исходный узел с узлами, находящимися в центре соседних кубов, отсекут шесть вершин октаэдра, образуя четырнадцатигранник. Восемь его граней — правильные шестиугольники, а шесть граней — квадраты (рис. 1.11, *b*). Аналогично можно построить ячейку Вигнера–Зейтца для гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки (рис. 1.11, *в*). Ячейки Вигнера–Зейтца будут в дальнейшем необходимы при рассмотрении тепловых и электрических свойств кристаллических твердых тел.

Таблица 1.2. Решетки Бравэ [83]

Сингония	Тип решетки			
	Примитивная	Базоцентри- рованная	Объемноцентри- рованная	Гранецентри- рованная
Триклинная				
Моноклинная				
Ромбическая				
Тригональная (ромбоэдрическая)				
Тетрагональная				
Гексагональная				
Кубическая				

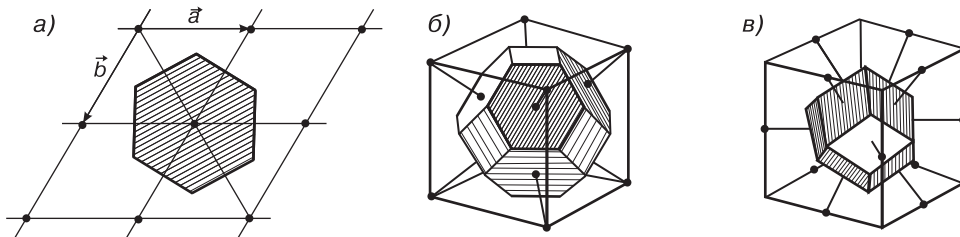


Рис. 1.11. Ячейка Вигнера-Зейтца: *a*) — двумерный случай (заштрихованная область); *б*) — для объемноцентрированной кубической ячейки; *в*) — для гранецентрированной кубической ячейки [74]

### 1.3. Симметрия кристаллов

При описании структуры кристалла необходимо определить сингонию кристалла, т. е. выбрать кристаллографическую систему координат и элементарную ячейку.

ку, определить базис элементарной ячейки и набор операций симметрии, при помощи которых будет осуществляться перенос кристаллической структуры параллельно самой себе.

К операциям (или преобразованиям) симметрии относятся:

1. *Трансляционные преобразования*, определяемые вектором  $\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ .
2. *Операции вращения и отражения*, приводящие к совмещению решетки с самой собой. Их называют *точечными операциями или группами симметрии*.
3. Сложные симметрические преобразования, состоящие из комбинации первых двух операций, образуют пространственные группы симметрии.

### 1.3.1. Точечные операции симметрии

Воображаемые точки, линии и плоскости, с помощью которых осуществляются упомянутые операции вращения и отражения, называются *элементами симметрии*. В кристаллографии для обозначения операций симметрии и соответствующих им элементов симметрии служат специальные символы. Наиболее распространенными из них являются международные символы, принятые Интернациональным союзом кристаллографов, и символика, основанная на формулах симметрии [27]. Перечислим элементы и связанные с ними операции симметрии.

*Центр симметрии (центр инверсии)* — это некая воображаемая точка внутри кристаллической решетки, характеризующаяся тем, что любая прямая, проведенная через нее, встречает идентичные друг другу узлы решетки на равных расстояниях от центра. Симметричное преобразование в центре симметрии — это зеркальное отражение кристаллической решетки в точке. Обозначается центр симметрии буквой *C*.

*Поворотные оси симметрии* представляют собой прямые линии, при повороте вокруг которых на некоторый определенный угол кристаллическая решетка совмещается сама с собой. По формуле симметрии поворотные оси обозначают буквами  $L_n$ , где  $n$  — порядок оси, который может принимать значения только 1; 2; 3; 4; 6. Порядок оси симметрии  $n$  показывает, сколько раз решетка совместится сама с собой при полном повороте вокруг этой оси. Таким образом, поворотные оси определяют вращение вокруг них на углы  $2\pi$  (первый порядок),  $2\pi/2$  (второй порядок),  $2\pi/3$  (третий порядок),  $2\pi/4$  (четвертый порядок),  $2\pi/6$  (шестой порядок), которое приводит к совмещению решетки с самой собой. Геометрические обозначения поворотных осей различных порядков приведены в табл. 1.3. Следует особо отметить, что в кристаллах невозможны оси симметрии 5-го порядка и порядка, большего чем 6. Это ограничение связано с тем, что в кристаллическом состоянии вещество представляет собой систему материальных частиц, симметрично повторяющихся в пространстве. Такие симметричные ряды, непрерывно заполняющие пространство, несовместимы с осями 5-го, 7-го и других порядков. Доказательство этого утверждения можно обнаружить в любом учебнике по кристаллографии.

*Плоскости зеркального отражения* делят фигуру на две части, расположенные друг относительно друга как предмет и его зеркальное отражение.

В интернациональной системе плоскость зеркального отражения принято обозначать символом  $m$  или  $P$  по формуле симметрии.

Совокупностью  $P, C, L_2, L_3, L_4, L_6$  (табл. 1.3) исчерпываются все возможные *точечные операции симметрии первого рода*.

**Таблица 1.3.** Элементы симметрии и их обозначения

Название	Обозначение		Изображение по отношению к плоскости чертежа	
	международн. символ	по формуле симметрии	перпендикулярное	параллельное
Плоскость симметрии	$m$	$P$	$\parallel // =$	
Центр симметрии	$T$	$C$	$C \cdot \bigcirc$	
Поворотные оси симметрии	$n$	$L_n$		
двойная	2	$L_2$		
тройная	3	$L_3$		
четверная	4	$L_4$		
шестерная	6	$L_6$		
Инверсионная ось симметрии	$\bar{n}$	$L_{\bar{n}} = L_{ni}$		
тройная	$\bar{3}$	$L_{\bar{3}} = L_{3i}$		
четверная	$\bar{4}$	$L_{\bar{4}} = L_{4i}$		
шестерная	$\bar{6}$	$L_{\bar{6}} = L_{6i}$		

*Точечные операции симметрии второго рода* представляют собой совместное действие двух операций симметрии: вращение и инверсия в центре симметрии или вращение и отражение в плоскости симметрии.

*Инверсионная ось симметрии* представляет собой сочетание поворота вокруг оси вращения на угол  $2\pi/n$  с одновременным отражением в центре симметрии.

Имеются инверсионные оси первого, второго, третьего, четвертого и шестого порядка (обозначения в международной символике —  $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ ). Инверсионная ось первого порядка  $\bar{1}$  эквивалентна центру симметрии  $C$ , а второго  $\bar{2}$  —

плоскости симметрии  $P$ . Инверсионная ось  $\bar{4}$  всегда одновременно является поворотной осью  $L_2$  (но не наоборот). Инверсионная ось  $\bar{3}$  может рассматриваться как совокупность отдельно действующих оси  $L_3$  и центра инверсии  $C$ .

Кроме инверсионных осей, в точечных операциях симметрии второго рода иногда пользуются так называемыми *зеркально-поворотными осями симметрии*, которые представляют собой сочетание оси симметрии и отражения в плоскости симметрии, перпендикулярной этой оси. Однако в международной символике эти операции симметрии не указываются, поскольку все зеркально-поворотные оси, возможные в кристаллах, можно заменить инверсионными осями симметрии.

Полный список точечных операций симметрии и их обозначений приведен в табл. 1.3 [83].

Совокупность операций симметрии, осуществленных относительно какой-либо точки решетки, в результате чего решетка совмещается сама с собой, называется *точечной группой* или *классом симметрии* кристаллической решетки.

В качестве примера рассмотрим оси симметрии кубической решетки (рис. 1.12). У куба имеется:

- три оси четвертого порядка ( $L_4$ ), проходящие через центры противоположных граней (рис. 1.12, а);
- четыре оси третьего порядка ( $L_3$ ), которые являются пространственными диагоналями куба (рис. 1.12, б);
- шесть осей второго порядка ( $L_2$ ), проходящих через середины пар противоположных ребер (рис. 1.12, в).

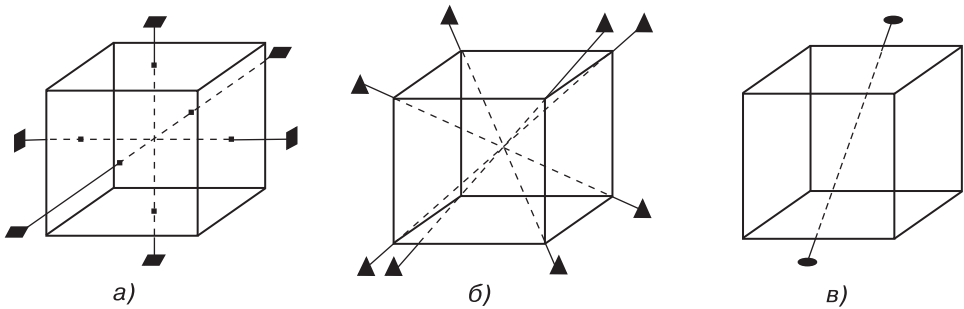


Рис. 1.12. Оси симметрии кубической решетки: а) — оси четвертого порядка, б) — третьего, в) — второго (показана одна из шести)

Все оси симметрии куба пересекаются в одной точке — в центре куба.

### 1.3.2. Пространственные группы симметрии

Построение решетки кристалла путем трансляции элементарной ячейки — это наиболее простой подход к решению данной задачи. Оказалось, что весь кристалл, в узлах кристаллической решетки которого находятся центры атомов одного и того же сорта, можно построить, исходя не из всей ячейки, а из единствен-

ного атома, повторяя его при помощи операций симметрии *пространственной группы*.

В пространственной группе к элементам симметрии точечной группы добавляются операции трансляций. Всего пространственных групп 230. Если система точек представляет собой решетку Бравэ, то каждую поворотную ось симметрии можно заменить винтовой, а каждую плоскость симметрии — плоскостью скользящего отражения.

К пространственным элементам симметрии относятся *винтовые оси симметрии*. Винтовые оси симметрии характеризуют, например, расположение чешуек еловой шишки. У шпильки бесконечной длины с резьбой имеется винтовая ось симметрии бесконечного порядка, а у винта с шестигранной головкой — винтовая ось шестого порядка. По аналогии с простыми инверсионными и зеркально-поворотными осями оси симметрии кристаллической структуры могут быть только двойными, тройными, четверными и шестерными. Различают *правые и левые винтовые оси*. Для правой оси перемещение вдоль нее сопряжено с поворотом по часовой стрелке, а для левой — против часовой стрелки.

Винтовые оси обозначают цифрой, равной порядку оси с добавлением индекса внизу (табл. 1.4) [83]. Частное от деления цифры, стоящей в индексе, на порядок оси дает величину переноса вдоль оси, выраженную через элементарную трансляцию вдоль этой оси. Дробь в табл. 1.4 показывает, на какую долю трансляционного вектора  $\vec{T}$ , совпадающего по направлению с винтовой осью, смещается точка после поворота на соответствующий угол вокруг оси.

Таблица 1.4

Символ	Порядок оси	Трансляция	Характеристика
$2_1$	2	$1/2$	
$3_1$ $3_2$	3	$1/3$ $1/3$	Правая Левая
$4_1$ $4_2$ $4_3$	4	$1/4$ $1/2$ $1/4$	Правая Включает ось симметрии 2-го порядка Левая
$6_1$ $6_2$ $6_3$ $6_4$ $6_6$	6	$1/6$ $1/3$ $1/2$ $1/3$ $1/3$	Правая Правая, включающая ось симметрии 3-го порядка Включает ось симметрии 2-го порядка Левая, включающая ось симметрии 3-го порядка Левая

Операция трансляции четверной винтовой осью  $4_1$  показана на рис. 1.13. Видно, что для нее возможны трансляции  $T/4$ ,  $T/2$ ,  $3T/4$ , результаты которых показаны на правом рисунке точками. При этом поворот вокруг оси трансляции совершается по часовой стрелке. В первом случае осуществляется поворот вокруг оси на  $90^\circ$  и смещение на  $1/4$  трансляционного вектора, во втором — поворот на  $180^\circ$  со смещением, составляющим половину трансляции, и в третьем — поворот на  $270^\circ$  с трансляцией на  $3/4$  длины вектора  $\vec{T}$ .

Вторая операция симметрии — *плоскость скользящего отражения*. Она комбинирует операцию отражения в совокупности с трансляцией вдоль соответствующего направления или, иначе, со скольжением. При этом перенос производится

на величину, равную половине периода трансляции  $a/2$ ,  $b/2$ ,  $c/2$  либо  $(a+b)/2$ ,  $(a+b)/4$ .

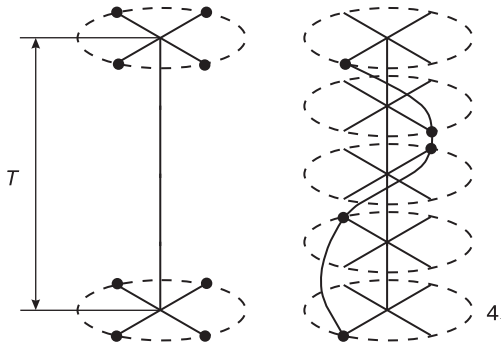


Рис. 1.13. Операции трансляции винтовой осью  $4_1$

Плоскости скользящего отражения с трансляцией  $\frac{a+b}{2}$  называют *клино-плоскостями*, а с трансляцией  $\frac{a+b}{4}$  — *плоскостями алмазного скольжения*.

