

Московский Государственный университет  
им. М.В. Ломоносова

**Д.Ю. Пуцаровский**

# **СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ**

*Одобрено Федеральным учебно-методическим объединением  
в системе высшего образования по укрупненной группе  
специальностей и направлений подготовки Науки о Земле  
в качестве учебника для студентов,  
обучающихся по основной образовательной программе  
направления «Геология»*

Москва  
ГЕОС  
2022

УДК 548.736.6  
ББК 26.323  
П 88

Ответственный редактор  
член-корреспондент РАН *Н.Н. Еремин* (МГУ)

Рецензенты:  
профессор *Д.Г. Коцуг* (Геологический факультет, МГУ)  
профессор *А.М. Салецкий* (Физический факультет, МГУ)

**П 88 Структура и свойства кристаллов / Д.Ю. Пушаровский.** – М.: ГЕОС, 2022. – 260 с.

ISBN 978-5-89118-855-6

В учебнике рассматриваются вопросы, связанные со структурной обусловленностью и интерпретацией физических свойств кристаллов: морфологии, окраски, люминесценции, лазерных, оптических, магнитных, сегнетоэлектрических, полупроводниковых и ионно-проводящих. Вводные части каждой главы содержат краткое изложение истории изучения и основные современные положения, используемые в физике и химии твердого тела для понимания особенностей соответствующего свойства. Среди них – элементы аперидической кристаллографии и ее связи с морфологическими особенностями кристаллов, зонной теории, теории кристаллического поля и молекулярных орбиталей, интерпретации вынужденных электронных переходов в лазерах, анизотропии поляризуемости, связи плотности с показателями преломления. Даны представления о природе магнетизма и магнитной симметрии, о сегнетоэлектриках в нелинейной оптике и мультиферроиках, о применении полупроводников и электридов в оптоэлектронике, об основных структурных предпосылках для ионной проводимости в кристаллах и их применении в катодных батареях. Учебник содержит описание основных структурных типов, характеризующих кристаллы с технологически важными свойствами.

Для студентов и аспирантов геологических и химических вузов, для специалистов в области кристаллографии, минералогии, петрологии, наук о материалах и смежных дисциплин.

*Фото на обложке:*

Дистанционное лазерное зондирование при определении состава горных пород  
(NASA/JPL-Caltech/LANL/J.-L. Lacour, CEA)

© Д.Ю. Пушаровский, 2022  
© МГУ им. М.В. Ломоносова, 2022  
© ГЕОС, 2022

Lomonosov Moscow State University

**D.Yu. Pushcharovsky**

# **STRUCTURES AND PROPERTIES OF CRYSTALS**

Moscow  
GEOS  
2022

UDC 548.736.6

**R e s p o n s i b l e e d i t o r**  
corresponding member of RAS *N.N. Eremin* (Lomonosov MSU)

**R e v i e w e r s:**  
professor *D.G. Koshchug*  
professor *A.M. Saletsky*

**Structures and Properties of Crystals / D.Yu. Pushcharovsky.** – Moscow: GEOS, 2022. – 260 p.

ISBN 978-5-89118-855-6

The text-book considers the problems related with the correlation between crystal structures and physical properties of crystalline materials, namely morphology, color, luminescence, laser, optical, magnetic, ferroelectric, semi- and ionic conductivity. The introduction to each chapter contains a brief summary of research history and of main key points used in the current solid state physics and chemistry for the interpretation of specific property. Among them there are elements of aperiodic crystallography and its relation with crystal morphology, zone, crystalline field and molecular orbital theories, stimulated emission of radiation in lasers, anisotropic refractivity and density / refraction relationship. Special attention is paid to the main ideas regarding nature of magnetism, magnetic symmetry, application of ferroelectric crystals in non-linear optics, multiferroics, use of semiconductors and electrides in optoelectronics, structure principles of ionic conductors and of cathode materials in batteries. The book contains a description of the main structure types which are appropriate for the crystals with technologically important physical properties.

The text-book is appropriated for the undergraduate and Ph. D students in geology, as well as for the researchers in crystallography, mineralogy, petrology, material science, solid state physics and chemistry and related disciplines.

© D.Yu. Pushcharovsky, 2022  
© Lomonosov MSU, 2022  
© GEOS, 2022



## ПРЕДИСЛОВИЕ

**Б**олее полувека назад, работая над кандидатской диссертацией, я постоянно задумывался над вопросом, насколько интересны определяемые мной структуры и какой вклад в кристаллографию они способны внести. В итоге оказалось, что два из трех рассмотренных в диссертационной работе кристаллов характеризовались совершенно новыми структурными типами, а третий, являясь аналогом известного минерала миларита, расширил взгляд на особенности изоморфизма внутри его достаточно емкой группы природных соединений.

Тем не менее меня не покидал вопрос о мотивации структурных определений, поскольку в будущем надежды на открытие нового структурного типа становились весьма призрачными. Вместе с тем это было время, когда кристаллы благодаря многим уникальным свойствам находили все более широкое применение в электронике, лазерной технике, ультразвуковой локации, фотонике и других наукоемких областях. В поисках ответа на свой вопрос я понял, что именно структуры кристаллов открывают широкие возможности для интерпретации их уникальных физических свойств.

Находясь под этим впечатлением, я взялся подготовить свой первый учебный курс, названный «Структура и свойства кристаллов», который впервые прочитал студентам нашей кафедры осенью 1971 г. В то время я стал посещать многие лекции на Физическом факультете МГУ, обсуждая непонятные мне вопросы с товарищами-физиками. Через год большой объем новых для себя знаний я обобщил в статье «Секреты кристаллов», опубликованной в журнале «Природа». Статья оказалась резонансной, я получил несколько писем от заинтересованных читателей, а далее раздался телефонный звонок из редакции и меня попросили согласиться на ее перевод и публикацию в чехословацком издании «Přehledy matematiky I fyziky & astronomie».

За минувшие полвека я создал еще три курса: «Рентгенография минералов», «Рентгеноструктурный анализ», «Минералогическая кристаллография», но параллельно каждый год вносил ряд дополнений в свои лекции под общим названием «Структура и свойства кристаллов». Понимая, как трудно студентам-геологам освоить эти наполненные физикой разделы, в 1982 г. я опубликовал краткое учебное пособие с тем же названием. Приятно вспомнить вдохновляющие слова редактора этого издания и моего учителя академика Н.В. Белова.

Данный учебник отличается от его первого издания не только в четыре раза большим объемом. В него включены новые главы, посвященные лазерным кристаллам,

полупроводникам и ионным проводникам. Краткая характеристика структурной обусловленности огранки, окраски, люминесценции, кристаллооптики, магнетизма и сегнетоэлектрических свойств дополнена сведениями о новых, технологически важных материалах и анализом их особенностей на основе представлений, используемых в современной кристаллографии. Совершенно очевидно, что результаты изучения состава минералов, структуры, свойств и условий их образования являются не только источником новых идей в науках о Земле и планетологии, но также важны для развития наук о материалах и новых технологий.

Автор искренне благодарен первым читателям рукописи и очень внимательным рецензентам – заведующему кафедрой кристаллографии и кристаллохимии, члену-корреспонденту РАН Н.Н. Еремину, заведующему кафедрой минералогии, профессору Д.Г. Кошугу и заведующему кафедрой общей физики, профессору А.М. Салецкому за чрезвычайно полезные критические замечания и советы. Прошу принять мою благодарность доктора физико-математических наук Н.Б. Болотину, которая помогла скорректировать раздел, посвященный апериодической кристаллографии, а также студентов кафедры кристаллографии Геологического факультета МГУ Е. Кобелеву и С. Товстопят за помощь в оформлении учебника.

В содержание основных глав включены результаты работ, проведенных по гранту РФФИ 19-17-00050. Автор будет признателен всем читателям, которые сочтут возможным прислать свои комментарии, замечания и исправления, связанные с материалом этой книги.

## ОТ РЕДАКТОРА ПЕРВОГО ИЗДАНИЯ

**Н** а протяжении второй половины XIX в. органическая химия непрерывно обогащалась новыми соединениями, характеризовавшимися весьма сложными и запутанными формулами. Химический анализ давал лишь общие значения содержания в них углерода, водорода, кислорода и небольшого числа других элементов. Развернутая же формула с выделенными группами – метиловой, этиловой, карбоксильной и многими другими – была результатом большого числа реакций, осуществление которых с этой целью казалось совершенно необходимым.

Сейчас положение в химии обратное. При помощи рентгеноструктурного анализа мы имеем возможность не только фиксировать развернутую формулу, но и тем самым как бы предусмотреть физические и химические свойства соответствующего соединения – качества, которые затем будут подтверждены или скорректированы серией экспериментов. Роль рентгеноструктурного анализа как метода выявления детального состава особенно велика при исследовании силикатов – важнейшей составляющей вещества земной коры, цементов и т.д., в отношении которых «классическая» химия была почти бессильна.

С результатами структурных расшифровок можно сопоставить известные минералогу и технологу факты и таким образом смонтировать некую картотеку свойств, способную помочь в изучении новых иногда природных, но большей частью синтетических (цементных!) силикатов и их аналогов – боратов, бериллатов, галлатов и германатов. Составлению и подробному разбору такой картотеки и посвящена предлагаемая работа Д.Ю. Пушаровского.

*Н.В. Белов*

## ВВЕДЕНИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Открытие в 1912 г. рентгеновской дифракции способствовало интенсивному изучению кристаллических структур большого числа соединений. Однако, если в начальный период развития рентгеноструктурного анализа каждая определяемая структура могла быть положена в основу очередной главы совершенно новой в то время науки кристаллохимии, то сейчас, когда расшифровано внутреннее строение тысяч соединений, открытия принципиально новых структурных типов случаются довольно редко. Вместе с тем возрастающая надежность решаемых структур, связанная с применением автоматических дифрактометров и увеличением мощности используемых ЭВМ, уточняет такие их особенности, как типы и характер соединения координационных полиэдров, значения межатомных расстояний и т.п. Анализ этих более «тонких» деталей внутреннего строения, обобщенных на основе большого «массива» структурных работ, позволяет перейти к выяснению их влияния на физические свойства кристаллов. Изучение подобных корреляций между физическими свойствами и атомной структурой приобретает особое значение в настоящее время, когда многие кристаллы находят широкое применение в различных областях науки и техники.

Книга составлена по материалам лекционного курса «Структура и свойства кристаллов», читаемого на протяжении последних десяти лет студентам геохимической специализации Геологического факультета МГУ.

В первой главе рассматривается связь внешней формы кристаллов с их основными структурными элементами. При этом подчеркивается, что влияние на огранку условий кристаллизации во многом обусловлено внутренним строением кристаллов.

Во второй главе на конкретных примерах показано, что окраска минералов определяется особенностями их состава, структуры и химической связи между атомами. Здесь кратко освещаются основные положения трех физических теорий (зонной, кристаллического поля и молекулярных орбиталей), с которыми связано современное понимание природы окраски в кристаллах.

Сходные принципы могут быть использованы для интерпретации близкого с окраской свойства – люминесценции кристаллов, что подтверждается данными, приводимыми в третьей главе.

В четвертой главе анализируются оптические свойства кристаллов, изучение которых нередко способствует предсказанию структурных элементов и химического состава.

В пятой главе дается представление об основных магнитных явлениях в кристаллах, а шестая глава посвящена рассмотрению ряда свойств и структурных особенностей сегнетоэлектрических кристаллов.

При написании книги не ставилась задача систематического анализа полного спектра физических свойств, присущих кристаллам. Главной ее целью автор считает знакомство начинающих исследователей с оригинальными научными идеями, связанными с интерпретацией различных по своей природе свойств кристаллов на основе их атомной структуры. Именно в этом автору представляется польза данной книги для студентов и научных сотрудников, интересующихся междисциплинарными проблемами современной кристаллохимии.

Автор чрезвычайно признателен рецензентам канд. физ.-мат. наук В.В. Курылеву и канд. геол.-мин. наук И.И. Плюсниковой, советы и пожелания которых были учтены в процессе работы над рукописью.

Особую благодарность автор выражает академику Н.В. Белову, научному редактору книги.

*Созерцание кристаллов обостряет ум  
и возвышает душу.*

**И.-В. Гёте**

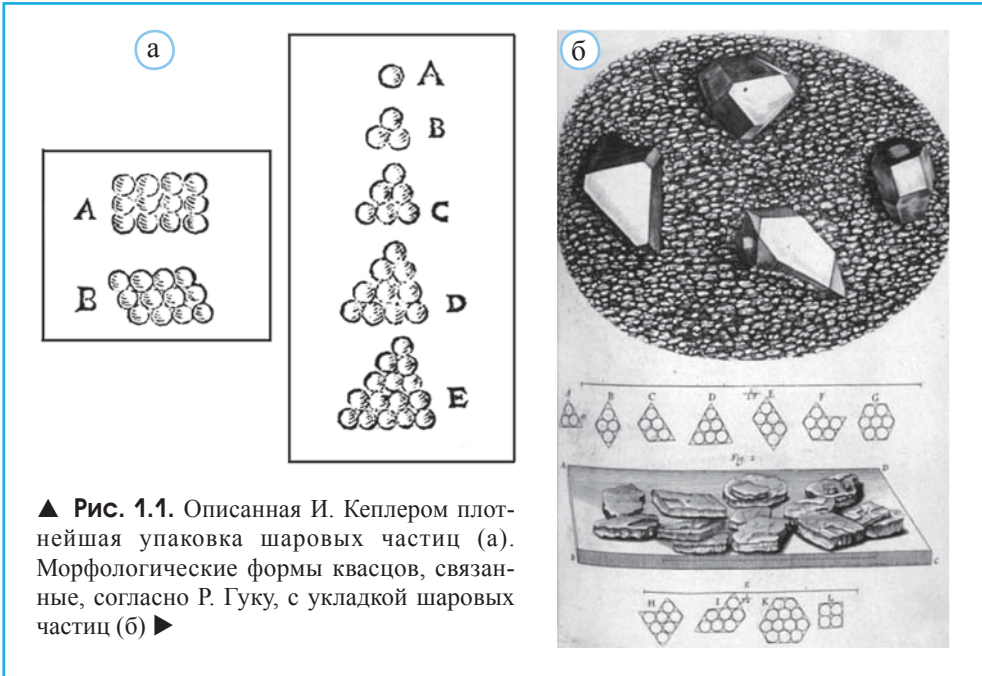
**Н**еповторимую красоту и законченность формы придает кристаллам их огранка. Удивительная четкость и правильность граней многих кристаллов неизменно вызывают восхищение. Однако лишь после того, как оказалось возможным расшифровывать структуры кристаллов, удалось объяснить секрет их внешней формы, поскольку огранка минералов тесно связана с главными особенностями их внутреннего строения.

## Представления о внешней и внутренней структуре кристаллов в эпоху ранней кристаллографии

Способность кристаллов самоограняться в процессе роста является одной из их главных особенностей. Начальные идеи и теории относительно строения твердых тел возникли именно на основе анализа огранки кристаллов. В первые десятилетия XX в. они нашли подтверждение дифракцией X-лучей в кристаллах. Благодаря изучению таких свойств, как твердость, упругость, люминесценция, поляризация, магнетизм и электропроводность, а также их связи со структурными характеристиками и особенностями состава минералов в середине XX в. возникла наука о материалах. В целом додифракционная эра, в основе которой прежде всего лежит изучение морфологии, безусловно, важна для понимания логики развития представлений о структуре веществ.

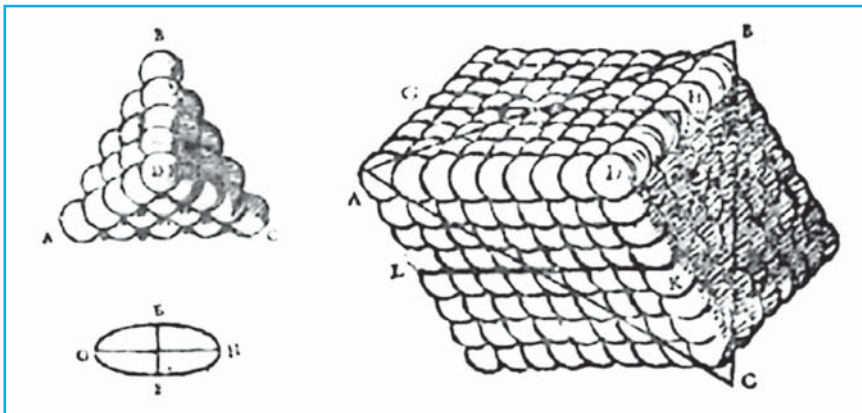
Зарождение атомной концепции строения веществ связано с именем греческого философа до-Сократовского периода Демокрита (~460–370 до н.э.). Он описал мир как систему атомов в пустоте, отвергая бесконечную делимость материи, постулируя не только бесконечность числа атомов во Вселенной, но и бесконечность форм их объединения. Однако лишь в конце XIX в. атом из философской категории превратился в важнейшее понятие многих физических теорий.