Таким образом, пространственные группы определяют природу элементов симметрии, создающих калейдоскоп, размножающий характерный для структуры мотив. Это позволяет построить не только элементарную ячейку, но и весь периодический кристалл. Система точек, получающаяся из одной точки путем повторения ее всеми элементами симметрии пространственной группы, называется *правильной системой точек*.

Если размножаемая пространственной группой точка не лежит на элементе симметрии, то говорят, что она находится в *общем положении*, если лежит, то в *частном положении*.

## 1.4. Обратная решетка

В физике твердого тела при анализе многих явлений (дифракция, движение электронов в потенциальном поле, рассеяние фотонов), связанных с периодическим расположением частиц, важную и полезную роль играет *обратная решетка*.

Обратная решетка представляет собой удобную абстракцию, позволяющую математически просто описать условия протекания того или иного явления в твердом кристаллическом теле.

Между векторами элементарных трансляций и периодами обратной решетки существует вполне определенная связь.

Пусть в кристаллической решетке элементарная ячейка определяется тремя элементарными трансляциями  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  (рис. 1.14) [75]. Простейшими плоскими сетками являются сами координатные плоскости. Семейство плоскостей, параллельных векторам  $\vec{b}$  и  $\vec{c}$  (или, другими словами, плоскости семейства (100)), можно изобразить точкой на конце некоторого вектора  $\vec{a}^*$ , перпендикулярного к этим плоскостям. За длину этого вектора примем величину, обратную соответствующему межплоскостному расстоянию  $d_{100} = |Oa_1|$ . Здесь  $|Oa_1|$  — проекция

вектора  $\vec{a}$  на нормаль к плоскости (100). Длину вектора  $\vec{a}^*$  можно определить из условия

$$a^* \cdot |Oa_1| = 1. \quad (1.1)$$

Кроме того, вектор  $\vec{a}^*$  откладывается вдоль нормали к плоскости так, чтобы для наблюдателя, смотрящего вдоль направления  $\vec{a}^*$ , вращение от  $\vec{b}$  к  $\vec{c}$  совершалось по часовой стрелке. В векторном виде эти условия записываются тремя скалярными произведениями:

$$(\vec{a}^* \vec{a}) = 1; \quad (\vec{a}^* \vec{b}) = 0; \quad (\vec{a}^* \vec{c}) = 0. \quad (1.2)$$

Два других вектора  $\vec{b}^*$  и  $\vec{c}^*$  определяют, исходя из сеток на других координатных плоскостях:

$$\begin{aligned} (\vec{b}^* \vec{a}) = 0; \quad (\vec{b}^* \vec{b}) = 1; \quad (\vec{b}^* \vec{c}) = 0; \\ (\vec{c}^* \vec{a}) = 0; \quad (\vec{c}^* \vec{b}) = 0; \quad (\vec{c}^* \vec{c}) = 1. \end{aligned} \quad (1.3)$$

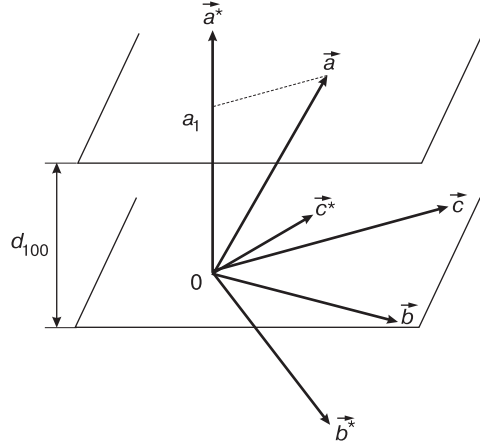


Рис. 1.14. К выводу связи между параметрами прямой и обратной решеток

Проведем три вектора  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  и  $\vec{c}^*$  из какой-либо произвольной точки, которую назовем началом координат обратного пространства. Точечная решетка, построенная на этих векторах, является обратной решеткой для исходной (прямой) решетки кристалла.

Пусть объем элементарной ячейки прямой решетки  $V_{яч}$ , тогда

$$|Oa_1| = \frac{V_{яч}}{\text{Площадь параллелограмма } (\vec{b} \vec{c})} = \frac{V_{яч}}{[\vec{b} \vec{c}]}, \quad (1.4)$$

откуда в соответствии с соотношениями (1.1)–(1.3)

$$a^* = \frac{[\vec{b} \vec{c}]}{V_{яч}}. \quad (1.5)$$

Углы между каждой парой векторов  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$  обозначим  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$ . Они равны по величине двугранным углам триэдра, построенного на векторах  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ , и могут быть вычислены из углов  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  между векторами прямой решетки по формулам:

$$\begin{aligned} \cos \alpha^* &= \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}, \\ \cos \beta^* &= \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma}, \\ \cos \gamma^* &= \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}. \end{aligned} \quad (1.6)$$



Если в кристаллической решетке все углы прямые, то векторы элементарных трансляций  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$  обратной решетки параллельны векторам  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  прямой решетки и обратны им по величине. К этому результату можно прийти из формулы (1.5). Действительно, в этом случае объем элементарной ячейки  $V_{яч} = abc$ , а векторное произведение  $[\vec{b} \vec{c}] = bc$ . Поэтому  $a^* = 1/a$ .

Объем элементарной ячейки обратной решетки равен:

$$V^* = a^*b^*c^* = \frac{1}{abc} = \frac{1}{V_{яч}}, \quad (1.7)$$

откуда

$$V_{яч}V^* = 1. \quad (1.8)$$

Таким образом, объем элементарной ячейки обратной решетки  $V^*$  есть величина, обратная объему элементарной ячейки кристалла. Это соотношение является общим и применимо ко всем кристаллическим решеткам, в том числе и к непрямоугольным.

Любой вектор обратной решетки  $\vec{r}_{HKL}^* = H\vec{a}^* + K\vec{b}^* + L\vec{c}^*$  перпендикулярен плоскости  $(HKL)$  прямой кристаллической решетки, а длина его является величиной, обратной межплоскостному расстоянию:

$$r_{HKL}^* = \frac{1}{d_{HKL}}. \quad (1.9)$$

Итак, прямая и обратная ячейки взаимно сопряжены. Если для описания кристаллической решетки вместо принятой вначале выбрать другую элементарную ячейку, то для элементарной ячейки обратной решетки получится также другая группа из трех векторов, но в целом решетка, построенная таким образом, будет идентична первой. Это следует из прямой связи между любым вектором одной решетки с одним только семейством плоскостей другой вне зависимости от координатных осей. Соответствие между двумя решетками, их взаимосвязь не зависят от выбора элементарной ячейки.

Решетка, обратная обратной решетке, является исходной (прямой) решеткой.

Каждый узел  $[[HKL]]^*$  обратной решетки соответствует семейству параллельных плоскостей  $(HKL)$  прямой решетки.

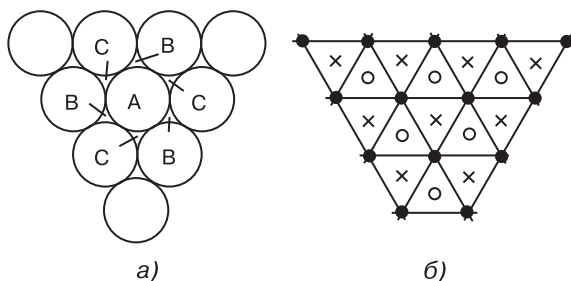
Обратная решетка сама является (по отношению к конкретной решетке Бравэ) решеткой Бравэ. Так, для примитивной кубической ячейки Бравэ со стороной  $a$  обратной является примитивная кубическая ячейка Бравэ со стороной  $1/a$ . Обратная к гранецентрированной есть объемноцентрированная решетка, а прямой объемноцентрированной соответствует обратная гранецентрированная. Это утверждение будет доказано в одной из задач, приведенных в конце этой главы.

## 1.5. Принцип плотной упаковки атомов

Для устойчивости кристаллической структуры необходимо условие минимума ее потенциальной энергии. Реализацию этого условия обеспечивает плотнейшая упаковка структурных единиц при их максимальном сближении. Плотнупакованными называются решетки, в которых при заданном минимальном расстоянии между узлами достигается максимальная концентрация узлов в единице объема.

Атомы и ионы большинства химических элементов обладают сферической симметрией. Если атомы представить в виде малых твердых несжимаемых шаров, между которыми действуют силы взаимного притяжения и отталкивания, то особенности строения большинства кристаллов можно условно рассматривать как пространственную упаковку таких шаров. Шары укладываются так, чтобы упаковка обладала наибольшей симметрией и компактностью. Это условие выполняется, если каждый шар соприкасается с шестью шарами. При этом в плоском слое каждый шар окружен шестью треугольными лунками (пустотами), а каждая из лунок — тремя шарами (рис. 1.15) [54, 74]. Обозначим шары буквами А, а пустоты — буквами В и С.

**Рис. 1.15.** Плотная упаковка шаров: *а)* — плоский слой шаров одинакового радиуса; *б)* — тот же слой, представленный в виде сетки, узлами которой являются центры треугольных пустот, образуемых шарами А



Каждая из пустот типа В и С окружена тремя шарами, следовательно, каждому из этих трех шаров она принадлежит на одну треть. Значит, на каждый шар приходится  $\frac{1}{3} \cdot 6 = 2$  пустоты. Если укладывать следующий слой шаров, то их можно располагать так, чтобы каждый шар следующего слоя лег бы в лунку, образованную тремя соседними шарами. Поскольку треугольных пустот в два раза больше, чем шаров, то следующий слой можно расположить двумя способами: либо в углублениях В, либо С. Такая ситуация возникает при укладке каждого следующего слоя, следовательно, существует бесконечное число возможностей упаковывать шары, причем каждой из них должна соответствовать одна и та же плотность заполнения пространства шарами, равная 74,05 %.

Однако среди большого числа реальных кристаллических структур число таких упаковок ограничено. Чаще всего встречаются *плотнейшая гексагональная* (рис. 1.16) и *плотнейшая кубическая* (рис. 1.17) упаковки. В гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структуре слой В повернут на  $60^\circ$  относительно слоя А. Последовательность укладки в этой структуре  $ABABAB\dots$  или  $ACACAC\dots$ . В кубической упаковке слой располагают перпендикулярно направлению [111] в гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке и чередование слоев имеет вид  $ABCABCABC\dots$ .

Для использования принципа плотной упаковки в качестве модели структуры кристаллов необходимо учитывать число и вид пустот, окружающих каждый атом. В плоском слое на шар приходится две треугольные пустоты, в простран-

<sup>0</sup>Для описания гексагональных кристаллов принято пользоваться четырехосной системой координат, вводя дополнительную ось  $u$ , которая составляет равные углы ( $120^\circ$ ) с осями  $x$  и  $y$  и параллельна оси  $z$ . Символы направлений в этом случае задаются четырьмя индексами  $[mnop]$ .

стве каждый шар окружают пустоты двух сортов: тетраэдрические и октаэдрические.

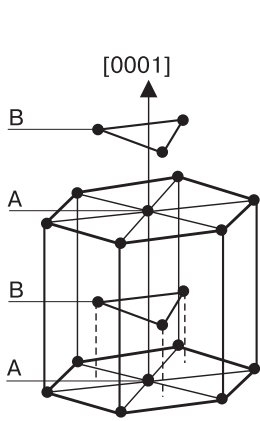


Рис. 1.16. Гексагональная плотнейшая упаковка<sup>1</sup>

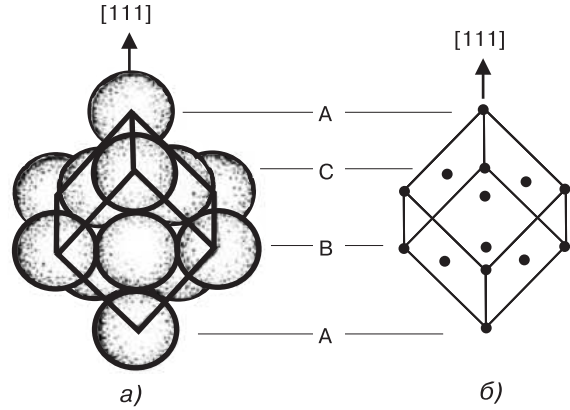


Рис. 1.17. Кубическая плотная упаковка: а) — упаковка шаров в ГЦК-структуре; б) — кубическая гранецентрированная элементарная ячейка

Если треугольную пустоту плоского слоя прикрыть сверху третьим шаром, то пустота в обоих слоях оказывается окружена четырьмя шарами, центры которых образуют правильный тетраэдр. Такая пустота называется *тетраэдрической* (рис. 1.18, а). Если же треугольная пустота второго слоя шаров находится над пустотой первого слоя, тогда возникающая при этом пустота окружена шестью шарами, располагающимися по вершинам октаэдра. Соответственно пустоту называют *октаэдрической* (рис. 1.18, б). (На рис. 1.18 в виде шаровых сегментов показаны части шаров, непосредственно образующие данные виды пустот.)

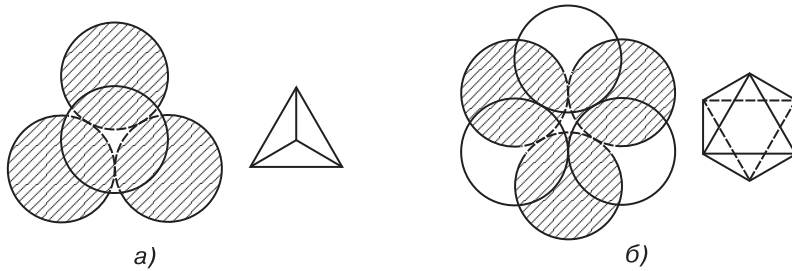


Рис. 1.18. Пустоты в плотной упаковке шаров: а) — тетраэдрическая; б) — октаэдрическая пустоты (шары нижнего слоя заштрихованы) [74]

Число тетраэдрических пустот в плотнейшей упаковке в два раза больше числа октаэдрических. Докажем это утверждение. Каждая октаэдрическая пустота окружена в пространстве шестью атомами, а каждый атом окружен шестью октаэдрическими пустотами. Таким образом, каждая такая пустота принадлежит данному атому на  $\frac{1}{6}$  и, следовательно, на каждый атом приходится  $6 \cdot \frac{1}{6} = 1$

октаэдрическая пустота. С другой стороны, каждый атом одновременно окружен восемью тетраэдрическими пустотами, а каждая из них окружена четырьмя атомами. Следовательно, на каждый атом приходится  $8 \cdot \frac{1}{4} = 2$  тетраэдрические пустоты.

Доля пространства, занимаемого атомами элементарной ячейки от объема ячейки, называется *коэффициентом упаковки*  $\eta = \frac{V_{ат} \cdot n_{ат}}{V_{яч}}$  [%], где  $V_{ат}$  — объем, занимаемый атомом,  $n_{ат}$  — количество атомов, приходящихся на элементарную ячейку,  $V_{яч}$  — объем элементарной ячейки.

Важной характеристикой кристаллической структуры является *координационное число*  $n$ , которое равно числу ближайших соседей, окружающих данный атом. Например, в кубической и гексагональной плотных упаковках  $n = 12$ , а коэффициент упаковки  $\eta = 74,05$  %. В кубической объемноцентрированной структуре  $n = 8$ ,  $\eta = 68,1$  %.

В модели плотноупакованной структуры существует возможность размещения между основными атомами атомов меньшего размера так, чтобы они касались окружающих атомов. Если принять радиус основного шара за единицу, то радиусы шаров, которые можно разместить в тетраэдрических и октаэдрических пустотах, составляют соответственно 0,22 и 0,41.

Принцип плотной упаковки атомов играет важную роль в определении типа кристаллических структур различных классов веществ. Этот принцип определяет конфигурацию частиц в тех случаях, когда между ними действуют *ненасыщенные* и *ненаправленные* связи. В этих случаях энергетически более выгодны структуры с возможно большими координационными числами. С точки зрения плотнейшей упаковки, например, особенно просто описываются структуры окислов сульфидов и галогенидов, основу плотнейшей упаковки в которых составляют крупные анионы кислорода, серы и галогенов. Катионы, входящие в кристалл, распределяются в пустотах плотнейшей упаковки по определенному симметричному узору.

## 1.6. Примеры простых кристаллических структур

Структура кристалла — это конкретное расположение частиц в пространстве. Описывая структуру, необходимо указать вид и размер частиц, а также расстояния между ними. Если вещества кристаллизуются в сходных друг с другом решетках, то говорят, что они относятся к одному *структурному типу*. У кристаллов, принадлежащих к одному структурному типу, элементарные ячейки одинаковы с точностью до подобия. Опишем некоторые наиболее часто встречающиеся структурные типы [27, 83].

Опытные данные показывают, что почти 80 % металлов кристаллизуются в объемно- и гранецентрированных кубических, а также в гексагональных плотноупакованных решетках.

Металлы с ГЦК-решеткой относятся к *структурному типу меди*. К ним относятся, например, золото, серебро, никель, алюминий, кальций, свинец,  $\alpha$ -кобальт и др. Все эти металлы сравнительно мягкие, пластичные, легко обрабатываются. Структурой типа меди обладают некоторые твердые растворы, например твердый раствор меди в золоте (Cu-Au), а также многие так называе-

мые интерметаллические соединения AuSb, ZrH, TiH и т. д. Атомы в веществах со структурным типом меди располагаются в вершинах и центрах граней куба с ребрами, равными по длине периоду элементарной ячейки. На элементарную ячейку приходится 4 атома. Каждый атом окружен 12 ближайшими атомами, т. е. координационное число  $n = 12$ . Структура характеризуется плотнейшей кубической трехслойной упаковкой *ABCABC...*

ОЦК-структура характерна для *структурного типа вольфрама*. К этому типу кроме самого вольфрама относятся тугоплавкие металлы: хром, ванадий, молибден, ниобий, тантал,  $\beta$ -кобальт,  $\alpha$ -железо и другие. Атомы располагаются по вершинам и в центре ячейки, т. е. на ячейку приходится 2 атома. Эта структура не относится к плотноупакованным. Координационное число для структурного типа вольфрама составляет 8. Расстояния между атомами равны  $a\sqrt{3}/2$ , где  $a$  — период элементарной ячейки.

Другой структурный тип, характерный для некоторых металлических кристаллов, — *тип магния*, обладающий гексагональной элементарной ячейкой. К этому структурному типу относятся, например, кадмий, бериллий, таллий, титан, никель и др., интерметаллические соединения, AgCd, AuCd, CuCd<sub>3</sub> и т. д. Элементарная ячейка построена на трех трансляциях, две из которых лежат в плотноупакованном слое атомов и составляют между собой угол  $\gamma = 120^\circ$ , а третья перпендикулярна этому слою. В кристаллах, имеющих структурный тип магния, на элементарную ячейку приходится 2 атома. Каждый атом окружен 12 ближайшими атомами: 6 в том же слое и 3 в соседних слоях сверху и снизу. Следовательно, координационное число, характерное для данного структурного типа,  $n = 12$ . В идеальных плотноупакованных гексагональных металлах отношение высоты элементарной ячейки  $c$  к расстоянию  $a$  между соседними атомами равно 1,633, хотя сами периоды  $c$  и  $a$  для разных веществ различны.

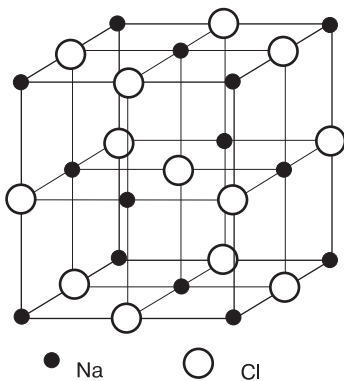


Рис. 1.19. Структура NaCl (каменной соли)

Многие щелочно-галогидные кристаллы относятся к *структурному типу каменной соли* NaCl (рис. 1.19). Крупные ионы Cl<sup>-</sup> (анионы) образуют кубическую плотнейшую упаковку, в которой все октаэдрические пустоты заселены катионами Na. Тетраэдрические пустоты не заполнены. Для структуры NaCl координационное число  $n = 6$  для обоих сортов атомов, т. е. каждый атом Na окружен 6 атомами Cl и наоборот.

Коэффициент упаковки в структуре NaCl —  $\eta = 52,3\%$ , т. е. около половины объема ячейки приходится на пустоты между атомами. Период ячейки NaCl —  $a = 5,64 \text{ \AA}$ . Решетку такого типа можно рассматривать как совокупность двух гранецентрированных решеток, смещенных друг относительно друга на  $1/2$  пространственной диагонали куба, каждая из которых содержит ионы лишь одного знака.

Структурным типом NaCl характеризуются, например, окислы переходных элементов: титана (TiO), железа (FeO), никеля (NiO).

На рис. 1.20 и 1.21 изображена структура сульфида цинка  $ZnS$ . Этим структурным типом характеризуются многие бинарные соединения (например арсенид галлия  $GaAs$ , окись цинка  $ZnO$ ). В природе  $ZnS$  встречается в двух модификациях:

1. Обычная цинковая обманка, или *сфалерит* (рис. 1.20), имеет в основе кубическую упаковку анионов цинка  $Zn$ , одна половина тетраэдрических пустот которой занята катионами серы  $S$ . Структуру сфалерита можно описать как две ГЦК-решетки — серы и цинка, смещенные друг относительно друга на четверть пространственной диагонали куба.

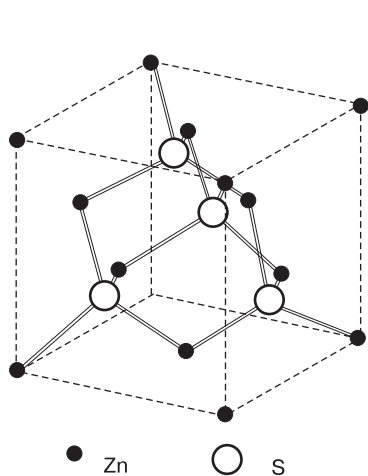


Рис. 1.20. Структура сфалерита

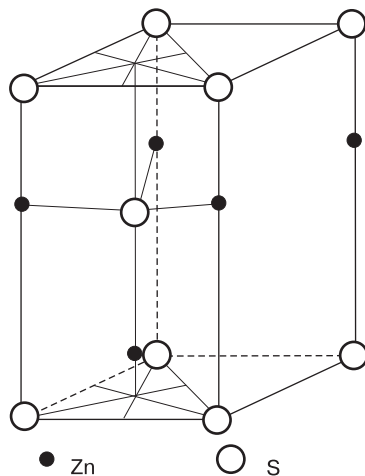


Рис. 1.21. Структура вюрцита

2. Гексагональная модификация — *вюрцит* (рис. 1.21) — имеет в основе плотнейшую гексагональную упаковку анионов серы, а катионы цинка занимают половину тетраэдрических пустот.

Структура цинковой обманки идентична структуре алмаза, если в ней атомы цинка и серы заменить атомами углерода. К структурному типу алмаза относятся, например, арсенид галлия ( $GaAs$ ) (рис. 1.22), кремний ( $Si$ ), германий ( $Ge$ ).

Перечисленными структурными типами, конечно, не исчерпывается все их многообразие. Более полно с этим вопросом читатель может ознакомиться в учебниках по кристаллографии.

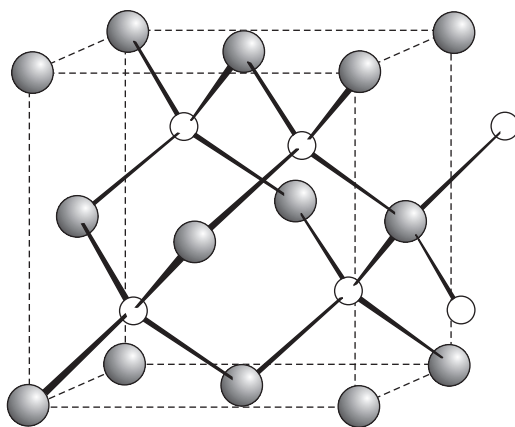


Рис. 1.22. Структура арсенида галлия  $GaAs$  [2]

## 1.7. Полиморфизм

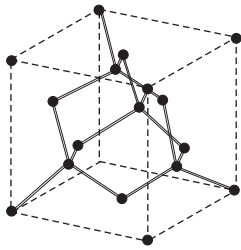
Способность некоторых веществ существовать в нескольких кристаллических фазах, отличающихся друг от друга по симметрии структуры и по свойствам, называется *полиморфизмом*. Каждая из таких фаз — *полиморфная модификация* — стабильна в определенной области температур и давлений, за пределами которых наблюдается фазовый переход — процесс превращения одной модификации в другую. Скорость протекания фазового перехода определяется целым рядом факторов: температурой, давлением и т. д.

Наибольшее число полиморфных модификаций образуют углерод (из простых веществ) и оксид кремния (из сложных).

### *Некоторые полиморфные модификации углерода [83]*

*Алмаз* (рис. 1.23) имеет плотноупакованную структуру, где каждый атом углерода окружен четырьмя такими же атомами, располагающимися по вершинам тетраэдра, поэтому координационное число  $n = 4$ . Атомы углерода занимают все узлы ГЦК-ячейки, а также центры половины октантов, на которые можно разбить куб, причем заполненные и незаполненные октанты чередуются в шахматном порядке: рядом с заполненным октантом — незаполненный, под незаполненным — заполненный. В структурном типе алмаза тенденция атомов углерода образовывать направленные связи столь высока, что алмазная структура оказывается более энергетически выгодной, нежели плотноупакованная.