Первые работы XVI и XVII вв., связанные с изучением огранки кристаллов, базировались на идее о плотнейшей упаковке частиц (Шафрановский, 1968). Именно



так Иоган Кеплер (1571–1630), открывший закон движения планет, в трактате 1611 г. «О 6-угольном снеге» объяснил гексагональную форму снежинок плотнейшей упаковкой шаровых частиц – молекул воды (рис. 1.1, а). Несколько позже Роберт Гук (1635–1703), открывший закон упругости, в 1665 г. описал морфологическое разнообразие квасцов  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  укладкой субмикроскопических сфер (рис. 1.1, б).

В 1690 г. Кристиан Гюйгенс (1635–1703) обосновал анизотропную модель кристаллических структур, в основе которой – укладка эллипсоидов (рис. 1.2).



**▲ Рис. 1.2.** Предложенная К. Гюйгенсом анизотропная структурная модель, состоящая из упаковки эллиптических частиц

Благодаря этому стало возможным объяснить двупреломление кальцита, которое рассматривается как неотъемлемое свойство кристаллов, непосредственно связанное с их анизотропным строением.

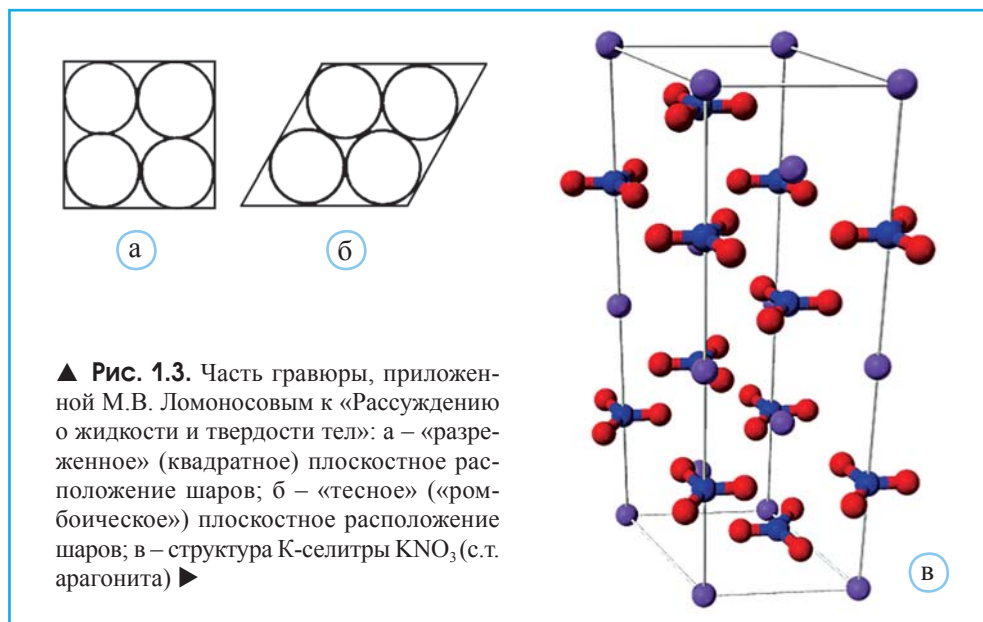
Наконец, в 1749 г. М.В. Ломоносов (1711–1765) в своей работе «Рассуждения о жидкости и твердости тел» предположил, что огранка кристаллов селитры  $KNO_3$  определяется укладкой субмикроскопических гексагональных частиц (рис. 1.3, а и б).

Выполненное сравнительно недавно исследование  $KNO_3$  обосновало, что кристаллы селитры обладают ромбической симметрией и относятся к структурному типу арагонита (рис. 1.3, в).

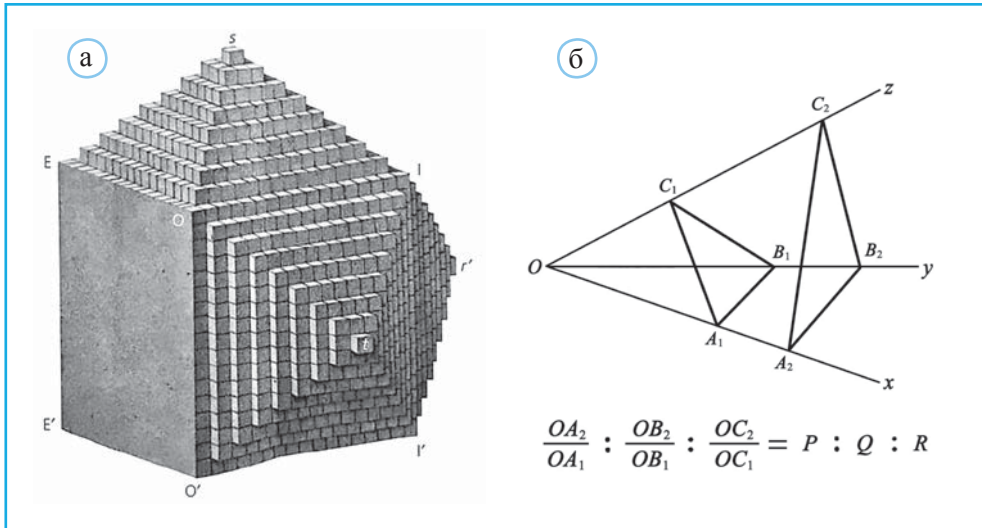
Таким образом, первые работы XVI–XVIII вв., связанные с изучением морфологии кристаллов, базировались на идее о плотнейшей упаковке частиц и на заключении датского анатома и геолога Николаса Стенона (Niels Steensen, 1638–1686) о постоянстве углов между гранями кристалла одного и того же минерала. Основой для них послужили проведенные им исследования кристаллов горного хрусталя и гематита. Примерно через 100 лет, в 1783 г. Жан-Багист Роме де Л’Иль (1736–1790) стал рассматривать его как один из наиболее важных природных законов.

С этим законом, по мнению многих современников, связано зарождение кристаллографии на стыке минералогии и математики. Как католический епископ Н. Стенон в 1688 г. был причислен церковью к лику блаженных. Его основные идеи в дальнейшем получили развитие в работах Рене-Жюста Гаюи (1743–1822).

Им была вначале предложена модель кубического кристалла (рис. 1.4, а), состоящая из микроблоков (интегральных молекул). В дальнейшем, в 1784 г. в качестве иллюстрации связи микроблоков с габитусом Гаюи описал укладку ромбоэдрических ячеек у кальцита.







▲ **Рис. 1.4.** Предложенная Р.-Ж. Гаюи модель кубического кристалла, построенная из микроблоков (а) (по Ferraris, 2019). Иллюстрация закона целочисленных индексов граней (б)

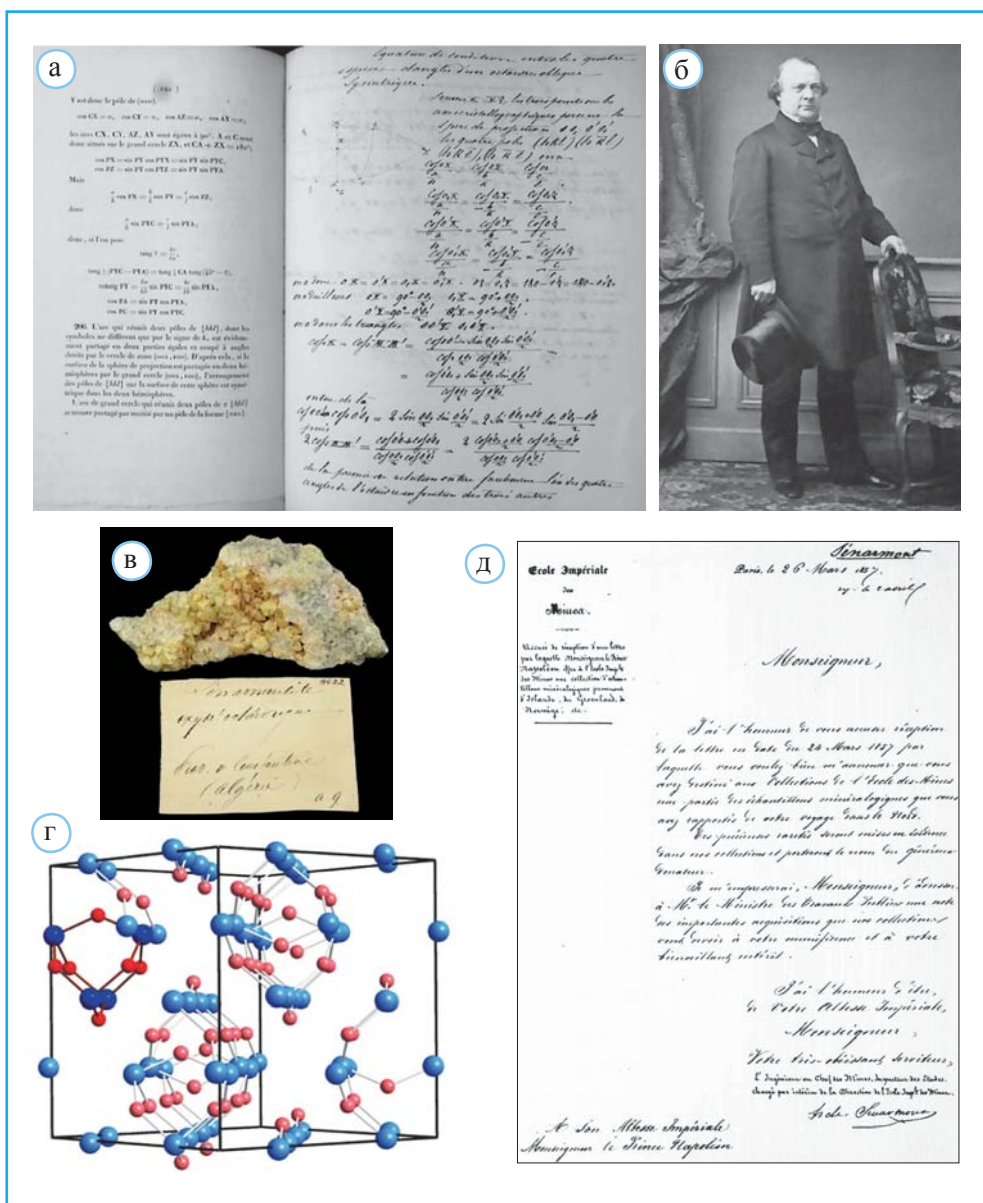
В 1802 г. по указу Наполеона Р.-Ж. Гаюи возглавил кафедру минералогии в Музее Естественной Истории Парижа. Именно Гаюи впервые предложил характеризовать грани кристалла отрезками, отсекаемыми ими на координатных осях (рис. 1.4, б), и показал, что отношения этих отрезков, равны отношению целых небольших чисел (закон целочисленных индексов граней).

По мнению современных ученых, эти заключения имели большое значение для развития естествознания. Однако сформулированный Гаюи закон получил признание лишь после его доработки заведующим кафедрой минералогии Кембриджа Уильямом Миллером в «Трактате о кристаллографии», опубликованном в Париже в 1842 г. (Ferraris et al., 2020) (рис. 1.5, а). Обращает на себя внимание, как тщательно изучалась эта монография исследователями того времени. В правой части рис. 1.5, а видны пометки известного минералога Анри де Сенармона (рис. 1.5, б).

Именем А. де Сенармона назван найденный в Алжире минерал сенармонтит,  $Sb_2O_3$  (рис. 1.5, в), открытый в 1851 г. Дж.Д. Дэна – автором впервые опубликованной в 1837 г. минералогической классификации. Недавно уточненная структура сенармонтита, содержащая изолированные комплексы  $Sb_4O_6$  (Pereira et al., 2012), представлена на рис. 1.5, г. О важной роли минералогии в культурной жизни Франции того времени свидетельствует благодарственное письмо А. де Сенармона, датированное 28.03.1857 г., первому президенту Франции Наполеону III (рис. 1.5, д), передавшему коллекцию минералов в Ecole de Mine, где А. де Сенармон заведовал кафедрой.

В этом разделе были затронуты лишь некоторые кристаллографические работы XVII–XIX вв., несомненно, связанные с науками о Земле. Их более полный анализ

и иллюстрации из оригинальных публикаций того периода приведен в (Ferraris, 2019; Ferraris et al., 2020).

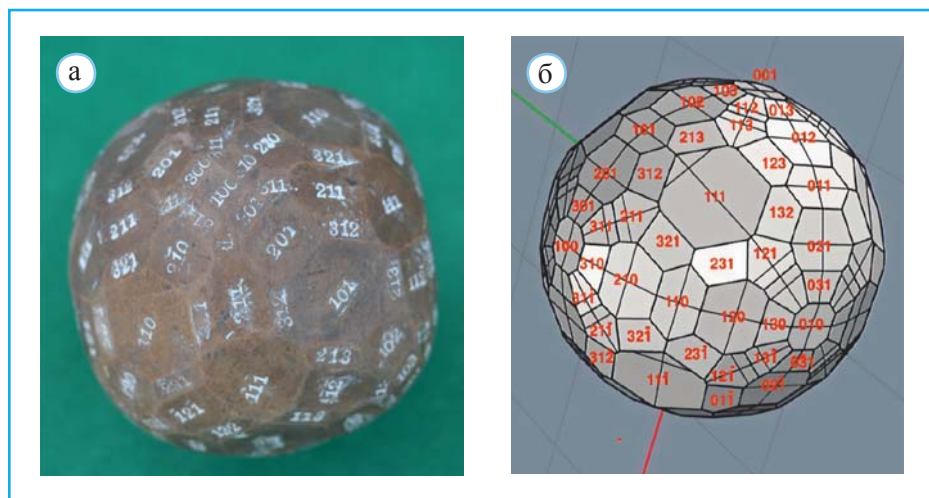


▲ Рис. 1.5. В.Г. Миллер «Трактат о кристаллографии», Париж, 1842 г. Справа – пометки в тексте Анри де Сенармона (а). Анри де Сенармон (б) и минерал, названный в его честь (в). Структура сенармонита: атомы Sb показаны более крупными шарами, атомы О – более мелкими. Комплексы  $Sb_4O_6$  выделены слева более темным цветом (г). Письмо А. де Сенармона Наполеону III (д), по (Ferraris et al., 2020)

## Изучение огранки минералов с использованием моделей их кристаллов

Завершая характеристику кристаллографических работ дорентгеновского периода, отметим, что на протяжении теперь уже столетий преподавание их основ начинается со знакомства студентов с элементами и видами симметрии, а также с многогранниками, образованными комбинациями простых форм, т.е. совокупностью граней, связанных между собой этими математическими образами. Преподавателям хорошо известно, насколько полезными для этих целей оказываются полиэдрические модели кристаллов. В ряде стран применение этих пособий для обучения студентов сохранилось лишь в нескольких университетах, а начало их производства, согласно (Rieu et al., 2021), в конце XIX в. связано с деятельностью иностранного члена Санкт-Петербургской академии П.Г. фон Грота.