*Графит* (рис. 1.24) существует в двух модификациях — гексагональной и ромбоэдрической. Гексагональная модификация термодинамически устойчива



**Рис. 1.23.** Структура алмаза (кружками обозначены атомы углерода)

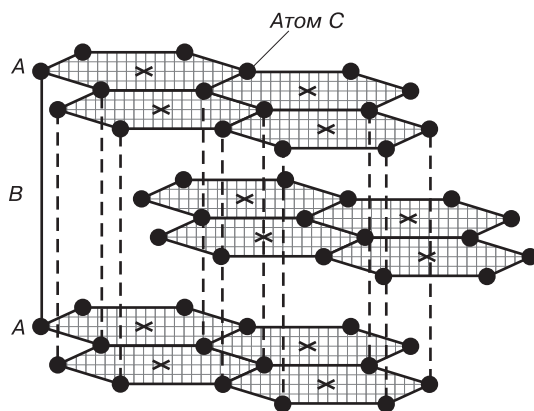
при температурах ниже  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Структура графита слоистая, причем каждый из чередующихся слоев построен по одному и тому же закону из гексагональных ячеек. Каждый слой смещен по отношению к двум другим соседним слоям на половину большей диагонали гексагона. Поэтому структура двухслойная с чередованием слоев *АВАВАВ...* В элементарной ячейке содержится 4 атома. Кратчайшее межатомное расстояние в слое  $1,41\text{ \AA}$ , и на этом расстоянии каждый атом углерода соседствует с тремя другими. Кратчайшее расстояние между слоями  $3,347\text{ \AA}$ , и у некоторых атомов на этом расстоянии находится 2 соседа, а у других имеется 12 соседей на расстоянии  $4,151\text{ \AA}$ . Структура графита является примером слоистой структуры: периоды решетки по оси  $c$  и по осям, лежащим в плоскости слоев, различаются очень

сильно. Внутри слоя действуют прочные ковалентные связи, между слоями — слабые ван-дер-ваальсовы связи. В кристаллах со слоистой структурой очень сильно различие физических свойств вдоль и поперек плоскостей слоев. Так, в графите электропроводность вдоль слоев в  $10^5$  раз больше, чем в поперечном направлении. Вследствие слоистости структуры кристаллы графита легко деформируются смещением одного слоя относительно другого, что позволяет применять графит в качестве смазки, грифелей карандашей и др.

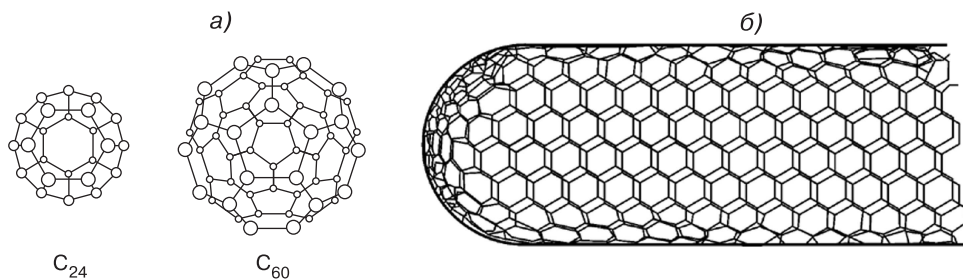
Способность атомов углерода образовывать структуры в виде сеток ярко проявляется в таких интересных объектах, как *фуллерены*. Как уже было ска-

зано выше, фуллерены представляют собой семейство шарообразных молекул, содержащих различное число атомов углерода. Их поверхность состоит из соприкасающихся шестиугольников (гексаэдров) и пятиугольников (пентагонов), в вершинах которых располагаются атомы углерода (рис. 1.25, а).

**Рис. 1.24.** Кристаллическая решетка графита [52]



Наиболее изучены структура, свойства и технология получения фуллерена  $C_{60}$ , который состоит из 20 гексаэдров и 12 пентагонов [28, 98]. Атомы углерода в вершинах многоугольников соединены ковалентными связями, причем каждый атом в молекуле связан с тремя соседними атомами одной короткой ( $1,39 \text{ \AA}$ ) и двумя длинными ( $1,493 \text{ \AA}$ ) связями.



**Рис. 1.25.** Кристаллические модификации углерода: а) — молекулы фуллерена  $C_{24}$  и  $C_{60}$ ; б) — однослойная нанотрубка [52]

Центр молекулы фуллерена представляет собой свободную сферу (пору), в которой могут размещаться атомы других элементов. Они играют роль легирующих примесей. В фуллеренах больших размеров могут размещаться, в частности, даже молекулы других фуллеренов меньших размеров. Кроме того, атомы примесей могут замещать атомы углерода на поверхности молекул.

Практический интерес представляют фуллерены в кристаллическом состоянии, которые представляют собой еще одну полиморфную модификацию углерода. В этом случае они носят название *фуллериты*. Например, фуллерит  $C_{60}$  при температуре 300 К обладает гранцентрированной кубической решеткой, в



узлах которой размещены молекулы фуллерена. Между этими молекулами в решетке действуют слабые ван-дер-ваальсовы связи. С понижением температуры до 255 К происходит превращение ГЦК-решетки в простую кубическую. Фуллерит  $C_{60}$  проявляет полупроводниковые свойства, причем атомы примеси могут играть в нем роль доноров или акцепторов.

Важнейшее значение в настоящее время приобретают *наноразмерные углеродные трубки* (сокращенно — *нанотрубки*). По механизму своего образования они близки к фуллеренам. В простейшем случае нанотрубку можно представить как свернутый в цилиндр лист графита толщиной в один атомный слой (рис. 1.25, б). В отличие от фуллерена, атомы углерода в нанотрубке расположены только в виде соприкасающихся шестиугольников. На концах нанотрубок образуются «шапочки» конической или сферической формы. Нанотрубки могут быть как однослойными, так и многослойными, иметь различный диаметр и отличаться размещением шестиугольников по длине трубки. Многослойные трубки обычно имеют внешний диаметр 40–50 Å и состоят из вставленных одна в другую трубок меньшего диаметра.

Области эффективного применения фуллеритов и нанотрубок находятся сейчас в стадии активного изучения. Имеются прогнозы, по которым эти материалы будут иметь большое значение в области электроники, машино- и приборостроения, медицины и в других областях. Особое значение здесь может иметь использование фуллеренов для повышения быстродействия электронных приборов, предназначенных для работы в условиях высоких температур, а также для существенного повышения теплопроводности, которое необходимо для дальнейшей миниатюризации элементов интегральных схем. Широкое использование в медицине связано с хорошей совместимостью фуллеренов с тканями человеческого организма. Нанотрубки обладают хорошими механическими свойствами и перспективны для создания материалов, обладающих высокой прочностью.

#### *Полиморфные модификации диоксида кремния ( $SiO_2$ ) [75, 24]*

Низкотемпературная модификация окисла кремния  $\alpha$ -кварц при температуре 575 °С переходит в  $\beta$ -кварц. В обеих модификациях координационный многогранник — тетраэдр, в углах которого находятся атомы кислорода, а в центре — атом кремния. Соседние тетраэдры связаны между собой вершинами. На рис. 1.26 показаны элементарная ячейка  $\alpha$ -кварца и цепочка координационных многогранников в ней.

При переходе от  $\alpha$ - к  $\beta$ -кварцу атомы кремния сохраняют свои положения в слоях по оси  $Z$ , а по направлению осей  $X$  и  $Y$  испытывают небольшие смещения к центрам элементарных трансляций. Эти фазы имеют родственные пространственные группы, но симметрия в  $\beta$ -кварце выше. В процессе этого полиморфного превращения происходит только снятие искажений и поворот тетраэдров (рис. 1.27), а связи Si-O не разрушаются.

При температуре 890 °С  $\beta$ -кварц переходит в следующую полиморфную модификацию  $SiO_2$  —  $\beta$ -тридимит (рис. 1.28). Координационный многогранник и характер структуры сохраняются. Как и в первых двух модификациях, тетраэдры здесь образуют шестичленные кольца, но период ячейки возрастает примерно в полтора раза. Угол связи между тетраэдрами увеличивается до 180°, причем связь является зеркально симметричной.

Если в  $\alpha$ - и  $\beta$ -кварце атомы кислорода в тетраэдрах, образующих при взгляде на структуру сверху шестичленные кольца, не лежат в одной плоскости, то в  $\beta$ -тридимите одна из граней каждого из этих тетраэдров находится в плоскости, перпендикулярной оси  $Z$ .

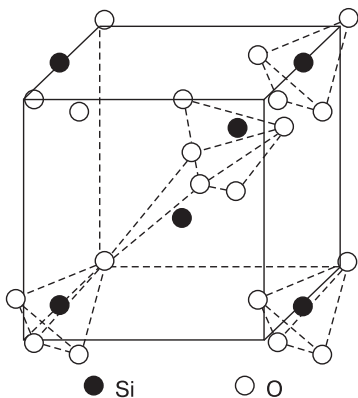


Рис. 1.26. Элементарная ячейка  $\alpha$ -кварца и координационные многогранники  $\text{SiO}_4$

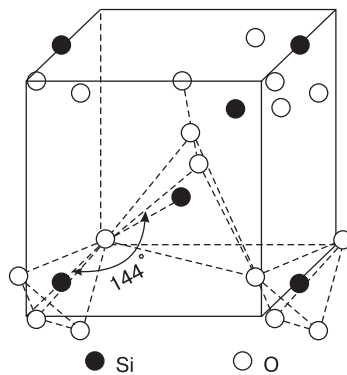


Рис. 1.27. Элементарная ячейка  $\beta$ -кварца и цепь координационных многогранников в ней

При температуре  $1470^\circ\text{C}$  происходит полиморфное превращение  $\beta$ -тридимита в  $\beta$ -кристобалит. В этой высокосимметричной модификации двуокиси кремния атомы кремния образуют решетку типа алмаза (рис. 1.29).

Так же, как в кварце и тридимите, первый координационный многогранник  $\beta$ -кристобалита представляет собой тетраэдр из атомов кислорода, в центре которого находится атом кремния, а всю структуру можно представить в виде связанных углами тетраэдров. Угол связи между тетраэдрами составляет  $180^\circ$ , и атом кислорода находится в центре инверсии.

Кроме перечисленных существуют и другие кристаллические модификации диоксида кремния. Например: тетрагональная модификация  $\text{SiO}_2$  — стшовит, полученный в лабораторных условиях при  $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$  и давлении порядка  $1,6 \cdot 10^8$  Па, моноклинная модификация  $\text{SiO}_2$  — коэсит, также получаемый при большом давлении.

Аморфный диоксид кремния считается еще одной из полиморфных модификаций  $\text{SiO}_2$ , достаточно стабильной и в массивном, и в пленочном состоянии. Однако, как показали экспериментальные исследования, «аморфный» не означает «одинаковый по атомному распределению»: ближний порядок в нем зависит от способа получения.

## 1.8. Жидкие кристаллы

В ряде случаев дальний порядок наблюдается и в жидкой фазе. Это так называемое *жидкокристаллическое*, или *мезоморфное*, состояние. Структурные свойства жидких кристаллов являются промежуточными между свойствами твердого кристалла и жидкости (отсюда и название «*мезофаза*» — промежуточная фаза).

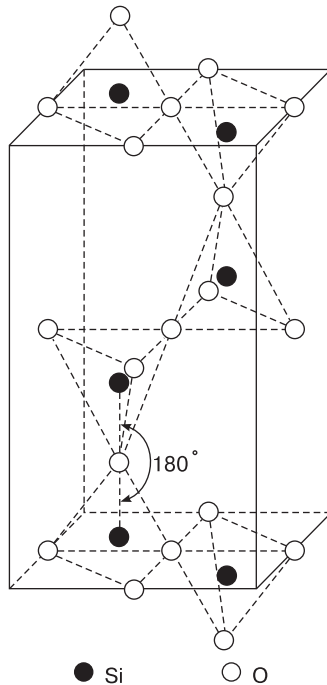


Рис. 1.28. Элементарная ячейка  $\beta$ -тридимита

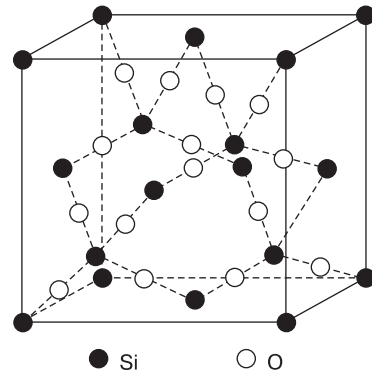


Рис. 1.29. Элементарная ячейка  $\beta$ -кристобалита

В твердых кристаллах наблюдается дальний порядок по всем трем направлениям, в обычных (аморфных) жидкостях дальний порядок полностью отсутствует, а в жидких кристаллах имеет место одноосный дальний порядок. Это значит, что упорядоченное расположение молекул в жидких кристаллах наблюдается лишь по одному направлению, а по двум другим дальнего порядка нет.

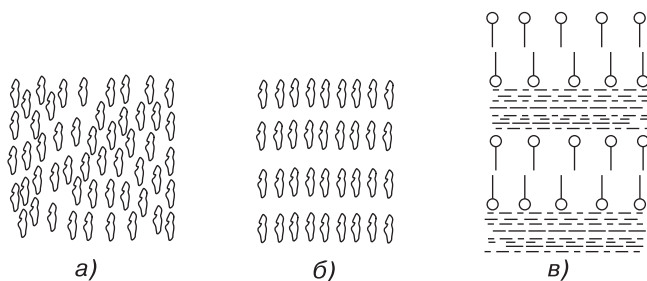
Структура, соответствующая жидким кристаллам, возникает в органических веществах, молекулы которых имеют нитевидную вытянутую форму или же форму плоских пластин. В таких жидкостях наблюдаются как области аморфной жидкости, где обнаруживается лишь ближний порядок в ориентации молекул, так и области жидких кристаллов, где имеет место одноосный дальний порядок.

Различают два основных типа жидких кристаллов: «нематический» и «смектический» [55]. В нематических жидких кристаллах упорядоченность ориентации состоит в том, что в определенном объеме, соответствующем одному «кристаллическому зерну», продольные оси всех молекул параллельны (рис. 1.30, а).

Продольные оси всех молекул расположены вертикально, а какой-либо другой ближний порядок в расположении молекул отсутствует.

В смектических жидких кристаллах молекулы расположены слоями (рис. 1.30, б). Растворенное в воде мыло образует смектические жидкие кристаллы. Молекулы мыла имеют форму палочек (длина — 30–40 Å, в поперечнике — 4 Å) и обладают свойствами электрического диполя.

**Рис. 1.30.** Структура жидких кристаллов: *а)* — нематического; *б)* — смектического [51]; *в)* — мыльного раствора [55]



Тот конец молекулы, на котором проявляется отрицательный заряд, тяготеет к молекулам воды. Это и является причиной упорядоченной ориентации молекул мыла по отношению к воде. Мыльный раствор (в воде) состоит из большого числа двойных слоев молекул мыла, разделенных слоем воды (рис. 1.30, в). Отрицательно заряженный конец молекулы мыла изображен кружочком. Этими концами молекулы мыла закрепляются на слоях воды, а продольные оси молекул мыла ориентируются перпендикулярно к поверхности этих слоев. Внутри слоя молекулы мыла расположены тесно, но в ближнем порядке. Двойные слои, образующие жидкий смектический кристалл, обладают большой подвижностью, что в известной мере определяет моющие свойства мыла.

Жидкие кристаллы существуют в определенном интервале температур, различном для разных веществ. Для некоторых веществ область существования жидкокристаллического состояния ограничена температурным интервалом всего в  $3^\circ$ , но встречаются и такие соединения, для которых температурный интервал области существования достаточно широк —  $100\text{--}120^\circ\text{C}$ .

Жидкие кристаллы, которые получают в процессе нагревания твердого вещества или в процессе охлаждения изотропной жидкости, называются *термотропными* жидкими кристаллами. Но есть и другой способ получения жидких кристаллов — растворение твердых кристаллов в определенных растворителях.

Жидкие кристаллы, обладая упорядоченной ориентацией молекул в одном из направлений, проявляют анизотропию физических свойств. Она охватывает широкий ряд физических характеристик: вязкость, поверхностное натяжение, электропроводность, магнитные и диэлектрические свойства, скорость роста, показатель преломления (двойное лучепреломление). При всем этом в жидких кристаллах сохраняется свойство текучести; вязкость вещества в жидкокристаллическом состоянии мало отличается от его вязкости в аморфно-жидком состоянии.

Многие вещества в жидкокристаллическом состоянии обладают весьма ценным качеством: некоторые их свойства резко изменяются при сравнительно незначительной перемене внешних условий (температура, длина волны облучающего света, электрическое и магнитное поле и т. п.).

Свойство резкой зависимости оптических показателей жидких кристаллов от их ориентации используется в экранах жидкокристаллических дисплеев. На рисунке 1.31 показан внешний вид монитора персонального компьютера с жидкокристаллическим экраном.



Рис. 1.31. Внешний вид монитора с жидкокристаллическим экраном

## 1.9. Методы определения структуры твердых тел

Основные данные об атомной структуре твердых тел можно получить, пользуясь различными методами. Однако не все из них позволяют ответить на основной вопрос: в каких положениях находятся атомы того или иного сорта в кристаллической решетке и каковы расстояния между ними? Дело в том, что атомы в твердых телах расположены настолько близко друг к другу и имеют такие малые размеры, что определить эти характеристики при помощи обычных наблюдений невозможно. В частности, видимый свет, обладая длиной волны порядка  $5000 \text{ \AA}$ , не может быть инструментом для выявления атомных позиций. Излучения, применяемые для определения структуры, должны иметь длину волны, соизмеримую с межатомными расстояниями, которые в твердых телах составляют преимущественно всего несколько ангстрем.

### 1.9.1. Дифракционные методы

Для определения атомно-молекулярной структуры твердых тел используют дифракционные методы [6, 46]. Их классификация связана с видом используемого излучения. По ним методы дифракционного анализа структуры подразделяются на рентгенографию, электронографию и нейтронографию. Все эти методы основываются на том, что волны, проходя через кристаллическое вещество, испытывают дифракцию, т. к. кристаллическая решетка со средними межатомными расстояниями порядка  $10^{-10} \text{ м}$  является для них дифракционной решеткой. Длина волны излучения при этом должна быть сравнима с этими межатомными расстояниями.

*Рентгеновское излучение* при прохождении через кристалл взаимодействует с электронными оболочками атомов, и дифракционная картина отражает

распределение электронной плотности  $\rho$  в веществе, которую можно охарактеризовать как функцию координат  $\rho(x, y, z)$ .

*Электроннография* использует электроны таких энергий, что они взаимодействуют не с электронными оболочками, а с электростатическим полем атома  $\varphi(x, y, z)$ . Такое взаимодействие значительно сильнее, чем в случае рентгеновского излучения, поэтому интенсивность дифракции электронов примерно в  $10^6$  раз больше, чем для рентгеновских лучей.

В методе *нейтронографии* нейтроны взаимодействуют с дельтаобразным потенциалом ядерных сил  $\delta(x, y, z)$ . Интенсивность дифракции примерно в 100 раз меньше, чем для рентгеновского излучения. Однако метод обладает тем преимуществом, что с его помощью легко выявляется различие атомов с близкими порядковыми номерами в таблице Менделеева, что трудно сделать методами рентгенографии и электроннографии.

Конечный результат исследования перечисленными методами — установление вида распределения  $\rho(x, y, z)$  либо  $\varphi(x, y, z)$ , либо  $\delta(x, y, z)$  в элементарной ячейке. Максимумы этих функций соответствуют центрам равновесия атомов исследуемого вещества.

Геометрическая теория дифракции первоначально была разработана для рентгеновских лучей, а затем перенесена на электроны и нейтроны.

В *рентгенографии* для исследования атомной структуры применяют рентгеновские лучи с длиной волны  $0,7 \cdot 10^{-10} \div 3 \cdot 10^{-10}$  м, в электроннографии — электроны с длинами волн де Бройля  $3 \cdot 10^{-12} \div 6 \cdot 10^{-12}$  м, в нейтронографии — тепловые нейтроны с длиной волны около  $10^{-10}$  м. В случае рентгено- и электроннографии дифракционную картину можно получить на пленке (фото) или при помощи специальных счетчиков, а в нейтронографии — при помощи ионизационных счетчиков.

Дифракционная картина позволяет качественно судить о структурном состоянии твердого тела. Если дифракционная картина на пленке представляет собой набор точек, то твердое тело находится в состоянии монокристалла. Если она является набором концентрических колец (на плоскую пленку) — поликристалла. Если размытые (диффузные) кольца (гало), то тело находится в аморфном состоянии.

По распределению и величине интенсивности дифракционных максимумов можно рассчитать положения атомов, т. е. определить структуру. Рассмотрим эту возможность на примере рентгеновской дифракции.

### 1.9.2. Дифракция рентгеновских лучей в кристаллах

Падающая на атом вещества электромагнитная волна рентгеновского излучения вызывает индуцированные колебания электронов. При этом излучается электромагнитная волна с той же частотой, с какой происходят колебания. Излучаемая электроном волна имеет сферический фронт, в центре которого находится осциллирующий диполь. Таким образом, волна рассеивается по всем направлениям. Этот процесс поглощения энергии падающего излучения и отдачи этой энергии при испускании сферической волны той же длины называется *когерентным рассеянием* падающего излучения. Зная распределение электронов в атоме, можно

теоретически рассчитать рассеивающую способность атома. В реальном теле атомов огромное количество, и в падающий пучок рентгеновских лучей всегда попадает большое их число. Каждый из атомов становится источником рассеянных волн, которые в результате интерференции могут усиливать или ослаблять друг друга. Это означает, что энергия излучения рассеивается в разных направлениях с различной интенсивностью. Вид картины рассеяния будет зависеть от сорта атомов, расстояний между ними, частоты падающего излучения и ряда других факторов [46].

Русский ученый Вульф и англичане отец и сын Брегги дали простое толкование интерференции рентгеновских лучей в кристаллах, объяснив ее отражением от атомных сеток.

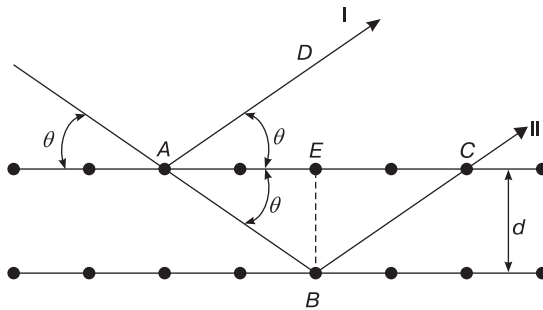


Рис. 1.32. К выводу формулы Вульфа – Бреггов

Пусть на кристалл под углом скольжения  $\theta$  падает параллельный пучок монохроматических рентгеновских лучей с длиной волны  $\lambda$  (рис. 1.32). Лучи отражаются от параллельной поверхности семейства плоскостей с межплоскостным расстоянием  $d$  под таким же углом  $\theta$ . Параллельные отраженные лучи I и II интерферируют, т. е. усиливают и ослабляют друг друга. Если их разность хода  $\Delta = (AB + BC)$  равна целому числу  $n$  длин волн  $\lambda$ , то наблюдается интерференционный максимум. Условие возникновения такого максимума можно записать в виде

$$\Delta = n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (1.10)$$

Соотношение (1.10) носит название *формулы Вульфа – Бреггов*. Закон Вульфа – Бреггов является следствием периодичности пространственной решетки и не связан с расположением атомов в ячейке или в узлах решетки.

#### Условия Лауэ

Лауэ определил условия, при которых возникают интерференционные максимумы при рассеянии излучения на узлах кристаллической решетки. Выделим в кристалле узловой ряд в направлении оси  $x$  с расстоянием между узлами  $a$  (рис. 1.33). Если на такой ряд направить под произвольным углом  $\varphi_0$  пучок параллельных монохроматических лучей с длиной волны  $\lambda$ , то интерференционный максимум будет наблюдаться только в направлениях, для которых все отражения от узлов усиливают друг друга.

Обозначим разность хода между падающим и рассеянным каким-либо узлом ряда лучом  $\Delta = AC - BD$ . Ее также можно выразить через период ряда и косинусы углов, образуемых этими лучами с линией, связывающей узлы:

$$\Delta = a (\cos \varphi - \cos \varphi_0) = h\lambda, \quad (1.11)$$

где целое число  $h$  — индекс интерференции.

Если рассмотреть условия Лауэ для трех некопланарных направлений  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ , то они будут иметь вид

$$\begin{aligned} a (\cos \varphi - \cos \varphi_0) &= h\lambda, \\ b (\cos \psi - \cos \psi_0) &= k\lambda, \\ c (\cos \chi - \cos \chi_0) &= l\lambda, \end{aligned} \quad (1.12)$$

где  $\psi_0$ ,  $\chi_0$  — углы падения рентгеновских лучей на узловы ряды, располагающиеся вдоль направлений  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  соответственно, а  $k$ ,  $l$  — соответствующие индексы интерференции.

Используя понятие обратной решетки и обозначив вектор обратной решетки  $\vec{H}$ , уравнения Лауэ (1.12) можно заменить одним интерференционным уравнением. Для этого докажем тождество

$$\vec{H} \equiv \vec{a}^* (\vec{a} \vec{H}) + \vec{b}^* (\vec{b} \vec{H}) + \vec{c}^* (\vec{c} \vec{H}), \quad (1.13)$$

где  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  — осевые векторы прямой решетки,  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$  — соответствующие векторы обратной решетки. Вектор обратной решетки  $\vec{H}$ , как было показано выше, можно представить в виде

$$\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*. \quad (1.14)$$

Умножим скалярно правую и левую части этого выражения сначала на  $\vec{a}$ , потом на  $\vec{b}$  и на  $\vec{c}$  соответственно.  $(\vec{a} \vec{H}) = h$ ;  $(\vec{b} \vec{H}) = k$ ;  $(\vec{c} \vec{H}) = l$ , т. к.  $(\vec{a} \vec{b}^*) = (\vec{a} \vec{c}^*) = (\vec{b} \vec{c}^*) = (\vec{c} \vec{b}^*) = (\vec{b} \vec{a}^*) = (\vec{c} \vec{a}^*) = 0$ . Это означает, что тождество (1.13) действительно верно.

Если обозначить как  $\vec{S}_0$  и  $\vec{S}$  единичные векторы, характеризующие направления падающего и рассеянного лучей, то  $a \cos \varphi = (\vec{a} \vec{S}) \frac{1}{\lambda}$ ,  $a \cos \varphi_0 = (\vec{a} \vec{S}_0) \frac{1}{\lambda}$  и  $a(\cos \varphi - \cos \varphi_0) = (\vec{a} \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda})$ . Тогда условия (1.12) можно записать в виде

$$\left( \vec{a} \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) = h; \quad \left( \vec{b} \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) = k; \quad \left( \vec{c} \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) = l. \quad (1.15)$$

Умножим правую и левую части этих уравнений соответственно на  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$  и сложим их.