Интерес к коллекциям деревянных, а также глиняных моделей помимо их наглядности определяется и тем, что они создавались в эпоху, когда для их изготовления могли использоваться лишь оптические гониометры и фрезерные станки. Особое место в этом отношении занимает деревянный полиэдр из коллекции университета Сент-Этьен, содержащий 170 граней (рис. 1.6). По данным, приведенным в (Rieu et al., 2022), среди обладателей такого рода коллекций следует отметить ряд французских университетов и музеев: Минералогический музей Страсбурга, Горные университеты Сент-Этьена и Парижа, Национальный музей естественной истории Парижа, Музеи Лиона и Клермон-Ферран в Оверни. Особенно широко они ис-



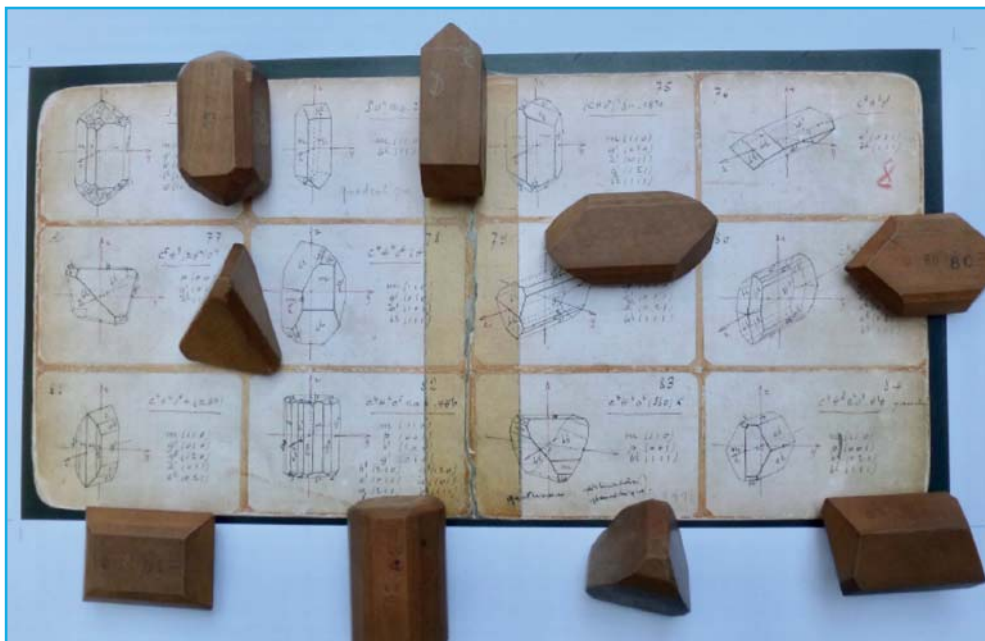
▲ **Рис. 1.6.** Деревянная полиэдрическая модель, содержащая 170 граней, из коллекции университета Сент-Этьен; размер между противоположными гранями (001) 65 мм (а). Компьютерное изображение того же полиэдра с проставленными индексами Миллера (б), по (Rieu et al., 2022)

пользовались до 1970 г. в курсах кристаллографии и кристалломорфологии. Однако затем коллекция университета Сент-Этьена, насчитывающая 400 деревянных и 100 глиняных моделей кристаллов, была передана в хранилище и лишь в последнее десятилетие тщательно проанализирована и описана (рис. 1.7).

Еще в конце XVIII в. один из основателей кристаллографии Ж.-Б. Роме-де-Лиль в опубликованном им в 1783 г. трактате под названием «Кристаллография, или



▲ Рис. 1.7. Коллекция деревянных кристаллографических моделей университета Сент-Этьен до 1970 г. (а) и после характеристики ее образцов (б), по (Rieu et al., 2022)



▲ Рис. 1.8. Образцы моделей, изготовленных компанией Кранц с соответствующими рисунками, хранящиеся в университете Сент-Этьена, по (Rieu et al., 2022). Размер картонного листа 20×15 см



описание форм, присущих всем телам минерального царства» предложил на основе гониометрических исследований создавать глиняные модели минералов. Примерно в то же время в начале XIX в. благодаря идее заведующего кафедрой минералогии в Музее Естественной Истории Парижа Р.-Ж. Гаюи началось изготовление деревянных моделей. С 1880 г. их производством под руководством профессора минералогии и основателя журнала *Zeitschrift für Kristallographie* П.Г. фон Грота занялась компания Кранц в Бонне (Германия). Таким образом, за период с 1874 по 1918 г. было создано 2500 деревянных полиэдрических моделей (рис. 1.8).

Деревянные полиэдрические модели в настоящее время широко используются и в старейших в России учебных заведениях – Московском государственном университете и Санкт-Петербургском государственном университете для преподавания кристаллографии. Эта практика, как и история их создания, безусловно, представляют интерес и рассматриваются как важный этап в изучении конституции кристаллов.

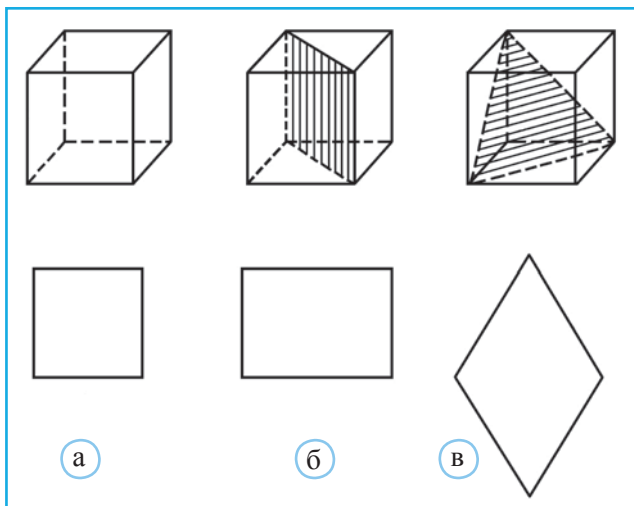
## Идеи о связи огранки и структуры кристаллов после открытия дифракции рентгеновских лучей

Долгое время в основе дальнейших выводов о связи внешней формы кристаллов с их внутренней архитектурой лежало правило О. Браве о том, что наиболее развитые габитусные грани отвечают наиболее плотно заполненным сеткам кристаллической структуры. Чем гуще расположены узлы на плоской сетке, т.е. чем больше ее ретикулярная плотность, тем чаще эта же сетка должна встречаться в качестве реальной грани на кристаллах данного вещества и тем больше должны быть развиты подобные грани.

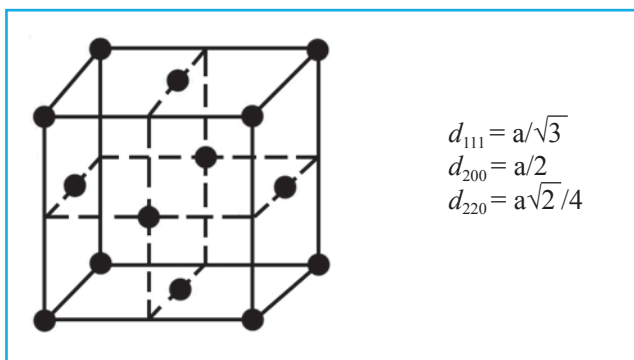
Исходя из закона О. Браве, Е.С. Федоров в «Царстве кристаллов» сделал попытку статистически определить по форме кристаллов тип их пространственной решетки. Подобные исследования проводились во Франции Г. Фриделем. Чтобы проиллюстрировать, как это делалось, рассмотрим сначала обратную задачу. Пусть у гипотетического кристалла – примитивная кубическая элементарная ячейка (рис. 1.9). Площади элементарных параллелограммов для трех различных сечений (100, 110 и 111) будут различаться (рис. 1.9). В первом случае (100) площадь равна  $a^2$ , во втором –  $a^2\sqrt{2}$  и в третьем –  $a^2\sqrt{3}$ . Соответствующие плотности ретикулярных сеток окажутся равными:  $1/a^2$ ;  $1/a^2\sqrt{2}$  и  $1/a^2\sqrt{3}$ .

Таким образом, в кристаллах с примитивной кубической элементарной ячейкой наибольшая плотность отвечает граням куба и, следовательно, грани куба, а не ромбодекаэдра или октаэдра должны преобладать в их внешней огранке. Отсюда Е.С. Федоров и Г. Фридель, анализируя простые формы большого числа кристаллов, делали заключение о типе их элементарной ячейки.

Вскоре после открытия рентгеновской дифракции был сделан важный вывод, согласно которому морфологическая важность грани растет с увеличением межплоскостного расстояния  $d$ . Эти системы плоскостей характеризуются наибольшей



◀ **Рис. 1.9.** Сечения (100) (а), (110) (б) и (111) (в) и соответствующие им элементарные параллелограммы в примитивной кубической ячейке



◀ **Рис. 1.10.** Гранецентрированная ячейка и значения межплоскостных расстояний атомных сеток 111, 200 и 220

ретикулярной плотностью. Например, у кристаллов с гранецентрированной ячейкой (рис. 1.10) значения  $d$  уменьшаются в последовательности  $111 \rightarrow 200 \rightarrow 220$ . Соответственно уменьшаются значимость и межплоскостные расстояния в сетках, параллельных граням октаэдра с  $d = a/\sqrt{3}$  (0.58a)  $\rightarrow$  куба с  $d = a/2$  (0.5a) и ромбо-додекаэдра с  $d = a\sqrt{2}/4$  (0.35a) (Donnay, Harker, 1937). Кристаллы золота и меди, у которых доминируют грани октаэдра, подтверждают этот вывод.

Кроме того, сравнительно скоро был выявлен ряд отклонений от закона О. Браве. Так, например, по статистическим данным для кристаллов каменной соли (NaCl) и галенита (PbS) обычной морфологической формой является куб, а между тем элементарная ячейка в их структурах гранецентрированная, а не примитивная (наиболее плотная сетка в гранецентрированной ячейке соответствует грани октаэдра (111)). Поэтому закон О. Браве может рассматриваться лишь как первый шаг на пути разрешения проблемы о взаимосвязи внешней формы кристаллов с их внутренним строением (Козлова, 1980).

С развитием современной структурной кристаллографии стал обозначаться переход от старых, чисто геометрических схем к новым понятиям, отвечающим

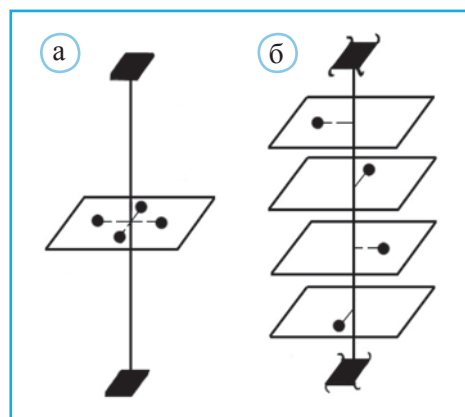
многообразию реальных кристаллических структур. Известный швейцарский кристаллограф, минералог и петрограф П. Нигли одним из первых в 20-х годах XX в. предложил рассматривать не ретикулярную, а «физическую» плотность сеток, учитывая атомные веса всех атомов на площади выполняющих их элементарных параллелограммов. Кроме того, П. Нигли пришел к выводу о первенствующем значении в морфологии кристалла наиболее плотных рядов структуры (Шафрановский, 1968). И хотя оба эти вывода имеют важнейшее значение для развития последующих представлений, оказалось, что только на их основе невозможно достаточно определенно решить проблему о связи внешней и внутренней геометрии кристаллов.

Новая попытка расширить закон О. Браве на основе геометрического подхода была предпринята в работах Дж. Доннэя и Д. Харкера в 1937 г. Согласно выдвинутому ими принципу, морфологическая важность граней зависит от элементов симметрии, перпендикулярных их плоскостям. Грани, перпендикулярные простым осям и плоскостям симметрии, морфологически важнее, чем грани, перпендикулярные винтовым осям тех же порядков и плоскостям скользящего отражения (рис. 1.11). В сетке, перпендикулярной четверной оси, четыре симметричные частицы вокруг оси лежат в одной и той же плоскости. Частицы, повторяющиеся вокруг четверной винтовой оси, находятся в четырех разных плоскостях. Ясно, что плотность сеток первого типа в четыре раза превышает плотность сеток второго типа.

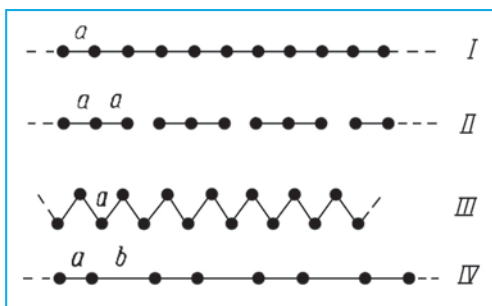
Для символов граней, перпендикулярных винтовым осям и плоскостям скользящего отражения, и граней в центрированных решетках Дж. Доннэй и Д. Харкер предложили ввести усложненные индексы, при помощи которых можно непосредственно вычислять ретикулярные плотности сеток, содержащих добавочные узлы.

Уточнение закона О. Браве на основе анализа элементов симметрии, перпендикулярных конкретным граням, позволило объяснить ряд ранее предполагавшихся отклонений. Так, отсутствие пинакоида на кристаллах кварца связано с присутствием тройных винтовых, а не простых осей симметрии, перпендикулярных граням данной формы (тройные простые оси были получены по гониометрическим данным). В связи с этим пинакоид кварца по своей плотности переходит в списке простых форм с первого места на восьмое.

Но эти поправки не учитывают природу атомов, их вес, связи и поэтому также остаются приближенными. Дж. Доннэй и Д. Харкер не скрывали, что в ряде случаев полученные ими результаты резко расходятся с фактами, наблюдающимися на реальных кристаллах. В частности, например, по Дж. Доннэю и Д. Харкеру, на кристаллах каменной соли первое место должны занимать грани октаэдра, тогда как на реальных кристаллах обычно присутствуют грани куба (Donnay, Harker, 1937).



▲ Рис. 1.11. Различное влияние на ретикулярную плотность 4-ной простой (а) и 4-ной винтовой (б) осей симметрии

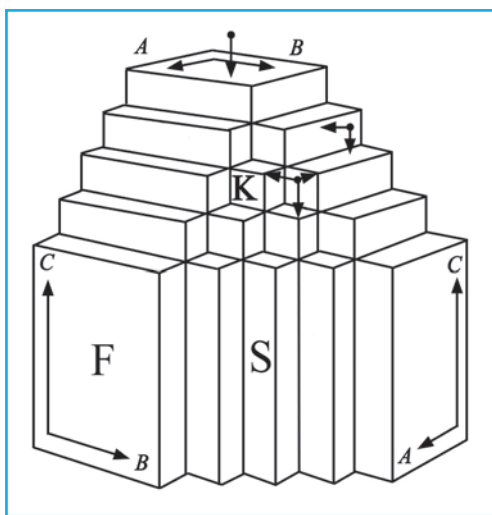


▲ Рис. 1.12. Различные типы цепочек межатомных связей

ной симметрии. Но если принять во внимание относительную величину граней на кристаллах, то преобладающее значение имеют грани с высокой плоскостной симметрией.

Иной акцент делается в более поздних работах (В. Клебер, О.М. Аншелес, П. Гартман, В. Пердок), согласно которым важнейшие зоны кристаллов соответствуют направлениям цепочек наиболее интенсивных сил связей в структуре.

К таким цепочкам, обозначаемым буквами PBC (periodic bond chain), предъявляется ряд требований: цепочки должны, не прерываясь, проходить через всю структуру; значение цепочки тем больше возрастает, чем ближе цепочка совпадает с прямой линией; цепочка, состоящая из чередующихся связей, менее интенсивна, чем состоящая сплошь из однородных связей. С учетом этих требований из четырех



▲ Рис. 1.13. Модель кристалла с гранями F, параллельными двум векторам PBC, S – параллельными одному вектору PBC и K – наклонными по всем векторам (Hartman, Perdok, 1955)

Это несоответствие между теорией и экспериментом заставило искать другие подходы к решению рассматриваемой проблемы. Оказалось, что большее значение имеет учет плоскостной симметрии граней, которые в кристаллах приобретают форму конечных многоугольников. Понятно, что грани пинакоида, перпендикулярные осям 3, 4 или 6, будут различаться между собой. Наблюдения показывают, что вероятность появления подобных граней падает с повышением их плоскостной

различных типов цепочек, показанных на рис. 1.12, наибольшее значение в структуре приобретает цепочка I, параллельно которой будут ориентированы важнейшие грани кристалла.

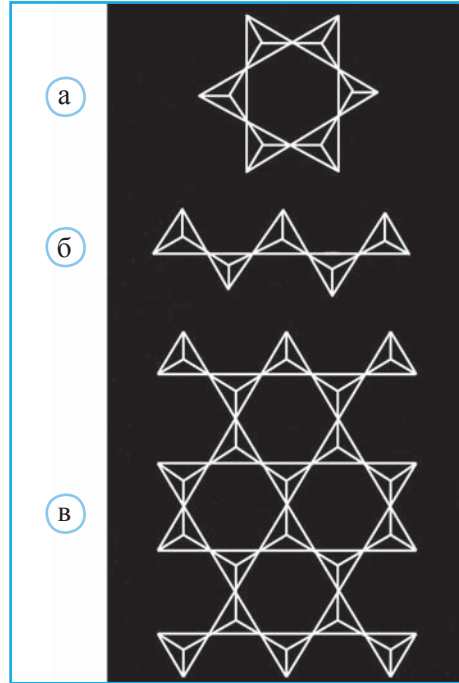
В зависимости от своего расположения относительно цепочек PBC выделяются три типа граней в кристалле. Важнейшие грани расположены параллельно по меньшей мере двум векторам PBC (грани F на рис. 1.13). На втором месте стоят ступенчатые грани S, параллельные только одному вектору PBC. К третьему типу относятся грани, расположенные косо ко всем векторам PBC. Подобные грани должны образовываться в кристаллах чрезвычайно редко. Постепенно выявляемое значение анизотропии межатомных связей в структурах позволило академику В.С. Соболеву (1949) придать правилу



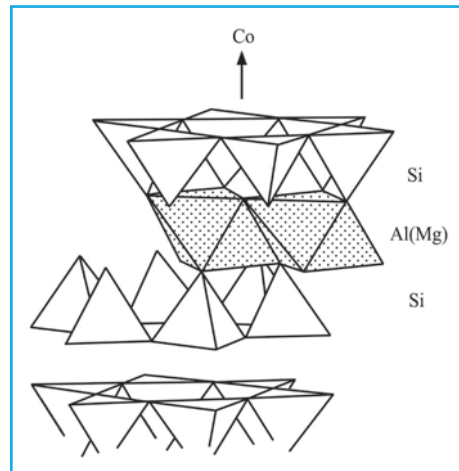
О. Браве кристаллохимический смысл: «Наиболее важные габитусные грани (пояса) развиваются параллельно направлению наиболее прочных химических связей в кристаллической решетке». В.С. Соболев отмечает, что кратчайшие межатомные расстояния почти всегда соответствуют наиболее прочным химическим связям, о которых таким образом можно судить по чисто геометрическим данным.

Хорошей иллюстрацией приведенного выше правила могут служить отдельные структуры самого обширного минералогического класса – силикатов, составляющих  $\approx 95\%$  земной коры. Распределение химических связей в структурах силикатов проявляется в первую очередь в характере кремнекислородного комплекса (Пушаровский, 1972). Как известно, кремнекислородные тетраэдры в различных структурах могут встречаться изолированно, или группируясь, с образованием колец, цепочек, лент, слоев и каркасов (рис. 1.14). Именно эти структурные элементы во многих случаях оказывают существенное влияние на образование граней в кристаллах силикатных минералов.

Наиболее резко анизотропия химической связи проявляется в кристаллических структурах, в которых могут быть выделены структурные элементы бесконечной протяженности, связанные между собой слабыми остаточными силами (рис. 1.15). К таким элементам относятся плоские пакеты в структурах слоистого типа (например, брусит, тальк, пиррофиллит и др.). Типичным для этой группы минералов будет листоватый, чешуйчатый габитус. Одномерные изолированные цепи пока не известны в структурах минералов, но уже не раз встречались в структурах органических веществ. Кристаллы этих соединений обычно имеют игольчатую форму, их удлинение ориентировано параллельно осям одномерных мотивов.



▲ Рис. 1.14. Структурные мотивы, образующиеся при соединении кремнекислородных тетраэдров: а) кольцо, б) цепочка, в) слой



▲ Рис. 1.15. Изолированные трехэтажные пакеты с центральным октаэдрическим ярусом и наружными тетраэдрическими в структурах талька и пиррофиллита

Для минералов значительно более характерны структуры, в которых подобные элементы несут электрический заряд, а связь между ними укрепляется ионами противоположного знака, находящимися в межслоевом пространстве. Так, структуры слюд содержат заряженные плоские пакеты, связь между которыми осуществляется крупными малозарядными катионами ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  и др.).

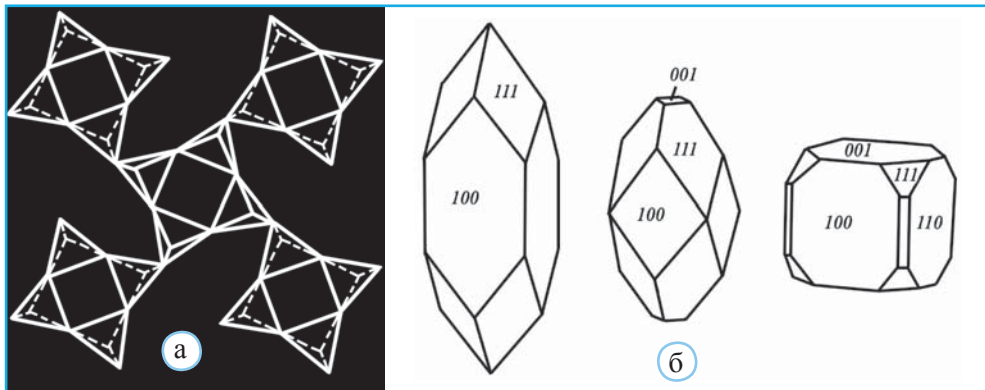
При этом прочность связей между пакетами значительно уступает силе межатомных связей внутри пакетов. В результате в кристаллах этих минералов наиболее развиты грани пинакоида, параллельные плоскостям смешанных пакетов из октаэдров и тетраэдров в их структурах.

Характерно, что контурная симметрия таких граней зависит от формы колец, образующихся при конденсации кремнекислородных тетраэдров в слои. В структурах слюд, талька, пиррофиллита и других минералов  $(Si, O)$ -слои построены из шестерных колец; соответственно пинакоиды этих кристаллов имеют шестиугольную форму. В структуре апофиллита  $KCa_4[Si_4O_{10}]_2F \cdot 8H_2O$  кремнекислородные слои образованы четверными и восьмерными кольцами (рис. 1.16, а), и пинакоиды в кристаллах этого минерала характеризуются прямоугольной формой. Следует отметить, что в отличие от полярных сеток слюдяного типа слои апофиллита являются «двусторонними» (связи атомов кремния с концевыми атомами О ориентируются в противоположные по отношению к плоскости слоя стороны).

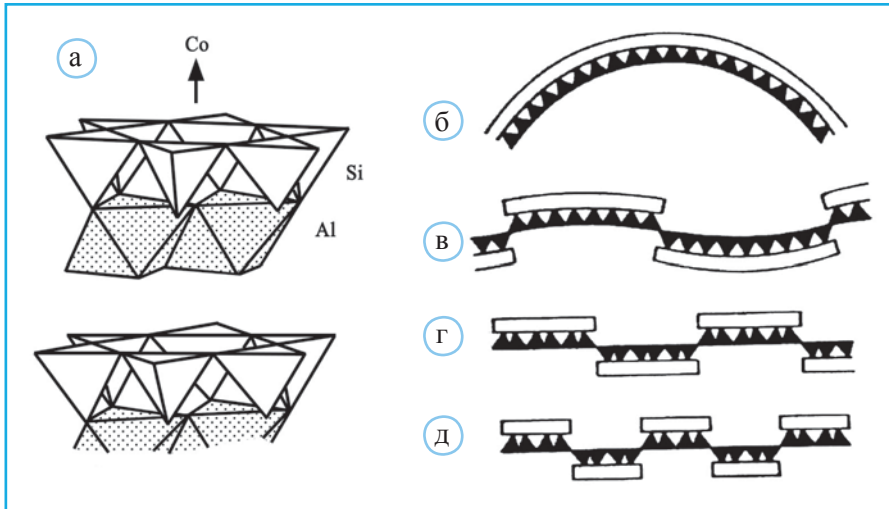
За счет этого слой апофиллита как бы более гофрирован, и в отличие от чешуйчатых кристаллов слюд для апофиллита более характерны кристаллы изометричной и таблитчатой формы (рис. 1.16, б).

Совершенно неожиданно оказалось, что у ряда типично слоистых силикатов помимо чешуйчатого характерен удлинённый волокнистый габитус. Подобные морфологические формы присущи в первую очередь серпентиновому минералу – хризотилу, а также некоторым разновидностям мусковита (гюмбелит, шилкинит), талька, пиррофиллита и хлорита.

Учитывая резко выраженную волокнистость хризотилов, Б. Уоррен и У. Брэгг в 1930 г. предложили для этого минерала структуру, содержащую ленты  $[Si_4O_{11}]$ ,



▲ Рис. 1.16. Гофрированный кремнекислородный слой в структуре апофиллита (а) и различный габитус его кристаллов (б)



▲ **Рис. 1.17.** Контакт тетраэдрических кремнекислородных сеток и октаэдрических слоев в структурах каолинита (а), хризотила (б), антигорита (в), сепиолита (г) и палыгорскита (д)

аналогичные лентам в структурах амфиболов. Однако детальный анализ хризотила, проведенный Л. Полингом в 1930 г., позволил заключить, что основу структуры хризотила, как и у каолинита (рис. 1.17, а), составляют двухъярусные слоистые пакеты. Подобные сложные структурные слои, ограниченные с одной стороны кремнекислородной сеткой, а с другой – слоем, отвечающим по составу гидроокиси магния (брусита), обладают ярко выраженной тенденцией к сворачиванию (рис. 1.17, б), поскольку размеры тетраэдрической сетки  $[\text{Si}_2\text{O}_5]$  меньше, чем размеры октаэдрической сетки  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Предложенная структурная модель хризотила  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  легко увязывалась со структурой близкого с ним по составу каолинита  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$ . По сравнению с хризотилом в каолините атомы Al заполняют лишь  $2/3$  октаэдрических позиций. Об истинных размерах сеток  $[\text{Si}_2\text{O}_5]$  и октаэдрических слоев  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  можно судить, если сравнить ориентированные параллельно им параметры элементарных ячеек каолинита, пакеты которого не обнаруживают тенденции к сворачиванию (рис. 1.17, а), и брусита.

Si–O сетка (каолинит)	$a$ 5,16 Å	$b$ 8,90 Å
Mg–O сетка (брусита)	$a$ 5,39 Å	$b$ 9,33 Å

Различие в размерах тетраэдрической и октаэдрической сеток в двухъярусных пакетах хризотила порождает значительные силы, стремящиеся свернуть их в цилиндры с кремнекислородным слоем на внутренней стороне (рис. 1.17, б).

При этом слабые силы, удерживающие вместе отдельные пакеты, не могут противостоять подобной тенденции, в результате чего структура будет представлять собой серию свернутых слоев, определенным образом наложенных друг на друга. Проведенное в 1957 г. Э. Уиттекером электронно-микроскопическое изучение хризотила экспериментально подтвердило существование в структуре хризотила слоев,

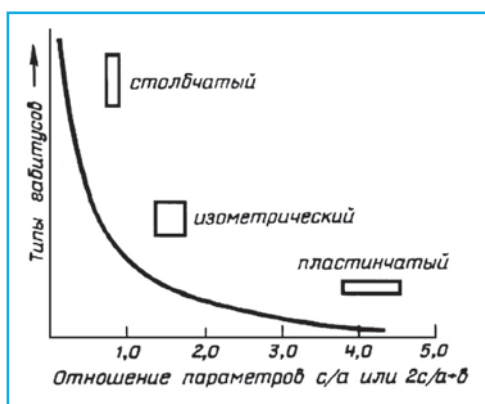
свернутых в цилиндры с радиусом  $\sim 100 \text{ \AA}$ , что определяет волокнистую природу этого минерала.

В структурах с двухъярусными пакетами возможны и иные механизмы уменьшения деформаций между тетраэдрическими и октаэдрическими сетками: а) путем образования волнистых двухэтажных слоев (рис. 1.17, в), что характерно для структуры формульного аналога хризотила – антигорита, и б) в результате разрыва опорных октаэдрических слоев на полосы различной ширины, расположенные на разных уровнях; тетраэдрический слой, оставаясь не разорванным, становится двусторонним с чередованием ориентировки свободных вершин по отношению к средней плоскости двухэтажного пакета – сепиолит (рис. 1.17, г), палыгорскит (рис. 1.17, д), кристаллы этих минералов подобно хризотилу также характеризуются волокнистой формой.

В кристаллах цепочечных силикатов главное значение приобретают призматические грани, развивающиеся параллельно осям кремнекислородных цепочек (пироксены). Призматические зоны также весьма характерны для кристаллов, структуры которых содержат тетраэдрические ленты. Нередко габитус таких кристаллов становится игольчатым и даже волокнистым (актинолит, антофиллит, грюнерит и др. амфиболы).

Ярко выраженная анизотропия химических связей, характерная для ленточных радикалов, уменьшается при замещении катионов в части тетраэдров на более слабые (меньший заряд и больший радиус) катионы  $\text{Al}^{3+}$ . В подобных алюмосиликатных мотивах Al-тетраэдры сказываются наиболее слабым звеном, что, в частности, проявляется в более быстром разрушении соответствующих кристаллов под действием различных кислот. Не случайно, что связь внешней огранки с формой тетраэдрического радикала в алюмосиликатах заметно ослабляется: в кристаллах роговой обманки, содержащих значительное количество Al в тетраэдрической координации, игольчатой габитус обычно сменяется короткопризматическим.

Анализ связи между габитусом и структурой, которая отчетливо проявляется у кристаллов средней категории с цепочечными и слоистыми радикалами, позволил



▲ Рис. 1.18. Зависимость между отношением параметров элементарной ячейки и габитусом кристаллов (по И. Костову)

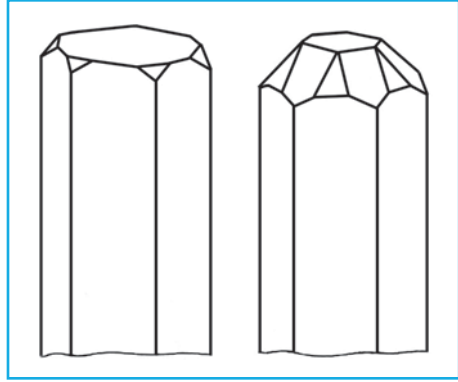
И. Костову (1971) в качестве критерия для ее количественной оценки предложить отношение параметров элементарной ячейки  $c/a$ . При этом, чем меньше это отношение, тем сильнее у соответствующих кристаллов тенденция к образованию длиннопризматических и игольчатых форм. Наоборот, чем больше это отношение, тем значительнее склонность кристаллов к образованию таблитчатых и чешуйчатых форм. Теоретическая зависимость между размерами элементарной ячейки (отношением  $c/a$ ) для средней сингонии или  $2c/a + b$  для низших сингоний) и габитусом кристаллов показана на рис. 1.18.

В кристаллах силикатов, структуры которых содержат кремнекислородные кольца, наиболее развиты грани призмы, ориентированные параллельно осям колец. Примерами определяющей роли гексагональных тетраэдрических колец в создании призматической огранки кристаллов могут быть минералы – берилл (рис. 1.19), кордиерит, диоптаз. Удлиненные формы кристаллов заметно укорачиваются, когда в их структурах присутствуют двухэтажные тетраэдрические кольца. Это, в частности, отличает кристаллы большинства минералов группы миларита, у которых характерным элементом структуры являются двухэтажные шестерные кольца.

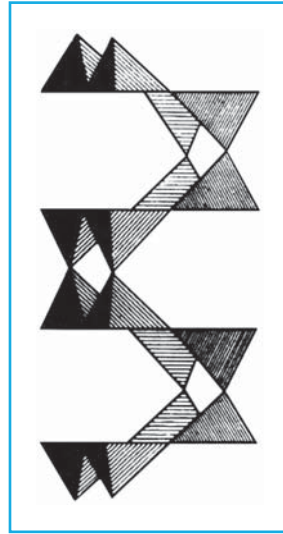
Структуры каркасных силикатов и ортосиликатов отличаются весьма равномерным распределением химических связей, поэтому в основном их кристаллы имеют изометричную форму. Вместе с тем в ряде тетраэдрических каркасов можно выделить преобладающие структурные элементы, с которыми может быть связано появление отдельных простых форм во внешней огранке. Так, например, типичный призматический габитус кристаллов ортоклаза определяется параллельной ориентацией легко вырезаемых в (Si,Al)-каркасе этого минерала пружинистых лент  $[\text{Si}_8\text{O}_{18}]_\infty$  (рис. 1.20).