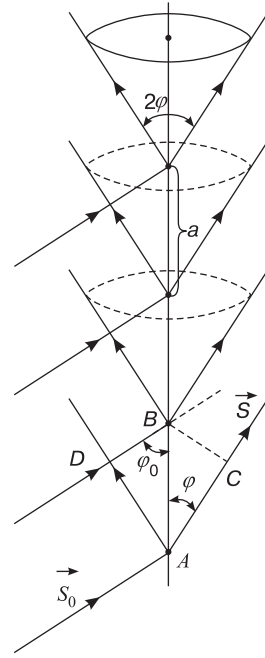


Рис. 1.33. К выводу уравнения Лауэ



$$\vec{a}^* \left( \vec{a} \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) + \vec{b}^* \left( \vec{b} \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) + \vec{c}^* \left( \vec{c} \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* = \vec{H}. \tag{1.16}$$

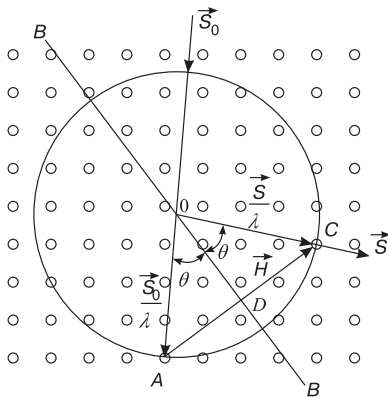
Учитывая тождество (1.13), получим *интерференционное уравнение*

$$\vec{H} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}. \tag{1.17}$$

Это уравнение полностью определяет положение максимумов интерференции и включает в себе как условие Лауэ, так и условие Вульфа–Брэггов: интерференционный максимум наблюдается тогда, когда дифракционный вектор  $\frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}$  по длине и направлению совпадает с вектором обратной решетки  $\vec{H}$ .

Проиллюстрируем геометрически интерференционное уравнение в двумерном случае (рисунок 1.34). Такое построение называется построением Эвальда.

На двумерную решетку с известными периодами  $a$  и  $b$  и углом между ними  $\gamma$  в направлении  $\vec{S}_0$  падает плоская монохроматическая волна с длиной  $\lambda$ . Определим периоды обратной решетки  $a^*$ ,  $b^*$  и построим ее в масштабе  $1/\lambda$ . Выберем произвольный узел  $A$  и из него в направлении, обратном  $\vec{S}_0$ , отложим отрезок  $1/\lambda$  до точки  $O$ . Из этой точки опишем окружность радиусом  $1/\lambda$  (точка  $O$  не обязательно попадает в какой-либо узел). Все узлы, попавшие на окружность, находятся в отражающем положении. На рис. 1.34 таким узлом является узел  $C$ . Для каждого подобного узла три вектора  $\frac{\vec{S}_0}{\lambda}$ ;  $\frac{\vec{S}}{\lambda}$ ;  $\vec{H}$  удовлетворяют уравнению (1.17).



**Рис. 1.34.** Окружность отражений Эвальда во взаимодействии с плоской обратной решеткой (BB — след плоскости  $(HKL)$ , вектор  $\vec{H}$  ей перпендикулярен,  $\theta$  — брэгговский угол)

Покажем теперь, что интерференционное уравнение Лауэ и закон Вульфа–Брэггов эквивалентны друг другу. Векторы  $\vec{OA}$  и  $\vec{OC}$  (рис. 1.34) определяют направления соответственно падающего и интерференционного лучей  $|OC| = |OA| = 1/\lambda$ .

Рассмотрим треугольник  $OAD$ , в котором сторона  $|AD| = |\vec{H}|/2 = |AC|/2$ . Поскольку из уравнения (1.9) длина вектора обратной решетки обратна значению межплоскостного расстояния  $H = 1/d$ , то  $|AD| = 1/(2d)$ . Определим из треугольника  $OAD$  угол  $\theta$ :

$$\sin \theta = \frac{|AD|}{|OA|} = \frac{1}{2d} : \frac{1}{\lambda} = \frac{\lambda}{2d}.$$

Тогда  $2d \sin \theta = \lambda$ .

Таким образом, условие возникновения интерференционного максимума Вульфа–Брэггов выполняется для узла, попавшего на окружность отражения.

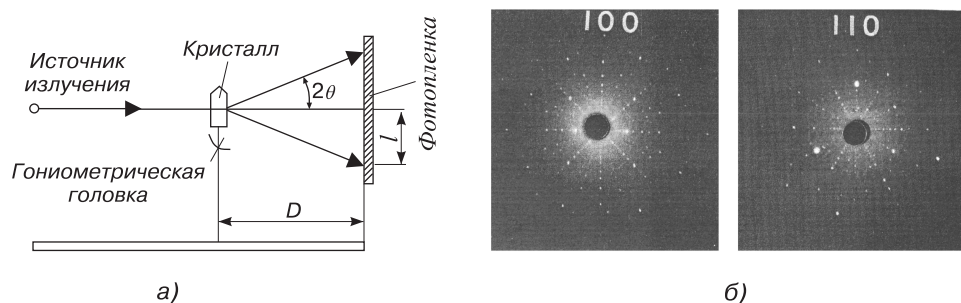


Рис. 1.35. Дифракционный метод Лауэ: а) — схема метода Лауэ; б) — лауэграмма монокристалла пирита ( $\text{FeS}_2$ ) в двух ориентациях (100) и (110) [88]

В трех измерениях построения представляют собой *сферу Эвальда*. Такое построение позволяет определить направление интерференционных лучей и индексы узлов обратной решетки  $[[hkl]]^*$ , которые соответствуют отражающему семейству плоскостей  $(HKL)$  прямой решетки.

### 1.9.3. Экспериментальные методы определения структуры кристаллов

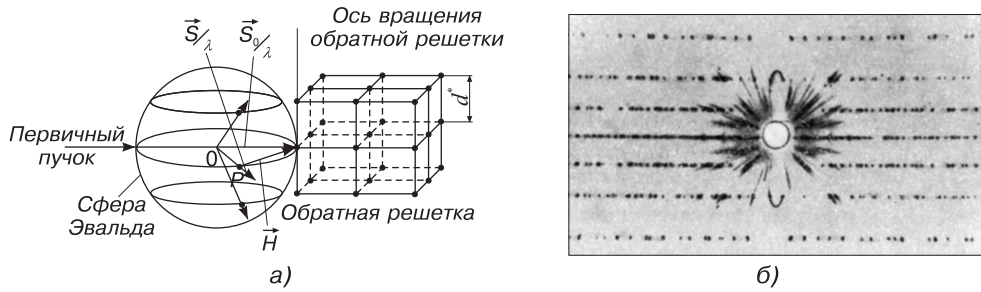
Падающие под произвольным углом  $\theta$  на монокристалл рентгеновские лучи с длиной волны  $\lambda$  в общем случае отражаться не будут, поскольку неизвестными в системе (1.12) являются углы  $\varphi$ ,  $\psi$  и  $\chi$ , а квадраты косинусов этих углов связаны между собой четвертым уравнением  $\cos^2 \varphi + \cos^2 \psi + \cos^2 \chi = 1$  для ортогональных и  $\cos^2 \varphi + \cos^2 \psi + \cos^2 \chi = \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) d_{hkl}^2$  для неортогональных кристаллов. Чтобы выполнялись условия Лауэ или закон Вульфа–Брэггов, надо подобрать или длины волн, или углы падения. На основании этого подбора были разработаны три основных метода получения дифракционной картины [46, 72, 78].

#### Метод Лауэ

Немонохроматический пучок рентгеновских лучей (электронов или нейтронов) направляется на неподвижно закрепленный монокристалл (рис. 1.35, а).

Кристалл «выбирает» те длины волн из всего их интервала, для которых удовлетворяется условие Вульфа–Брэггов. Плоская фотографическая пленка располагается так, что на нее попадают либо проходящие, либо отраженные дифрагированные пучки. Дифракционная картина состоит из серии симметрично расположенных пятен (рис. 1.35, б). Каждое пятно на *лауэграмме* соответствует плоскости решетки, ориентация которой полностью определяется направлением дифракционного луча.

Поскольку заранее неизвестны длины волн, составляющих различные отраженные пучки, то по лауэграмме нельзя определить размеры элементарной ячейки. Кристаллы с подобными ячейками и структурами, но с различными периодами элементарных ячеек будут давать одинаковые лауэграммы. Кроме того, одна и та же атомная плоскость может давать несколько отражений различных порядков, в результате чего некоторые пятна на лауэграмме могут оказаться



**Рис. 1.36.** Метод вращения монокристалла: а) — схема возникновения интерференции в пространстве обратной решетки; б) — вид типичной рентгенограммы вращения [74]

результатом наложения нескольких отражений. Метод Лауэ используется кристаллографами в основном для определения элементов симметрии кристаллов, хорошо выявляющейся на снимках, а также для определения ориентировки кристаллов.

#### *Метод вращения монокристалла*

Монокристалл вращается вокруг какой-либо фиксированной оси, направление которой заранее найдено методом Лауэ, в монохроматическом пучке рентгеновских лучей или нейтронов. При повороте кристалла различные атомные плоскости занимают такие положения, при которых отраженные от них лучи интерферируют. Вокруг вращающегося кристалла помещают фотопленку в кассете, представляющей собой цилиндр, ось которого совпадает с осью вращения кристалла.

Все пучки, отраженные от плоскостей, параллельных вертикальной оси вращения, будут лежать в горизонтальной плоскости. Плоскости с другими ориентациями будут давать отражения, расположенные выше и ниже горизонтальной плоскости. Такое расположение рефлексов отражения называют слоевыми линиями. Слоевую линию, лежащую в плоскости первичного пучка, называют нулевой. Получающуюся дифракционную картину легко объяснить с помощью сферы Эвальда (рис. 1.36). Обратная решетка вращается, а сфера Эвальда неподвижна. В момент, когда какой-либо узел обратной решетки выходит на поверхность сферы в направлении  $\vec{OP}$ , из центра сферы к этой точке происходит отражение.

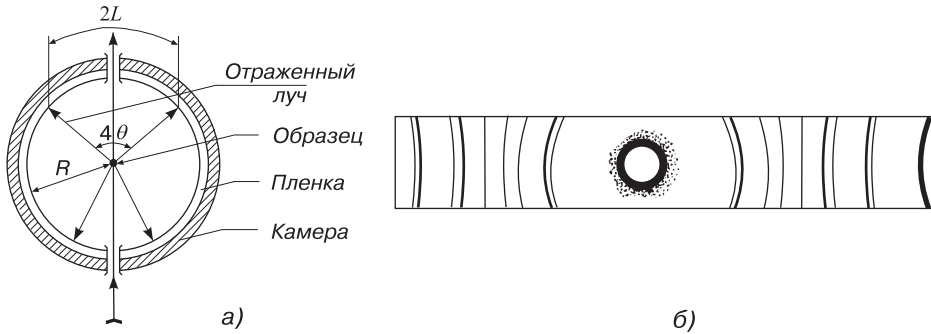
В отличие от метода Лауэ метод вращения монокристалла позволяет выяснить структуру кристалла, т. е. установить форму и периоды элементарной ячейки, а в некоторых случаях найти координаты всех базисных атомов [75].

Используются и разновидности метода вращения. Один из них — метод качания монокристалла — предполагает поворот кристалла в ограниченном интервале углов. В прецессионных камерах вместе с качанием кристалла происходит перемещение пленки.

#### *Метод порошка (Дебая)*

Пучок монохроматических лучей падает на поликристаллический образец. Падающие лучи отражаются от тех кристаллитов, которые по отношению к на-

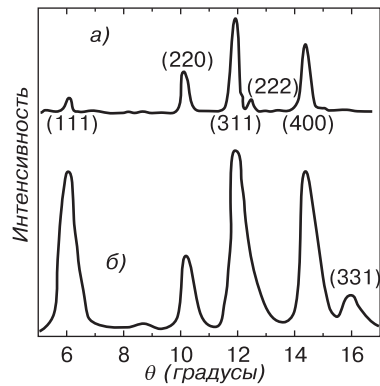
правлению падающего пучка оказываются ориентированы так, что выполняется условие Вульфа – Брэггов (1.10). Используется два способа регистрации дифракционной картины: на фотопленку (фотометод) (рис. 1.37, а) [74] и с помощью счетчика (дифрактометрический метод).



**Рис. 1.37.** Дифракционный метод Дебая: а) — схема съемки поликристалла в цилиндрической камере ( $R$  — радиус камеры); б) — рентгенограмма на фотопленке, полученная при съемке в цилиндрической камере

Дифракционная картина на пленке выглядит в этом случае как серия концентрических окружностей (рис. 1.37, б).

*Дифрактометр* регистрирует картину в виде чередования кривой фона и максимумов интерференции. Последние возникают на определенных углах положения счетчика  $2\theta$ . С помощью уравнения (1.10) по измеренному значению угла рассеяния  $2\theta$  можно рассчитать межплоскостные расстояния  $d_{hkl}$  для любого дифракционного максимума. Далее делается предположение о типе кристаллической структуры данного материала и определяются значения индексов полученных отражений. Затем, если этот этап расчета выполнен, можно определить размеры элементарной ячейки. Если известны химический состав и плотность материала, рассчитывают количество атомов в элементарной ячейке. Наконец, по интегральной интенсивности дифракционных линий можно установить детальное расположение атомов в элементарной ячейке. На рис. 1.38 в качестве примера приведены зависимости интенсивности от угла рассеяния для поликристалла магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), полученные методом дифракции рентгеновских лучей (верхняя кривая) и нейтронов (нижняя кривая). В скобках указаны индексы дифракционных максимумов [88]



**Рис. 1.38.** Дифракционная картина рассеяния: а) — рентгеновских лучей и б) — нейтронов поликристаллом магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (в скобках указаны индексы дифракционных максимумов) [88]

Кроме перечисленных выше методов, где основой получения данных о структуре кристаллов выступает явление дифракции коротковолновых излучений на кри-

сталлической решетке, в технике часто используется специальная маркировка кристаллов, позволяющая установить, например, плоскость, по которой вырезан данный кристалл. На рис. 1.39 показано, как при помощи соответствующих геометрических элементов монокристалльных пластин кремния, выращиваемых для создания больших интегральных схем, можно установить плоскость, вдоль которой вырезан монокристалл, и тип полупроводника ( $n$ - или  $p$ -тип).