В орто- и диортосиликатах преобладание определенной морфологической формы обусловлено пространственным распределением в их структурах не кремнекислородных тетраэдров, а других катионных полиэдров. Подтверждением сказанному может служить структура эпидота, кремнекислородная составляющая которой представлена не связанными между собой ортотетраэдрами  $[\text{SiO}_4]$  и диортогруппами  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , а вытянутость кристаллов эпидота (рис. 1.21) связана с направленными параллельно их удлинению колонками из соединенных по ребрам Al-октаэдров. Сходные колонки из Al-октаэдров определяют удлиненный призматический габитус кристаллов двух полиморфных модификаций  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  – андалузита и силлиманита.

Призматический габитус ильваита  $\text{CaFe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$  также связан не с кремнекислородными диортогруппами  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , а с колонками из Fe-октаэдров,

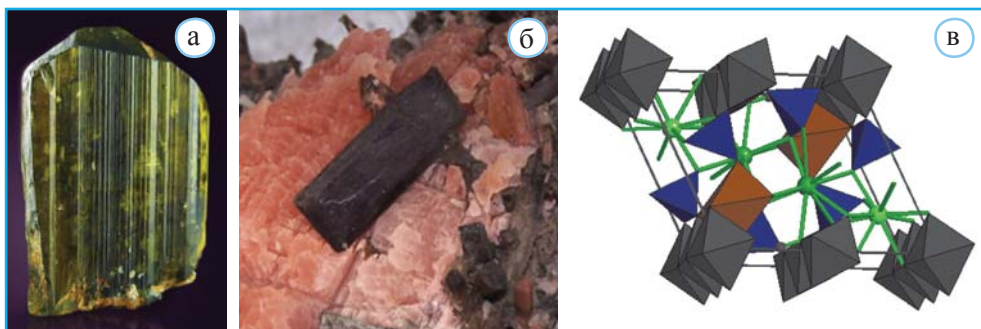


▲ Рис. 1.19. Аксонометрическое изображение кристаллов берилла

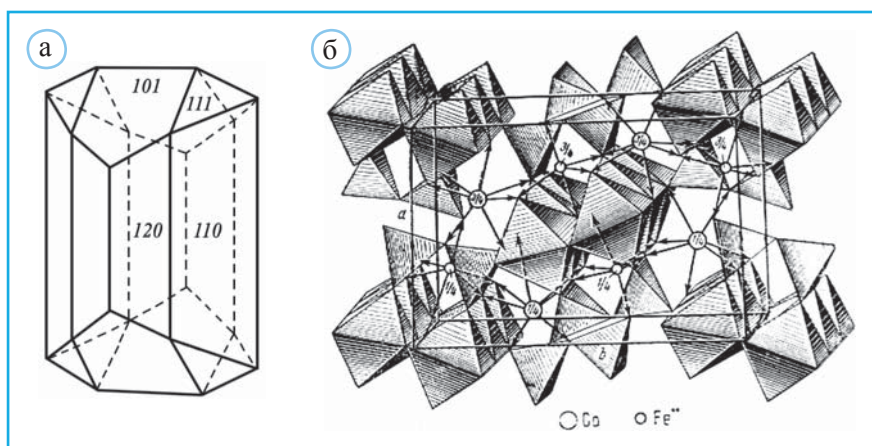


▲ Рис. 1.20. Пружинистые ленты  $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ , вырезаемые в (алюмо)кремнекислородном каркасе ортоклаза





▲ **Рис. 1.21.** Призматический габитус кристаллов эпидота  $\text{Ca}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{O}, \text{OH})_2$  (а) и алланита  $\text{Ca}(\text{Ce}, \text{La})(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V})_3(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{O}, \text{OH})_2$  (б). Структура эпидота (в): Al-октаэдры – серый цвет, Fe-октаэдры – коричневый, Si-тетраэдры – темно-фиолетовый, атомы Ca – зеленые шары

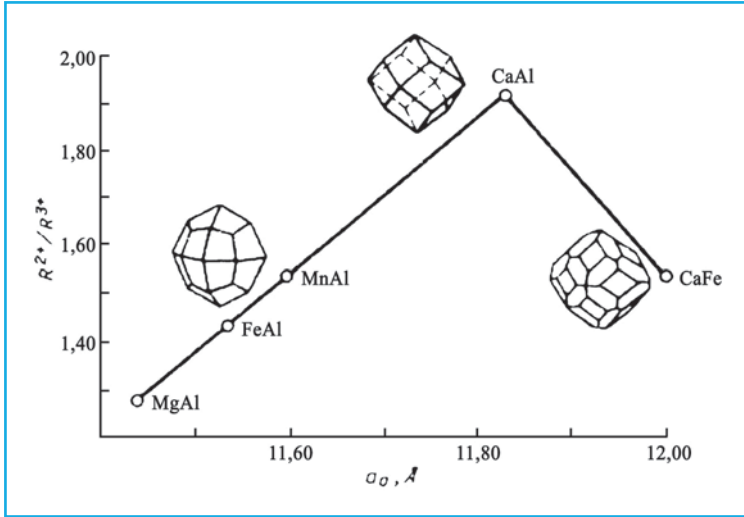


▲ **Рис. 1.22.** Аксонометрическая проекция кристаллов ильвайта (а) и его структура (б)

параллельными  $[001]$  (рис. 1.22). Минерал получил имя Ильва по древне-римскому названию острова Эльба, где он был впервые описан.

Еще одной интересной иллюстрацией влияния кристаллохимических особенностей катионов на форму кристаллов с изолированными тетраэдрами  $[\text{SiO}_4]$  может служить минералогическая группа граната (Костов, 1962). В общей формуле гранатов  $\text{R}_3^{2+}\text{R}_2^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{R}^{2+} = \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mg}$  и  $\text{Mn}$ , а  $\text{R}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}$  и  $\text{Cr}$ . Характерно, что в ряду Al-гранатов увеличение отношения ионных радиусов  $r^{2+}/r_{\text{Al}}$  вызывает замену тетрагонтриоктаэдрического облика кристаллов на ромбододекаэдрический, а в ряду Ca-гранатов уменьшение  $r_{\text{Ca}}/r^{3+}$  сопровождается усложнением ромбододекаэдрической огранки (рис. 1.23).

Приведенные примеры показывают, что при выяснении связи внешней огранки кристаллов с их структурой нужно принимать во внимание все особенности внутреннего строения. Вместе с тем было бы ошибочно думать, что, зная лишь



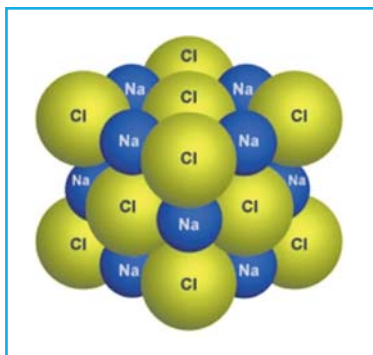
▲ **Рис. 1.23.** Изменение габитуса кристаллов граната относительно отношения ионных радиусов и размеров ребра элементарной ячейки (по И. Костову)

структуру кристалла, довольно просто объяснить его внешнюю форму. На самом деле эта связь не всегда может быть однозначной, поскольку огранка зависит также и от условий роста кристаллов.

До сих пор при анализе влияния структуры на форму кристаллов были рассмотрены примеры, которые характерны для так называемых равновесных условий роста, т.е. когда образуются грани с минимальной поверхностной энергией в условиях равновесия между растущим кристаллом и окружающей его средой. Однако условия природной кристаллизации весьма изменчивы. При этом на формы роста кристаллов влияет большое число внешних факторов: примеси, температура кристаллизации, пресыщение растворов, переохлаждение расплавов, различная ориентировка затравочного кристалла и т.д.

Так, в зависимости от условий роста кристаллы каменной соли ( $\text{NaCl}$ ) могут образовываться либо в форме куба, либо в виде октаэдра или тетраэдра. На кристаллах сфалерита ( $\text{ZnS}$ ) возможно преобладание граней ромбододекаэдра или тетраэдра, а на кристаллах корунда  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – граней призмы или пинакоида. В каждом из этих примеров вначале упоминаются простые формы с гранями, параллельными атомным сеткам, сложенным разнозарядными ионами, а затем – простые формы с гранями, параллельными сеткам, сложенным либо только катионами, либо только анионами.

Изучение подобных разновидностей одного и того же минерала позволило академику В.С. Соболеву (1949) заключить, что при неравномерном притоке компонентов с большой скоростью растут грани, плоские сетки которых состоят из разнозарядных ионов (сохраняющиеся на кристалле грани ориентированы параллельно атомным сеткам, сложенным одноименными ионами). При равномерном притоке компонентов, наоборот, с высокой скоростью растут (выклиниваются) грани, сложенные

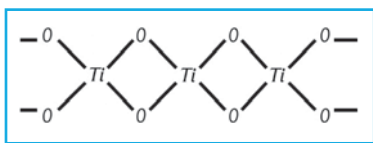


▲ Рис. 1.24. Структура галита NaCl, сложенная ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$

и этим определяется кубическая форма кристаллов галита и изоструктурных минералов.

Таким образом, влияние условий образования на огранку кристаллов также во многом определяется основными чертами их внутреннего строения. Многие особенности этих взаимосвязей были проанализированы академиком Н.В. Беловым на примере структур, построенных по принципу плотнейшей упаковки. По предположению Н.В. Белова (1950), слои плотнейших упаковок обладают минимальной поверхностной энергией, что определяет их весьма важную роль в морфологии кристаллов. Не случайно они оказываются основными плоскостями срастания в многочисленных типах двойников, и параллельно им на кристаллах многих минералов развиваются грани пинакоида (оливин, топаз, брукит, пироксены и т.д.). Энергетические преимущества плоскостей плотнейшей упаковки настолько велики, что они формируют огранку даже в тех случаях, когда являются электрически нескомпенсированными с одной стороны. В принципе это возможно, если предположить, что плоскость плотнейшей упаковки подошла к поверхности растущего кристалла и на этом дальнейший рост остановился.

Как показал Н.В. Белов, можно получить наиболее простое объяснение устойчивого существования таких ненасыщенных граней, если допустить замену в них наружного (толщиной в один атом) слоя анионов  $\text{O}^{2-}$  на слой имеющих тот же объем



▲ Рис. 1.25. Сечение схематически изображенной октаэдрической цепочки в структуре рутила  $\text{TiO}_2$ . На обоих концах показаны ненасыщенные связи у атомов O, которые могут быть закреплены заменой  $\text{O}^{2-}$  на  $(\text{OH})^-$  или  $\text{F}^-$  (Белов, 1950)

одноименными ионами, а на кристалле остаются грани, образованные разнозарядными ионами.

Структура галита NaCl (рис. 1.24) характеризуется гранецентрированной ячейкой и, как отмечено выше, в огранке должны преобладать грани октаэдра.

Однако в процессе кристаллизации возникает своего рода конкуренция между плоскостями (100), сложенными разнозарядными ионами  $-\text{Na}-\text{Cl}-\text{Na}-\text{Cl}-$ , и плоскостями (111), состоящими из одинаковых ионов  $-\text{Na}-\text{Na}-\text{Na}-$  или  $-\text{Cl}-\text{Cl}-\text{Cl}-$ . При равномерном притоке компонентов возникает псевдопримитивная субъчейка, в вершинах которой находятся оба сорта атомов,

и гидроксила предохранять от резорбции грани растущего кристалла в периоды недостаточного питания заключается их «минерализующая» роль (рис. 1.25).

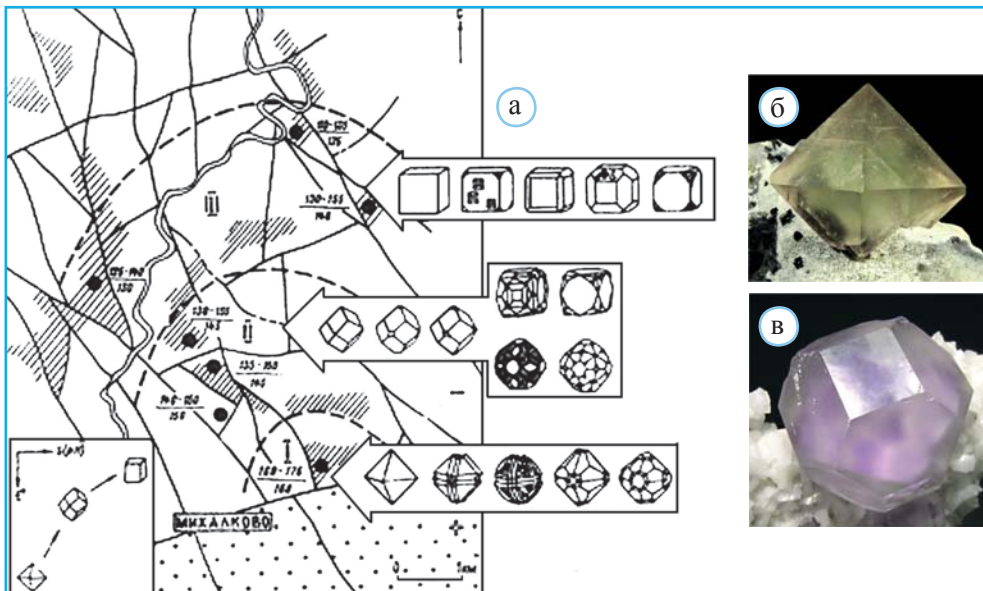
На основе кристаллохимии минерализаторов Н.В. Белов (1950) объясняет, почему у изоструктурных минералов галита (NaCl), периклаза ( $\text{MgO}$ ) и галенита ( $\text{PbS}$ ) оказывается различной форма кристаллов: галит почти всегда кристаллизуется в форме куба, периклаз характеризуется октаэдрами, а галенит – кубооктаэдрами. В случае



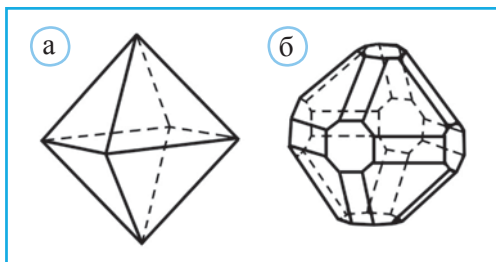
периклаза  $MgO$ , а также бунзенита  $NiO$  и манганозита  $MnO$  возникновение граней октаэдра, параллельных плоскостям плотнейшей упаковки анионов  $O^{2-}$ , связано с возможностью их замены на одновалентные анионы  $F^-$  или  $(OH)^-$ , благодаря чему рост октаэдрических граней замедляется. Присутствие граней октаэдра в галените объясняется их избирательной абсорбцией атомов  $Ag$  или  $Bi$ , всегда присутствующих в виде изоморфных примесей. Образование на поверхности октаэдрических граней пленок, отвечающих по составу либо аргентиту  $Ag_2S$ , либо тетрадимиту  $Bi_2(S,Te)_3$ , замедляет их рост и приводит к возникновению отдельности {III}.

Сходным способом можно объяснить обычную форму куба для кристаллов флюорита  $CaF_2$ , в структуре которого параллельно плоскостям (100) чередуются сетки либо из одних катионов ( $Ca^{2+}$ ), либо из одних анионов ( $F^-$ ). Как отмечает Н.В. Белов (1950), всегда сопровождающие в природных минералах кальций трехвалентные редкоземельные катионы, располагаясь в «предпоследнем» катионном слое, компенсируют избыточный заряд наружного анионного слоя и таким образом закрепляют кубические грани кристаллов флюорита.

Анализ изменений огранки минералов в процессе кристаллизации привел к идее о том, что доминирование граней, параллельных наиболее плотным атомным сеткам, происходит лишь в определенный момент роста кристалла. Вместе с тем в начале и особенно в конце этого процесса образуются грани с высокими символами, т.е. малоплотные (Григорьев и др., 1981). Одним из примеров, подтверждающих это заключение, служит зональность болгарских флюоритовых месторождений (рис. 1.26), где по мере понижения температуры в огранке флюорита отмечена



▲ Рис. 1.26. Флюоритовое месторождение: центральная высокотемпературная зона I, средняя – II и внешняя – III (а); кристаллы флюорита с октаэдрической (б) и ромбододекаэдрической (в) огранкой



◀ **Рис. 1.27.** Кристаллы кварцов, выращенные из сильно (а) и слабо (б) пересыщенных растворов

последовательная смена граней октаэдра на грани ромбододекаэдра и затем куба. Этот подход, связанный с изучением кристалломорфологической эволюции минералов, рассматривается как важный критерий при поиске месторождений минерального сырья.