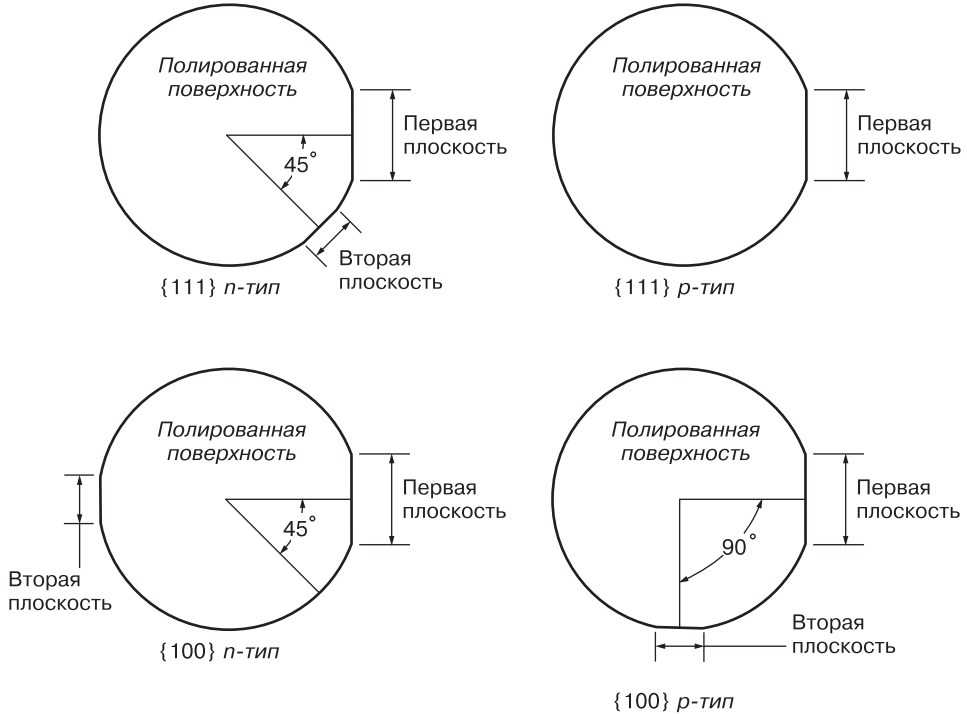


Рис. 1.39. Идентификация плоскостей в кремниевых монокристалльных пластинах [97]

## 1.10. Квазикристаллы

Долгое время считалось, что вещество должно быть устроено только либо как кристаллическое, либо как аморфное, у которого есть ближний порядок и нет никакого порядка по ротациям и трансляциям на дальних расстояниях.

В 1982 г. Даниэлем Шехтманом (лауреат Нобелевской премии по химии 2011 г.) был обнаружен сплав алюминия с марганцем  $Al_{13}Mn_{74}$ , образец которого, подвергнутый специальному методу быстрого охлаждения, рассеивал пучок электронов так, что на фотопластинке образовывалась ярко выраженная дифракционная картина с симметрией пятого порядка в расположении дифракционных максимумов (симметрия икосаэдра) (рис. 1.40).

В кристаллах, как было показано выше, могут существовать оси симметрии только второго (поворот на  $180^\circ$  и  $360^\circ$ ), третьего (поворот на  $120^\circ$ ,  $240^\circ$  и  $360^\circ$ ),

четвертого и шестого порядков (поворот на  $60^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $240^\circ$ ,  $300^\circ$  и  $360^\circ$ ). Из-за этого при дифракции возникают рисунки довольно специфического вида, которые уже в начале прошлого века ученым были хорошо известны. Поэтому легко понять удивление Шехтмана, который увидел на картинке аккуратный на-

бор из 10 точек, равномерно расставленных по кругу. Из этого следовало, что среди симметрий кристалла есть поворот на  $72^\circ$ . Чтобы найти ошибку, Шехтман сделал еще несколько снимков образца под разными углами. В результате он нашел еще несколько осей симметрии соответственно второго и третьего порядков. Из этого следовал еще более удивительный результат — группа симметрии исследуемого вещества содержала подгруппу, которая соответствовало симметрии икосаэдра — правильного двадцатигранника. Наличие такой подгруппы означало, что в строительстве решетки принял участие икосаэдр, сложить из которого все трехмерное пространство без образования полостей невозможно.

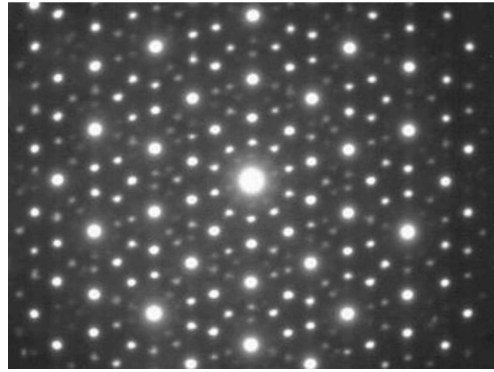


Рис. 1.40. Картина дифракции электронов от сплава  $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$

Наличие резких дифракционных максимумов (рис. 1.40) свидетельствовало о присутствии в структуре дальнего порядка в расположении атомов, характерного для кристаллов, поскольку это означает, что атомы в разных участках образца одинаково отражают пучок электронов. Однако симметрия наблюдавшейся дифракционной картины противоречила фундаментальным представлениям классической кристаллографии: такая симметрия физически невозможна для любых кристаллических веществ. Дальнейшие исследования показали, что в новом материале реализуется новый тип порядка, не кристаллический и не аморфный (для аморфного вещества характерно наличие ближнего порядка в расположении атомов, т. е. порядка только в пределах нескольких межатомных расстояний). Поэтому данное вещество было названо *квазикристаллом* [116, 117]. Квазикристаллы возникают при весьма специфических способах приготовления вещества, например в результате охлаждения расплава со скоростями около  $10^4$ – $10^6$  К/с или при размоле частиц в шаровых мельницах [118]. В настоящее время известно достаточно много металлических сплавов с дальним порядком, имеющих оси симметрии седьмого, восьмого, десятого, двенадцатого и т. д. порядков, запрещенные для кристаллов. Среди таких веществ, например, сплавы  $\text{Al}_{45}\text{Cr}_7$ ,  $\text{Al}_{45}\text{V}_7$ ,  $\text{Al}_{57}\text{Li}_{32}\text{Cu}_{11}$ ,  $\text{Cr}_5\text{Ni}_3\text{Si}_2$ . Сейчас выращены поликвазикристаллы, моноквазикристаллы и двумерные квазикристаллы.

### 1.10.1. Структура квазикристаллов

Важную проблему физики квазикристаллов представляет их атомная структура. Ее можно понять с помощью математической теории замощения. Замощение —

это покрытие всей плоскости или заполнение всего пространства неперекрывающимися фигурами. Обычный кристалл представляет собой периодическую структуру из атомов или молекул. Любой кристаллической структуре присуща определенная симметрия. Кристаллы обладают дальним порядком двух типов — ориентационным и трансляционным. Трансляционный порядок, как было показано выше, означает возможность построить кристаллическую структуру путем трансляций элементарного строительного блока структуры с определенным расположением атомов на некоторый вектор элементарной ячейки кристалла. В таком случае говорят о существовании дальнего порядка в кристалле. Ориентационный порядок означает, что поворот кристалла вокруг определенной оси совмещает атомные позиции с самими собой. Кристаллы могут иметь вращательную симметрию третьего, четвертого или шестого порядка. Структура элементарной ячейки большинства кристаллов основана на таких простых геометрических телах, как куб, тетраэдр и октаэдр.

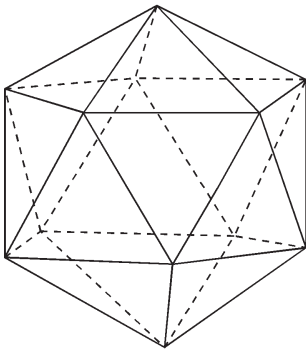
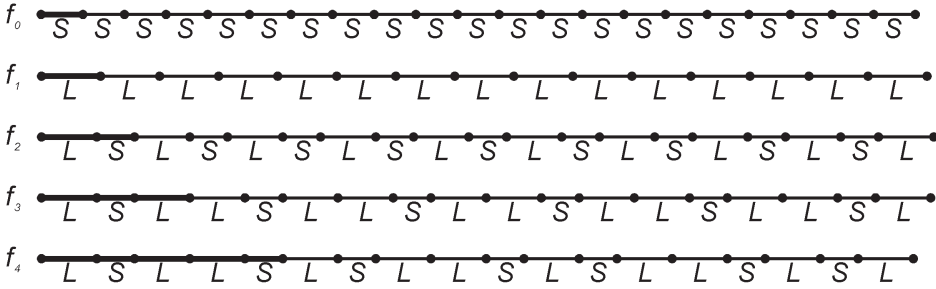


Рис. 1.41. Правильный двадцатигранник — икосаэдр

Структура квазикристаллов, таких как сплав алюминия с марганцем, основана на другом геометрическом теле — икосаэдре. Икосаэдр — это многогранник, имеющий 20 граней, каждая из которых представляет собой равносторонний треугольник, 12 вершин и 30 ребер (рис. 1.41).

Икосаэдр имеет симметрию пятого порядка: в каждой его вершине соединены пять граней. Геометрия икосаэдра занимает важное место во многих областях математического анализа, таких как проблема решения уравнений пятой степени, теория групп [119], теория хаоса [120]. Икосаэдры невозможно упаковать так, чтобы они плотно, без зазоров, заполняли все пространство, поэтому они не могут служить элементарными ячейками кристаллов.

Хорошим аналогом двумерного квазикристалла может служить паркет (мозаика). Трехмерное пространство кристалла заполняется элементарными ячейками так же, как в паркете двумерное пространство заполняется плитками. Периодической мозаикой или разбиением плоскости называется такая мозаика, в которой можно выделить область, заполняющую без пробелов и наложений всю плоскость при трансляциях и параллельных переносах, т. е. при сдвигах области без поворотов или отражений. Существует множество фигур, например параллелограммов, правильных шестиугольников и др., из которых можно сложить периодическую мозаику. Существует также множество и других фигур, из которых можно сложить и периодические и непериодические мозаики. Среди них особый интерес представляют квазипериодические замощения пространства двумя структурными единицами. Рассмотрение подобного замощения удобно начать с одномерного квазикристалла (цепочки атомов). В одномерном случае удобной моделью замощения является цепочка, состоящая из короткого  $S$  и длинного  $L$  отрезков, порядок укладки которых вдоль цепочки описывается последовательностью чисел Фибоначчи. Числовая последовательность Фибоначчи определяется рекурсив-



**Рис. 1.42.** Периодические приближения одномерного квазикристалла. Период структур выделен жирной линией. По мере увеличения порядка приближения (от  $f_0$  к  $f_4$ ) структура все более точно описывает квазипериодическую цепочку Фибоначчи

ной формулой

$$f_0 = 1, f_1 = 1, f_{k+2} = f_k + f_{k+1}, \tag{1.18}$$

т. е. каждое последующее число в числовом ряду Фибоначчи равно сумме двух предыдущих. Хорошо известно, что в пределе

$$\lim \frac{f_{k+1}}{f_k} = \tau = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} = 1,618\dots, \tag{1.19}$$

где  $\tau$ , называемое золотым сечением, — число иррациональное. Взяв два отрезка  $S$  и  $L$  и укладывая их вдоль прямой так, как показано на рис. 1.42, получим одномерную квазипериодическую последовательность Фибоначчи.

Жирной линией на рис. 1.42 выделена элементарная ячейка одномерной структуры. Цепочки со все большим и большим периодом последовательно генерируются заменой  $S \rightarrow L$  и  $L \rightarrow LS$ . По мере увеличения в мотиве отношения числа длинных отрезков к числу коротких период рассматриваемой одномерной структуры возрастает и стремится к бесконечности (табл. 1.5). Так получается одномерный квазикристалл. Интересно, что ту же самую одномерную квазипериодическую структуру можно получить и другим способом, проецируя позиции атомов из двумерной периодической структуры на определенным образом ориентированную ось (рис. 1.43) так, чтобы  $\text{tg } \theta = \tau^{-1}$ , где  $\theta$  — угол между данной осью и осью абсцисс.

**Таблица 1.5.** Эволюция решетки Фибоначчи

Период решетки	1	2	3	5	8	13	21	...	$\infty$
Число отрезков $L$	-	1	2	3	5	8	13	...	1,618...
Число отрезков $S$	-	1	1	2	3	5	8	...	1,618...