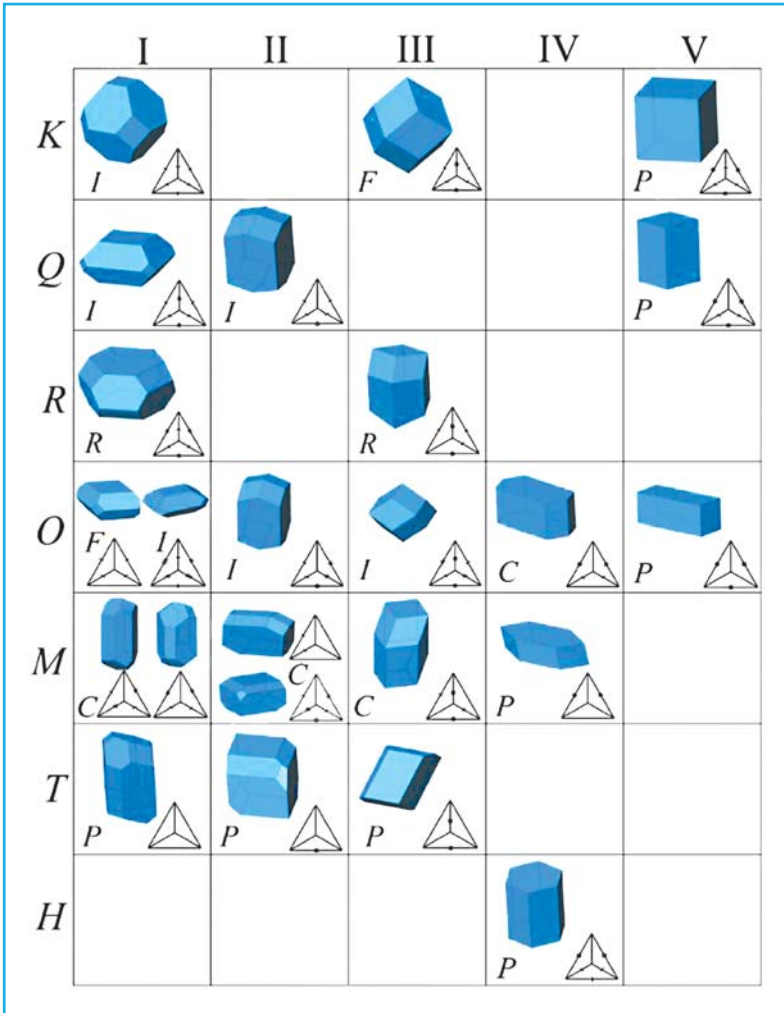
В заключение следует еще раз подчеркнуть, что связи морфологии со структурой ограничиваются химически и структурно простыми минералами. Огранка и особенности роста кристалла в неравновесных условиях в большинстве случаев остаются загадкой, поскольку во многом зависят от состава среды и примесей.  $Y, Al$ -гранаты, растущие из  $Y$ -насыщенной среды, имеют форму трапецеэдра (ромбодоэдрически искаженный куб), а из  $Al$ -расплава – додекаэдра. Квасцы, выращенные из сильно пересыщенных растворов, имеют простую октаэдрическую огранку, а из слабо пересыщенных – усложненную (рис. 1.27).

Рассмотренные выше габитусные формы образуются в условиях равновесия растущего кристалла с минералообразующей средой. Как видно, у минерала подобные равновесные формы могут быть довольно разные. В отличие от этого структурные особенности влияют на форму так называемых идеальных габитусов, которые индивидуальны для каждого конкретного минерального вида. Представление о таких габитусах для каждой сингонии дает рис. 1.28 (Леонюк, Мальцева, 1980).

В основе расчета приведенных фигур лежит допущение о том, что если скорость роста граней обратно пропорциональна их ретикулярной плотности и межплоскостным расстояниям  $d$ , то кристалл имеет форму области Вороного–Дирихле или ячейки Вигнера–Зейтца узла его обратной решетки. Согласно Г.Ф. Вороному, каждая точка внутри этой области оказывается ближе к их центру, чем к центру соседнего полиэдра, контактирующего с ней по общей грани. Представление о построении подобных фигур дает рис. 1.29.

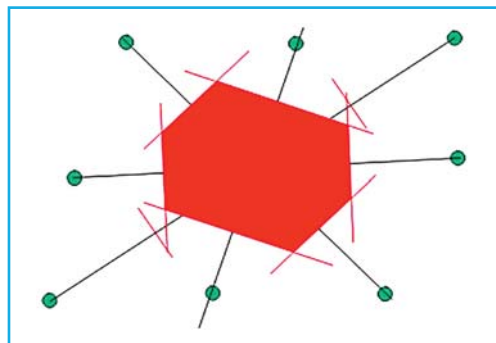
Понятно, что геометрия обратной решетки, моделирующей дифракционную картину кристалла, непосредственно связана с параметрами элементарной ячейки кристалла, которые являются важнейшими характеристиками его структуры. Поэтому очевидно влияние структуры на конфигурацию идеальных габитусов, приведенных в каждой клетке таблицы на рис. 1.28.

Таким образом, сравнение морфологии реального кристалла с его идеальным габитусом и кристаллохимическими особенностями позволяет сделать предположения относительно условий его образования и тем самым наметить пути для последующего целенаправленного синтеза. Вот почему, по образному выражению Н.В. Белова, «крупный макрокристалл оказался открытой книгой, в которой записана его собственная история и судьбы всего месторождения».



▲ **Рис. 1.28.** 24 сорта идеальных габитусов по Вульфа–Делоне (по Леонюк, Мальцева, 1980) из работы М.А. Семернина

► **Рис. 1.29.** Построение области Вороного–Дирихле: 1) строятся линии, соединяющие точки (зеленые шары), ближайшие к центральному узлу; 2) через их середины проводятся перпендикулярные к ним плоскости, которые создают многогранник (область Вороного–Дирихле)



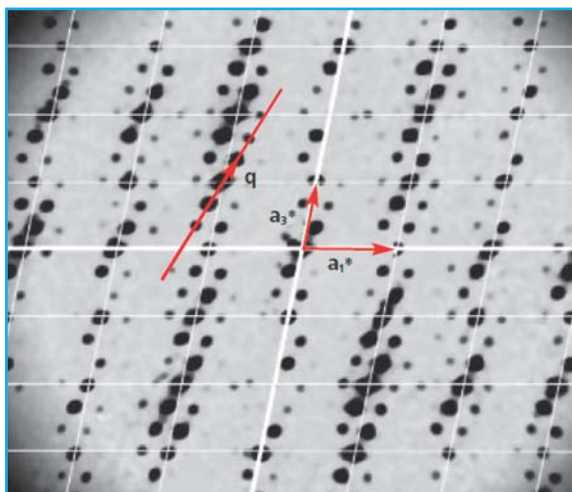
## Апериодическая кристаллография, морфология и реальные структуры минералов

В начале предыдущего раздела отмечено, что многие идеи и теории относительно строения твердых тел возникли на основе анализа огранки кристаллов. Это утверждение нашло подтверждение и в наши дни, поскольку именно изучение морфологии кристаллов оказалось связано с развитием представлений об апериодической кристаллографии (Wagner, Schönleber, 2009; Bindi et al., 2020).

Современные приборы значительно расширили возможности изучения структурных перестроек под влиянием температуры, давления и химических деформаций, обусловленных изоморфными замещениями в структурах минералов. Начало таких перестроек нередко фиксируется по появлению более слабых сателлитных отражений, о которых упоминалось выше и зарегистрировать которые часто оказывается возможно лишь с использованием мощного синхротронного пучка рентгеновских лучей и позиционно-чувствительных детекторов. Присутствие этих отражений означает, что в кристалле «пошел процесс» структурной перестройки, в результате которого часть атомов остается на прежних местах, а другая – несколько сдвигается из своих положений. Это кристаллохимическое явление получило название *структурной модуляции*.

Дифракционные картины кристаллов с проявленной структурной модуляцией содержат помимо основных рефлексов значительное число сателлитных отражений и не могут быть описаны на основе трех индексов  $hkl$  (рис. 1.30).

Индексирование сателлитных отражений предполагает включение в описание дополнительного вектора  $q$ , связывающего основное отражение с ближайшим сателлитным. На рентгенограмме (рис. 1.30) вектор модуляции  $q = 0.18a^* + 0.32c^*$ . Таким образом, все рефлексy рентгенограммы натрита  $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$  описываются четырьмя индексами  $hklm$  и четырьмя реперными векторами обратной решетки  $a^* b^* c^* q$ :



◀ **Рис. 1.30.** Рентгенограмма  $h2l$  кристалла натрита  $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$  с несоразмерно-модулированной структурой. Главные (основные) рефлексy могут быть проиндексированы на основе векторов обратной решетки  $a_1^*$  и  $a_3^*$  (по Arakcheeva et al., 2010)

$ha^* + kb^* + lc^* + mq$  (Arakcheeva et al., 2010). Следует отметить, что именно рентгенограмма натрита, содержащая сателлитные отражения, позволила П.М. де Вольфу впервые высказать идею об использовании представлений о четырехмерном (3+1) обратном пространстве (superspace) для описания несоразмерно-модулированных структур (de Wolff, 1974). Остается добавить, что введение дополнительного индекса  $m$ , не равного 0, позволяет проиндексировать сателлитные отражения, а полное обратное пространство в этом случае называется суперпространством (superspace) или гиперпространством.

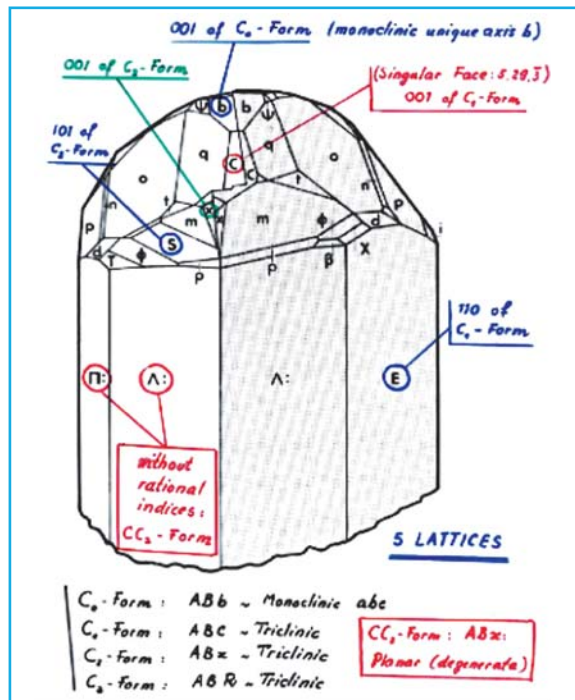
## Загадочная огранка калаверита

### $Au_{1-x}Ag_xTe_2$

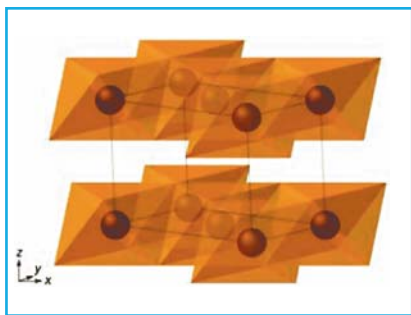
Впервые представления о сателлитных рефлексах ввели М. Корекава и Х. Ягодзинский в 1967 г. при описании структуры лабрадорита, в которой были установлены атомные смещения с периодичностью, отличной от параметров ячейки этого минерала (Korekawa, Jagodzinski, 1967).

Другим ярким примером применения представлений о несоразмерно-модулированных структурах в минералогии стал золотосодержащий калаверит  $Au_{1-x}Ag_xTe_2$ , где  $0 < x < 0.33$ . Еще в начале XX в. попытки проиндексировать гра-

► **Рис. 1.31.** Индексирование граней калаверита на основе пяти разных установок (lattices) (Janner, Janssen, 2015; Goldschmidt et al., 1931). Разными цветами выделены два индивида







▲ Рис. 1.32. Усредненная структура калаверита

описать его морфологические формы. Оказалось, что неиндицируемые грани калаверита имеют те же индексы, что и сателлиты на его дифракционной картине. В процессе этого исследования сначала получили модель усредненной структуры (Bindi et al., 2020) (рис. 1.32).

На рис. 1.32 изображена усредненная структура калаверита, рассчитанная без учета сателлитных отражений и состоящая из параллельных октаэдрических слоев, в которых в центре каждого полиэдра находятся (Au,Ag)-атомы, а в вершинах – атомы Te. Между слоями возникают связи Te–Te.

Появление сателлитных рефлексов зафиксировано лишь для составов с относительно невысоким содержанием серебра:  $Ag_{0.09}$ ,  $Ag_{0.05}$ ,  $Ag_{0.02}$  и  $Ag_{0.00}$  (Bindi et al., 2009). Первоначально экспозиция каждой «рамки» в процессе рентгеновской съемки калаверита составляла 30 с. Затем для повышения качества измерений она была увеличена до 400 с. Сбор данных провели при 300 К и 110 К, но заметных отличий в обоих наборах не было выявлено (Bindi et al., 2020). Как уже отмечено при анализе рентгенограммы натрита, для описания дифракционной картины калаверита помимо трех векторов обратной решетки вводится четвертый, позволяющий указать положение сателлитных рефлексов. В данном случае это волновой вектор  $\mathbf{q} = -0.4095\mathbf{a}^* + 0.4492\mathbf{c}^*$ .

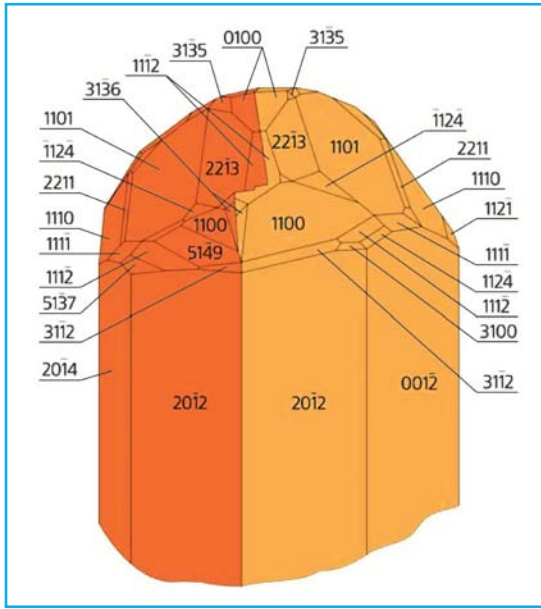
Хорошо известно, что, рассматривая дифракцию как отражение рентгеновских лучей от атомных плоскостей, У.Г. и У.Л. Брэгги определили каждый главный рефлекс через индексы узлов обратной решетки и ее реперные (единичные) векторы  $h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ . Им на рис. 1.33 соответствуют грани калаверита с индексами  $(hkl0)$ . Сателлитные рефлексы  $hkml$  ( $m \neq 0$ ) в этом смысле не являются «брэгговскими», но их индексы были использованы для индицирования оставшихся граней. Для каждой из них оказалось возможным подобрать сателлитный рефлекс, радиус-вектор которого,  $h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}$ , ориентирован вдоль перпендикуляра к соответствующей грани. Найденные на основе рентгеновских данных четверки целых чисел  $(hkml)$  приписаны граням в качестве их индексов, тем самым подтверждая корректность закона Гаюи.

Определение структуры калаверита на основе всего набора отражений позволило установить, что упорядоченное распределение атомов серебра в позициях Au сопровождается образованием несоразмерно-модулированной структуры и приводит

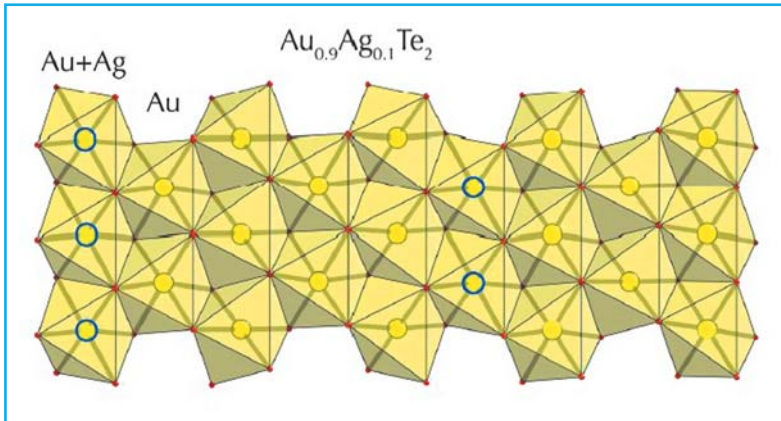
ни этого минерала на основе закона Гаюи о целочисленных индексах потерпели неудачу (Janner, Janssen, 2015). В 1931 г. В. Гольдшмидт, исследуя 105 кристаллов калаверита из расположенных в разных частях света месторождений, выделил в его огранке 92 простые формы (Janner, Janssen, 2015; Dam et al., 1985) и сделал вывод, что закон Гаюи не является универсальным для всех минералов (рис. 1.31).

Лишь после определения несоразмерно-модулированной структуры калаверита (Dam et al., 1985; Bindi et al., 2009) удалось точно

к вариациям степени окисления Au: +1 и +3 (рис. 1.34). Наоборот, модуляция этой структуры исчезает при статистическом распределении атомов Ag.



▲ **Рис. 1.33.** Грани калаверита имеют те же индексы, что и все рефлексы на его дифракционной картине. Разными цветовыми оттенками выделены два сдвойникованных индивида (по Bindi et al., 2020)



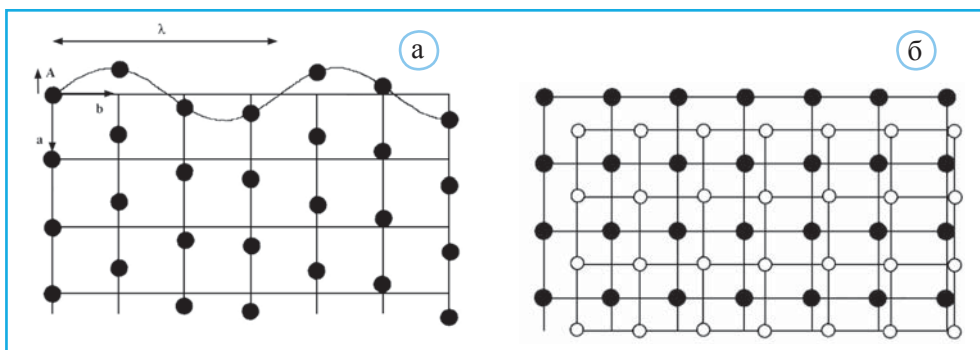
▲ **Рис. 1.34.** Несоразмерно-модулированная структура калаверита (по Bindi et al., 2020). Голубые кружки соответствуют позициям с одновременным присутствием атомов Au и Ag. Модуляция означает нерегулярное замещение атомов Au на атомы Ag в отличие от их разупорядоченного изоморфизма в усредненной структуре. Большой радиус Ag вызывает одновременное смещение атомов металла из их позиций в усредненной структуре, что подтверждается изменением расстояний  $d(\text{Au,Ag})\text{-Te}$

Таким образом, использование четырех индексов ( $hklm$ ) позволило описать не только дифракционную картину, но и сложную морфологию кристаллов калаверита.

Завершая эту часть, напомним, что курс «Структура и свойства кристаллов» адресован студентам-магистрантам, которые уже знакомы с основными представлениями рентгенографии и рентгеноструктурного анализа минералов. Вместе с тем рассмотренная выше связь между огранкой калаверита и его дифракционной картиной предполагает углубленное понимание структурной модуляции, которая все чаще выявляется в процессе исследования кристаллов. Некоторые основные положения, используемые при изучении этого усложняющего реальную структуру явления, составляют содержание следующего раздела, посвященного аперриодическим кристаллам.

## Элементы аперриодической кристаллографии

Начиная с 70-х годов прошлого столетия, стало понятно, что структуры кристаллов не обязательно должны подчиняться классическим взглядам на их трехмерную периодичность. Постепенно выявились три группы такого рода соединений (рис. 1.35): а) с несоразмерной периодичностью, б) с композитными структурами, в) квазикристаллы. Все они объединяются под названием аперриодические структуры (Болотина, 2006).



▲ **Рис. 1.35.** Структуры аперриодических кристаллов: а – с несоразмерной модуляцией ( $\lambda$  – длина волны модуляции,  $A$  – ее амплитуда); б – композитная структура с двумя субрешетками (по Schwarzenbach, 1996)

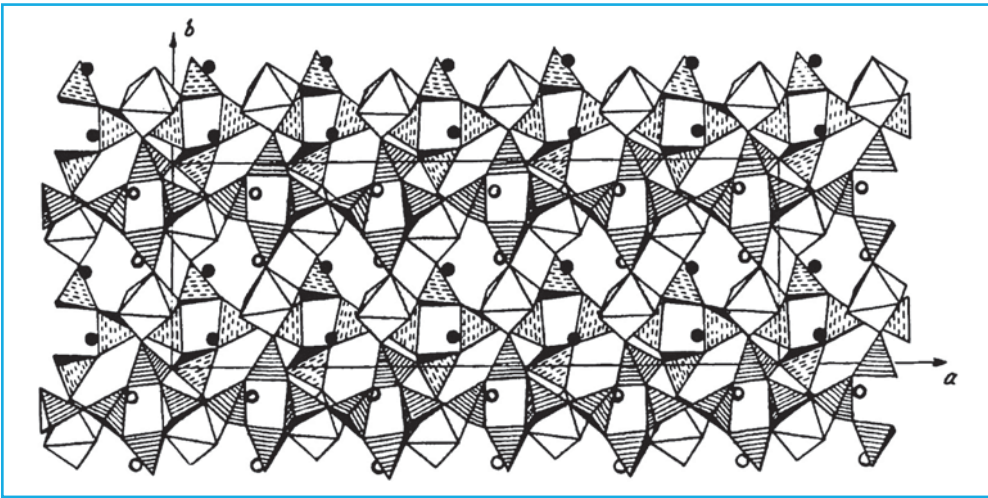
Краткую характеристику перечисленных групп следует начать с кристаллов, у которых нарушение периодичности в расположении атомов сопровождается увеличением параметров элементарной ячейки в кратное число раз. Это явление рассматривается как соразмерная модуляция их структур.



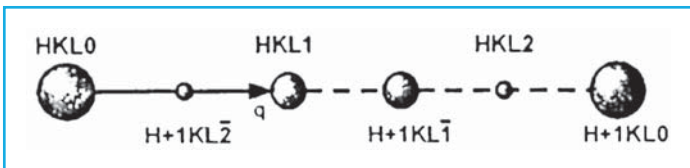
## Соразмерная модуляция в структурах кристаллов

В качестве примера исследований соразмерной модуляции в кристаллах рассмотрим этапы расшифровки структуры  $K,Nb$ -силиката,  $K_4(NbO)_2[Si_8O_{21}]$ , которую предполагалось провести на основе данных по ранее опубликованному  $Cs,Nb$ -аналогу. Однако довольно неожиданно оказалось, что ребро  $a$  его элементарной ячейки увеличено в 5 раз. Постепенно выяснилось, что структура  $K,Nb$ -силиката характеризуется модуляцией, которая в данном случае определяется заменой более крупного  $Cs$  на более мелкий  $K$ . Последствия таких неравноценных смещений в структуре  $K,Nb$ -силиката показаны на рис. 1.36, где хорошо видно, как вдоль оси  $a$  меняется разворот  $[SiO_4]$  тетраэдров, вызывая увеличение периодичности вдоль этого направления (Пущаровский, 2000).

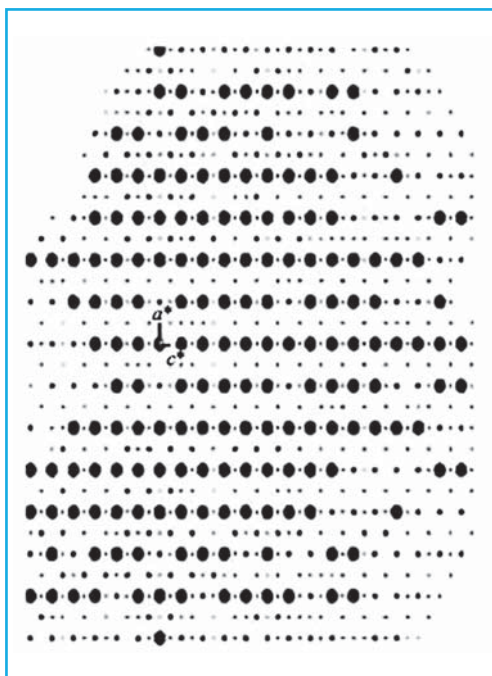
Появление спутных рефлексов, связанное со структурной модуляцией, может рассматриваться как явление, усложняющее дифракционную картину, для описания обратной решетки которой требуется более трех векторов. Как следует из рис. 1.37,



▲ Рис. 1.36. Модулированная структура  $K,Nb$ -силиката,  $K_4(NbO)_2[Si_8O_{21}]$ . Вдоль оси  $[001]$  заметен разворот  $Si$ -тетраэдров, определяющий соразмерную модуляцию



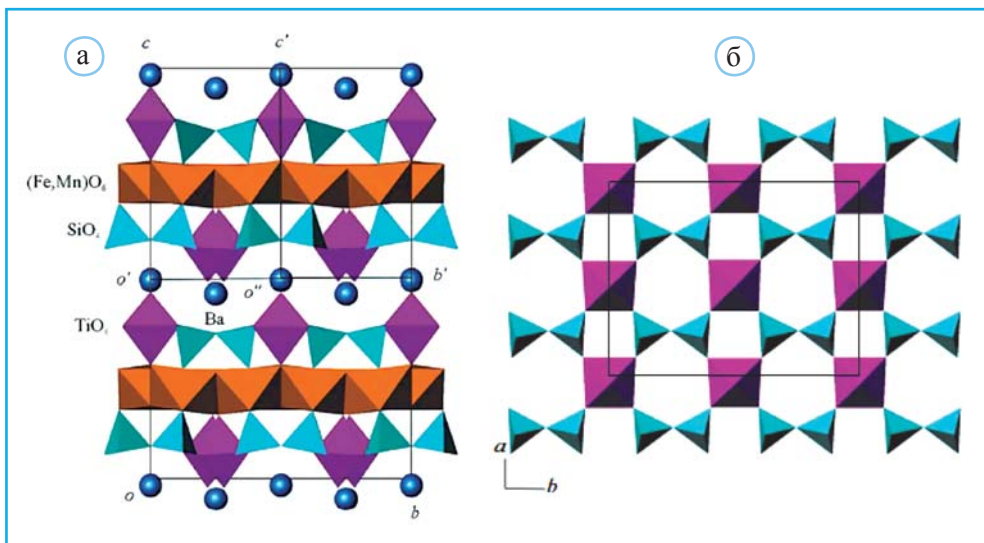
▲ Рис. 1.37. Ось  $a^*$  в обратной решетке  $K_4(NbO)_2[Si_8O_{21}]$ . Положение рефлексов, расположенных на этой оси, определяется четырьмя индексами



▲ Рис. 1.38. Обратная решетка бафертисита: заметны слабые отражения с нечетными индексами  $h, k, l$

в обратной решетке модулированной структуры K,Nb-силиката между двумя соседними вдоль оси  $a^*$  рефлексами расположены еще четыре.

Их положение на дифракционной картине можно охарактеризовать, используя 4-й индекс, значение которого определяется так называемым вектором модуляции – еще одним репером обратной решетки модулированных структур. В данном случае вектор модуляции  $q = 0.4a^*$ . При таком выборе вектора модуляции спутанные рефлексы разбиваются на два набора – с четными и с нечетными четвертыми индексами. Те, у которых четвертый индекс четный, имеют большие интенсивности, а с нечетным четвертым индексом – меньшие интенсивности. Такой способ описания дифракционной картины упрощает определение модулированных структур, для расчета которых в настоящее время широко используется программа JANA, раз-



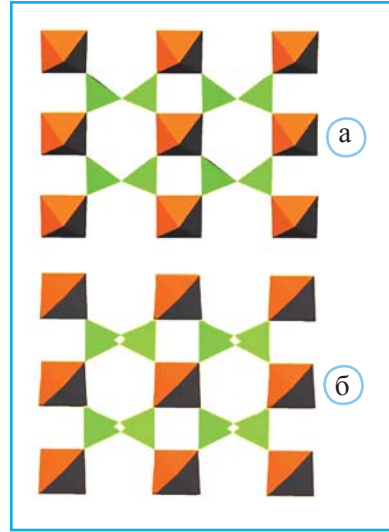
▲ Рис. 1.39. Структура бафертисита (а):  $0cb$  – сверхструктурная ячейка;  $0'cb'$  – сверхструктура в двух измерениях;  $0''c'b'$  – базисная ячейка. Гетерополиэдрический  $H$ -слой из Ti-октаэдров и  $[Si_2O_7]$  диортогрупп (б) (по Guowu Li et al., 2011)

работанная чешским кристаллографом В. Петричеком.

Структура  $K_4(NbO)_2[Si_8O_{21}]$  была рассмотрена как пример соразмерной модуляции вдоль одной оси элементарной ячейки. Бафертисит  $Ba(Fe,Mn)_2TiO[Si_2O_7](OH,F)_2$  из китайской провинции Jiangsu представляет собой соразмерный сверхструктурный минерал с удвоением параметров ячейки в трех направлениях (Guowu Li et al., 2011).

На рис. 1.38 отчетливо заметны сильные рефлексы, соответствующие уменьшенной базисной субъячейке (подъячейке) с параметрами  $a = 5.3249(17) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.8669(22) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.8709(36) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 94.740(62)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , пр.гр.  $P2_1/m$ ,  $Z = 2$ , которые получают без учета слабых отражений с нечетными индексами. Их включение в расчеты приводит к увеличенной сверхструктурной ячейке с удвоенными параметрами:  $a = 10.6502(15) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.7233(19) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.6897(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 94.698(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , пр.гр.  $Cm$ ,  $Z = 16$ . При удалении наиболее слабых отражений вдоль оси  $c^*$  в обратной решетке получается ячейка с 2-мерной соразмерной модуляцией и параметрами:  $a = 10.6548(15) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.7284(19) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.6900(17) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 112.322(28)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , пр.гр.  $Cm$ ,  $Z = 8$ .

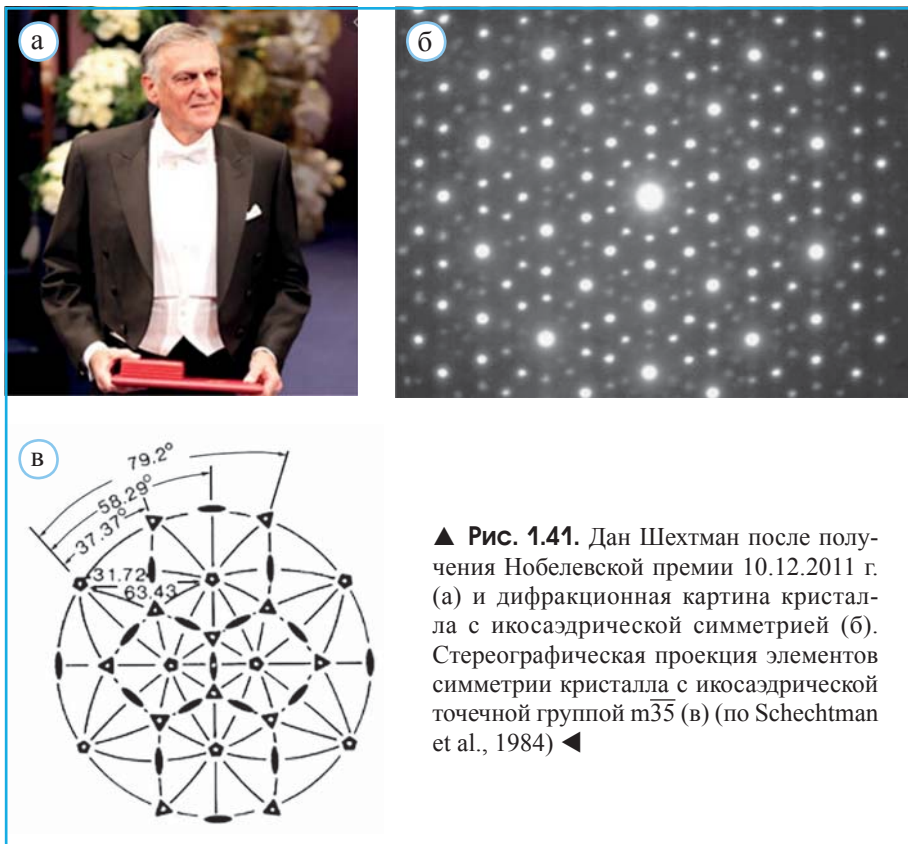
Изображенная на рис. 1.39 структура бафертисита содержит  $O$ -слой из  $(Fe,Mn)$ -октаэдров, зажатый между двумя  $H$ -слоями. Уточнение структуры с 3-мерной модуляцией указало на частичное упорядочение атомов Fe и Mn в октаэдрических позициях, а также на возможный сдвиг атомов Ti и  $[Si_2O_7]$  диортогрупп (рис. 1.40).