На ось  $x_{||}$  проецируются только точки, лежащие между двумя штриховыми линиями. Чтобы вдоль оси  $x_{||}$  получилась последовательность Фибоначчи коротких  $S$  и длинных  $L$  отрезков, нужно определенным образом выбрать размер области между штриховыми линиями (вдоль оси  $x_{\perp}$ ) и наклон оси  $x_{||}$  относительно двумерной решетки.



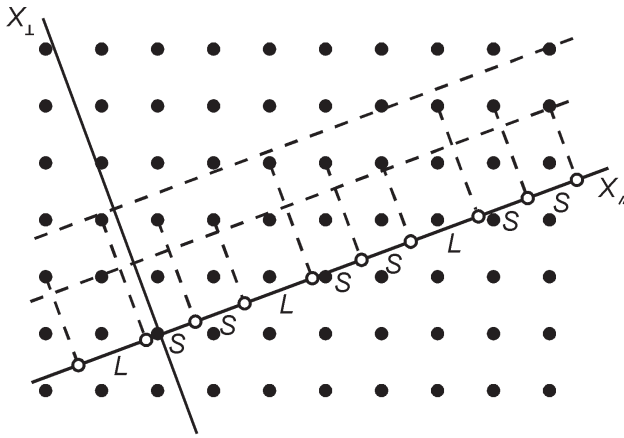


Рис. 1.43. Одномерный квазикристалл, полученный проекцией двумерной периодической решетки

В двумерном случае удобной моделью квазикристалла является *паркет Пенроуза* (рис. 1.44, а), разработанный еще до открытия квазикристаллов [117–121]. В мозаике Пенроуза требуются только две фигуры, чтобы замостить всю плоскость без пустот и пересечения фигур: это два ромба. Внутренние углы одного ромба равны соответственно  $36^\circ$  и  $144^\circ$  («тонкий» ромб), а другого —  $72^\circ$  и  $108^\circ$  («толстый» ромб) (рис. 1.44, б). В бесконечной мозаике Пенроуза отношение числа «толстых» ромбов к числу «тонких» точно равно величине золотого сечения (1,618...), и, поскольку это число иррациональное, в такой мозаике нельзя выделить элементарную ячейку, которая содержала бы целое число ромбов каждого типа.

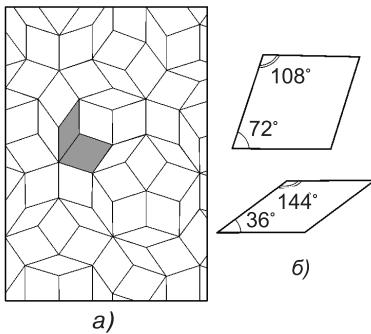


Рис. 1.44. Квазипериодический паркет Пенроуза (а) и ромбы, из которых он состоит (б)

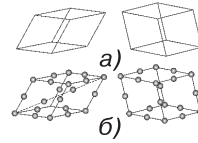
Паркет Пенроуза не является периодическим замощением, так как не переходит в себя ни при каких сдвигах. Однако в нем существует определенный порядок, так как любая конечная часть этого замощения встречается во всем замощении бесчисленное множество раз. На рис. 1.44 видно, что это замощение обладает осью пятого порядка, т. е. переходит в себя при повороте на угол  $72^\circ$  вокруг некоторой точки.

Трехмерное обобщение паркета Пенроуза, необходимое для реальных материалов и составленное из двух («острого» и «тупого») ромбоэдров (рис. 1.45, а), называется *сетью Аммана – Маккея*. Так же как и в двумерном случае, ромбоэдры не имеют общих внутренних точек и между ними нет промежутков. Заполнение пространства этими ромбоэдрами связано с симметрией икосаэдра и образует модель регулярного квазикристалла.

Наиболее широкое распространение в проблеме построения моделей квазикристаллических структур получил проекционный метод. Уже говорилось о его

применении для построения модели одномерного квазикристалла с использованием двумерной периодической структуры. Для построения модели трехмерного икосаэдрического квазикристалла используется целочисленная периодическая структура — решетка в гипотетическом шестимерном пространстве, и трехмерное подпространство, ориентированное иррациональным образом к шестимерной решетке. Узлы решетки, близкие к подпространству, проецируются в него, и эта проекция представляет собой модель регулярного квазикристалла. Для получения атомной структуры конкретного сплава полученную модель декорируют атомами различного сорта (см. рис. 1.45, б).

Конструкции такого типа хорошо объясняют четкость дифракционных картин от квазикристаллов, но обладают существенным недостатком: с самого начала постулируется существование дальнего порядка и не объясняется, как он возникает из ближнего упорядочения атомов. В то же время при росте кристалла из расплава атомы присоединяются к уже образовавшемуся зародышу по некоторым законам, имеющим локальный характер. Можно сказать, что присоединяющиеся к поверхности зародыша атомы ничего «не знают» о том, что структура растет в некотором иррациональном направлении, в гипотетическом многомерном пространстве. Атомы «знают» (в силу природы межатомного взаимодействия) лишь, какие локальные конфигурации можно образовывать, а какие нельзя. Оказывается, для трехмерного икосаэдрического квазикристалла существуют такие локальные правила, следуя которым можно образовать сеть Аммана–Маккея или в двумерном случае — паркет Пенроуза. При отказе от каких-либо локальных правил мы приходим к модели квазикристалла, который может быть получен путем случайной укладки многогранников с заданной симметрией.



**Рис. 1.45.** Острый и тупой ромбоэдры, составляющие сеть Аммана–Маккея (а); декорированные атомами ромбоэдры (б)

### 1.10.2. Свойства квазикристаллов

С момента открытия квазикристаллического состояния важной проблемой является вопрос о его термодинамической устойчивости. Вопрос состоит в том, при каких скоростях охлаждения из расплава будет образовываться квазикристаллическая фаза, будет ли она более устойчивой, т. е. иметь меньшую энергию по сравнению с кристаллическим аналогом при данных условиях температуры, состава, давления, сколь долго она существует и не перейдет ли при изменении внешних условий в кристаллическую фазу.

Первые открытые квазикристаллические икосаэдрические сплавы алюминия с марганцем можно было получить лишь путем быстрого охлаждения с определенной скоростью из жидкого состояния (при более высокой скорости охлаждения получались аморфные фазы) либо другими столь же экзотическими методами [117]. Открытие квазикристаллической фазы в системе Al–Cu–Li показало, что квазикристаллы могут быть устойчивыми вплоть до температуры плавления и расти практически при равновесных условиях, как и обычные кристаллы.

Теоретически относительную стабильность квазикристаллического состояния можно изучать с помощью квантовомеханических расчетов энергии квазикристалла, в которых детали межатомного взаимодействия восстанавливаются из фундаментальных физических представлений, задавая электронное строение атомов, составляющих сплав. Реализация таких «первопринципных» расчетов сложна, поэтому обычно пользуются упрощенными схемами, в которых металл рассматривается как совокупность атомов, каждый из которых погружен в некую эффективную однородную среду, отражающую его непосредственное окружение. В рамках такого подхода можно рассчитать энергию достаточно большого кластера.

Подобные расчеты были выполнены для кристаллических и квазикристаллических фаз системы Al–Mn. В качестве модели квазикристалла был использован декорированный икосаэдр, состоящий из 54 атомов (икосаэдр Маккея). Оказалось, что различными комбинациями икосаэдров Маккея можно добиться существенного снижения полной энергии такого модельного квазикристалла по сравнению с кристаллической фазой сплава того же состава. Следуя такому пути, в принципе можно предсказывать возможность появления квазикристаллических фаз в различных металлургических сплавах. Для полноты анализа термодинамической устойчивости квазикристаллической фазы необходим еще учет конфигурационного беспорядка, который может существенно изменить энергетическое состояние объекта. Для регулярных и случайных квазикристаллов этот вклад различен: в первом случае он просто равен нулю. Однако для реальных квазикристаллов, содержащих структурные дефекты, ситуация более сложная, так как появление атомных конфигураций, которых нет в основном состоянии регулярного квазикристалла, может сложным образом изменить энергию системы.

Как уже было сказано выше, квазикристаллы, как правило — сплавы металлургических элементов, но их физические свойства отличаются от свойств других металлургических систем.

Электросопротивление металлов увеличивается при возрастании температуры, концентрации примесей, структурных дефектов. В квазикристаллах сопротивление при низких температурах аномально велико, а с ростом температуры уменьшается. Интересная закономерность наблюдается у декагональных квазикристаллов. Это слоистые объекты: квазикристаллические плоскости упакованы вдоль оси десятого порядка с конечным периодом. Вдоль оси упаковки электросопротивление ведет себя как в нормальном металле, а в квазикристаллических плоскостях — описанным выше образом.

Другая особенность — конечный, как и у металлов, линейно зависящий от температуры электронный вклад в удельную теплоемкость. По сравнению с металлом он занижен, но его присутствие указывает на наличие свободных носителей заряда.

Квазикристаллы — не изоляторы и не полупроводники, но в отличие от металлов увеличения структурного порядка и отжига дефектов (устранение дефектов при длительном нагреве) в них не происходит.

Практически все квазикристаллические сплавы — диамагнетики. Исключение составляют сплавы с марганцем, являющиеся парамагнетиками.

В табл. 1.6 в качестве примера приведены некоторые характеристики квазикристалла, представляющего собой сплав Al-Cu-Fe, где массовые доли Al — 65%, Cu — 20%, Fe — 15%, в сравнении с аналогичными данными для материалов, обладающих кристаллической структурой обычного типа.

**Таблица 1.6.** Характеристики квазикристалла  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$  и некоторых материалов:  $H_V$  — микротвердость,  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности,  $\mu$  — коэффициент трения материала по стали

Материал	$H_V$ (кг/мм <sup>2</sup> )	$\lambda$ (Вт/(м·К))	$\mu$
Алмаз	6000–10000	2000	0,1–0,15
Стекло	750–1200	0,7–1,3	0,5 – 0,7
$\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$	800–1000	2	0,14
Низкоуглеродистая сталь	70–200	50	0,22
Cu	40–105	390	0,24
Al	25–45	170	0,55

Интересны упругие и пластические свойства квазикристаллов. Упругие модули квазикристаллов меньше по величине, чем модули близких по составу кристаллических фаз. По упругим свойствам квазикристаллы гораздо ближе к аморфным металлам, чем к кристаллам. Низкое значение упругих модулей указывает на более слабое межатомное взаимодействие, и, на первый взгляд, квазикристаллы должны легче деформироваться, чем их кристаллические аналоги. Однако высокая сила сопротивления движению дислокаций в квазикристалле делает их менее пластичными и, соответственно, реальными кандидатами на роль эффективных упрочнителей в сплавах.

Уникальные свойства квазикристаллов, в первую очередь, сочетание повышенной твердости и низкого коэффициента трения с термической стабильностью, делают их перспективными функциональными материалами. Наиболее перспективно применение их в форме нанообъектов для модификации существующих материалов — в виде покрытий, ультрадисперсных наполнителей и модификаторов, при создании композиционных материалов. Вероятно, на основе квазикристаллов будут созданы добавки, заметно упрочняющие давно используемые материалы. Не исключено, что они помогут разработать специальные покрытия, осуществляющие поверхностные разделения материалов и снижающие коэффициент трения между ними. Более сотни уже известных видов квазикристаллов, без сомнения, способны заметно изменить мир материалов.

Теория твердого тела прекрасно объясняет электронные свойства нормальных металлов и их сплавов. Отправным пунктом является периодичность кристаллической структуры. Однако теория еще не в состоянии объяснить, почему квазипериодичность является источником специфического поведения свойств. Для ответа на этот вопрос необходима большая экспериментальная и теоретическая информация об электронном строении (электронном спектре) квазикристаллов.

Вопрос о квазикристаллическом состоянии не ограничивается физикой твердого тела. Симметричные свойства квазикристаллов обладают универсальностью. Это означает, что если какой-либо способ упаковки ячеек некоторой формы найден в твердом теле, то такой же способ упаковки «жидких ячеек» может быть обнаружен в гидродинамических течениях, проблеме хаоса (в структуре

фазовой плоскости динамической системы) и др. Поэтому в исследование квазикристаллов вовлечены физики, математики, кристаллографы и материаловеды. Однако вопрос о природе квазикристаллического состояния материи и объяснении свойств квазикристаллов все еще остается загадкой, которую преподнесла нам природа.

До недавнего времени считалось, что квазикристаллы могут быть созданы лишь искусственно. Однако в 2009 г. удалось обнаружить природные квазикристаллические минералы. Они состоят из атомов железа, меди и алюминия и были найдены в России во фрагментах горных пород, собранных на Корякском нагорье Чукотки.

## Задачи

- 1.1. Найти угол между нормальными к плоскостям  $(h_1 k_1 l_1)$ ;  $(h_2 k_2 l_2)$  для кристаллов кубической, тетрагональной и ромбической сингоний.
- 1.2. Доказать, что если  $[UVW]$  — индексы оси кристаллографической зоны, а  $(hkl)$  — индексы одной из плоскостей, принадлежащих этой зоне, то выполняется равенство  $hU + kV + lW = 0$ .
- 1.3. Определить максимальные радиусы атомов, которые могут быть размещены в тетраэдрических и октаэдрических пустотах ГЦК-ячейки с периодом  $a$ .
- 1.4. Доказать, что прямой объемноцентрированной кубической (ОЦК) решетке соответствует обратная гранецентрированная кубическая (ГЦК) решетка, и наоборот.