▲ Рис. 1.40. H-слой в структуре бафертисита с двумерной 2D- (а) и трехмерной 3D- (б) соразмерной модуляцией. На фрагменте б заметен взаимный сдвиг диортогрупп  $[Si_2O_7]$

## Особенности структур и свойства квазикристаллов

Начало 80-х годов XX в. ознаменовалось открытием квазикристаллов – синтетических и природных интерметаллидов с дифракционной картиной, характеризующейся наличием поворотных осей, нарушающих представления о классических элементах симметрии и представляющих собой еще один вид аперриодических кристаллов. История этого открытия связана с именем Дана Шехтмана, Нобелевского лауреата (рис. 1.41, а), работавшего в то время в Национальном бюро стандартов (США). Утром 8 апреля 1982 г. (точная дата открытия, что, кстати, большая

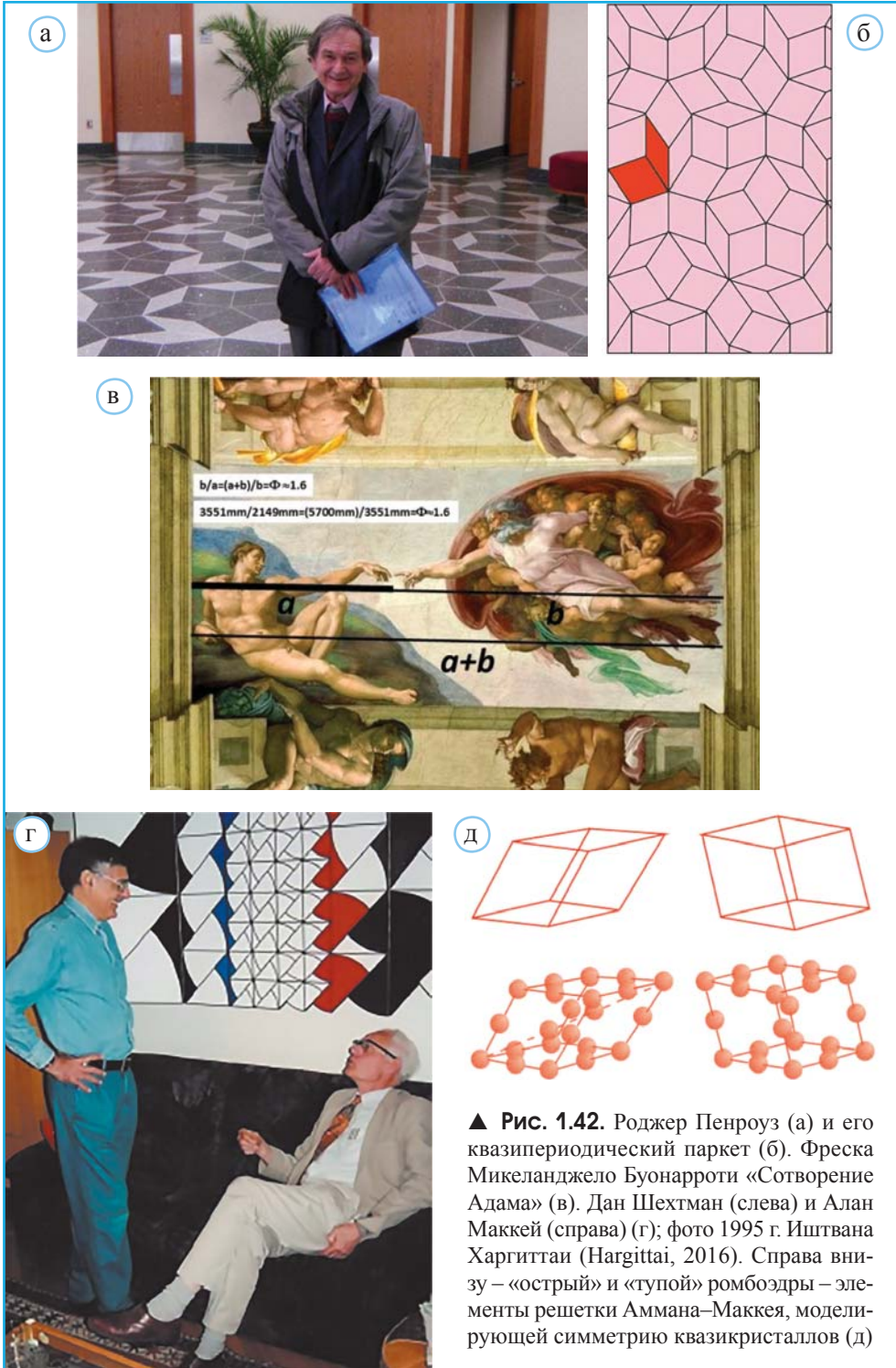


▲ **Рис. 1.41.** Дан Шехтман после получения Нобелевской премии 10.12.2011 г. (а) и дифракционная картина кристалла с икосаэдрической симметрией (б). Стереографическая проекция элементов симметрии кристалла с икосаэдрической точечной группой  $m\bar{3}5$  (в) (по Schechtman et al., 1984) ◀

редкость, сохранилась благодаря лабораторному журналу Шехтмана) он изучал дифракционную картину, которая получалась после рассеивания пучка электронов на образце интерметаллида – быстро застывавшего сплава алюминия и марганца  $Al_{0.86}Mn_{0.14}$ .

Увидев расположение рефлексов на этом отпечатке, Шехтман был крайне удивлен. В лаборатории в тот момент он был в одиночестве и по его собственным словам, даже произнес вслух фразу, которую можно перевести как «Нет такого зверя» («There is no such animal»), сделал в журнале запись: «10-го порядка???». Он имел в виду присутствие на снимке, отражающем симметрию кристалла, оси 10-го порядка (Schechtman et al., 1984) (рис. 1.41, б). Расположение на стереографической проекции осей 5-го порядка, нарушающих представление о классической симметрии, приведено на рис. 1.41, в. Следует отметить, что дифракционные картины кристаллов с осями 5-го и 10-го порядков неразличимы. Их отличия проявляются при съемке вдоль перпендикулярных направлений: в случае кристалла с 5-ной осью перпендикулярно к ней расположены оси 2-го и 3-го порядков, а при наличии оси 10-го порядка эти элементы симметрии отсутствуют. Представление о столь необычной икосаэдрической симметрии  $m\bar{3}5$  дает мозаика известного британского математика и физика Роджера Пенроуза (рис. 1.42, а, б).





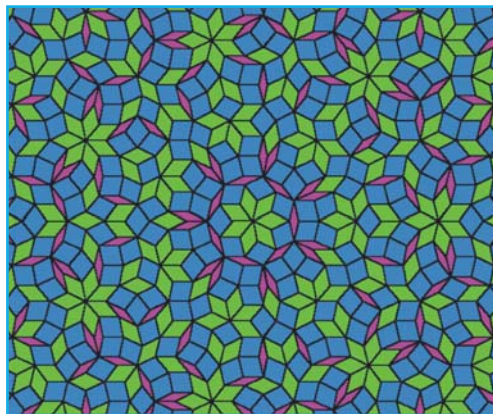
▲ **Рис. 1.42.** Роджер Пенроуз (а) и его квазипериодический паркет (б). Фреска Микеланджело Буонарроти «Сотворение Адама» (в). Дан Шехтман (слева) и Алан Маккей (справа) (г); фото 1995 г. Иштвана Харгиттай (Hargittai, 2016). Справа внизу – «острый» и «тупой» ромбоэдры – элементы решетки Аммана–Маккея, моделирующей симметрию квазикристаллов (д)

Первый вариант такого двумерного разбиения содержал два типа ромбов – «толстых» и «тонких» с отношением первых ко вторым, равным золотому сечению  $1.61803\dots$ , величина которого связана с именем итальянского ученого Фибоначчи – Леонардо Пизанского (1170–1250). Упоминание о золотом сечении Фибоначчи стоит завершить фото известной фрески Микеланджело Буонарроти «Сотворение Адама» (1511 г.) на стене Сикстинской капеллы в Ватикане (рис. 1.42, в). Отношение обозначенных на этой репродукции отрезков  $b/a = (a + b)/b = \sim 1.618$ , т.е. соответствует золотому сечению Фибоначчи. По мнению искусствоведов, эти пропорции должны притягивать взгляд смотрящего и создавать акцент на стремлении Бога к человеку, а человека – к Богу.

В год открытия Д. Шехтманом квазикристаллов (1982) Алан Маккей (рис. 1.42, г.) взял одну из мозаик Пенроуза (Hargittai, Hargittai, 2020) и попробовал умозрительно расставить в ее вершинах атомы. После этого он рассчитал, какую дифракционную картину давал бы подобный гипотетически плоский материал, и обнаружил, что она должна обладать осью симметрии 5-го порядка. Позже вместе с Робертом Амманом он смоделировал так называемую решетку Аммана–Маккея – непериодическое разбиение пространства на многогранники с аналогичным свойством – если в вершинах многогранника расставить атомы (рис. 1.42, д), то соответствующая дифракционная картина должна обладать неклассической симметрией. Построение мозаик из разных типов ромбов допускало присутствие и других «запрещенных» элементов симметрии (рис. 1.43).

В настоящее время известно несколько сотен соединений, характеризующихся квазикристаллическими (икосаэдрическими) структурами. Наиболее часто в их составах присутствует Al (рис. 1.44).

В подавляющем большинстве этих соединений отсутствуют дефекты или какое-либо разупорядочение. Поэтому их добавки способствуют повышению прочности металлических сплавов. В отличие от металлов проводимость квазикристаллов с ростом температуры увеличивается, а большинство из них диамагнитны. Квазикристаллы обладают малой теплопроводностью и уже применяются для покрытия сковородок, выдерживающих температуру до  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  и предотвращающих подгорание пищи. Интересно, что Д. Шехтман использует дома такую утварь.

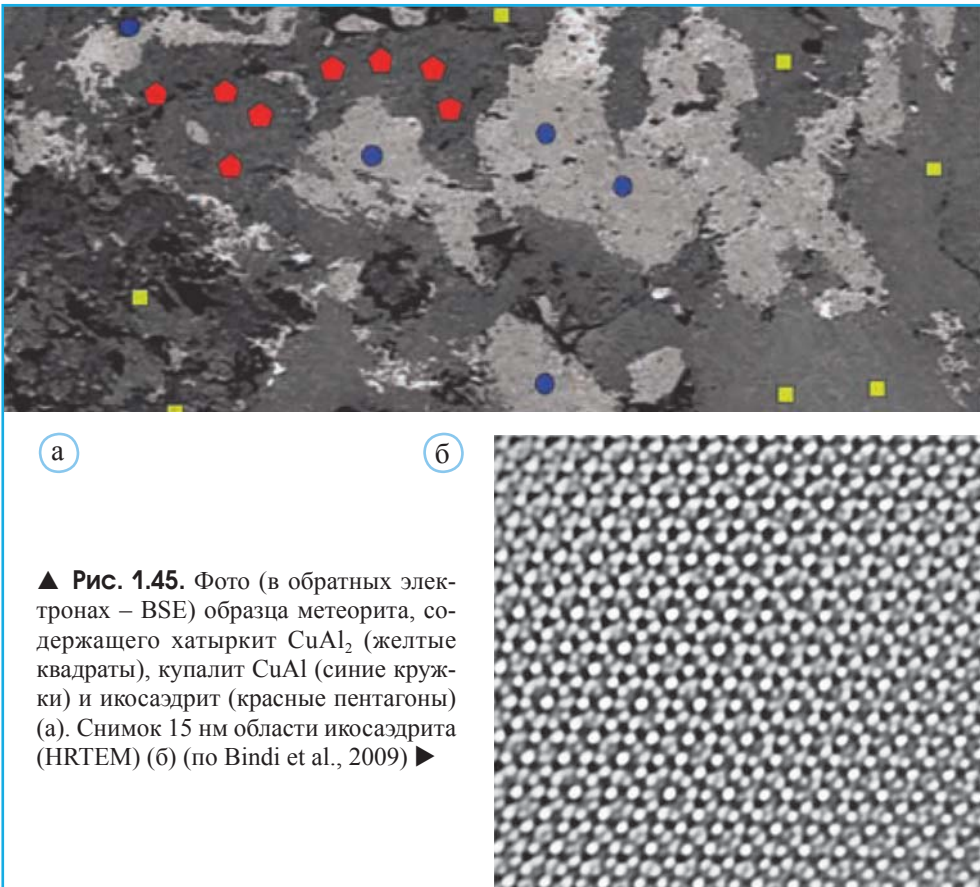


▲ Рис. 1.43. Мозаика с осью 7-го порядка, состоящая из трех типов ромбов

Сравнительно редкое появление квазикристаллов среди синтетических интерметаллических соединений позволило сделать вывод, что они представляют собой метастабильные фазы. Теперь известны три природных квазикристалла (Bindi et al., 2009; Bindi et al., 2020), присутствие которых установлено в Чукотском метеорите Хатырка (рис. 1.45, а). Это – первый квазикристаллический минерал икосаэдрит,  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$ , открытый в

Al-Co				
Al-Cr	Al-Cr-Ge	Al-Cr-Si	Al-Cr-Mn-Si	Al-Cr-Zr-Mn
Al-Fe	Al-Fe-Mn	Al-Fe-Si	Al-Fe-Mn-Si	
Al-Mn	Al-B-Mn	Al-Ge-Mn	Al-Ni-Mn	Al-Ru-Mn
Al-Ni				
Al-Pt				
Al-Ti				
Al-V				
Al-Cu	Al-Cu-Li	Al-Cu-Mn	Al-Cu-Mn-Zn	Al-Cu-V
	Al-Cu-Fe			
	Al-Ag-Mg	Al-Au-Li	Al-Zn-Li	Al-Mg-Zn
	Ga-Mg-Zn			

▲ Рис. 1.44. Компоненты составов Al-содержащих квазикристаллических фаз





2009 г., к которому затем добавились декагонит  $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$  с осью 10-го порядка и  $Al_{62}Cu_{31}Fe_7$  – минерал, который, как и икосаэдрит, обладает икосаэдрической симметрией с осью 5-го порядка (рис. 1.45, б) (Bindi et al., 2020). Эти фазы, а также ранее исследованные синтетические соединения, относящиеся к классу интерметаллидов и обладающие неклассической симметрией, не оставили сомнений в устойчивости такой формы существования материи и ее значимости в науках о Земле.

Сразу возник вопрос, в каких условиях могли образоваться природные квазикристаллы. Находка икосаэдрита выглядела загадочно, поскольку в том же образце был алюминий, образующийся в восстановительных условиях и обычно не встречающийся в природе. Ассоциация Al – жаропрочного литофильного элемента с низкотемпературной халькофильной медью в составе этого минерала давало основание считать его техногенным продуктом.

В то же время зерна квазикристалла содержались в кристаллах стишовита, который кристаллизуется при давлении  $P > 5$  ГПа и  $T > 1700$  К и до сих пор не был установлен в промышленных техногенных продуктах. Недавно в Нубийской пустыне Судана найден хондритовый метеорит с тем же набором элементов, подтверждающий возможность внеземного образования квазикристаллов.

По последним данным предполагается, что метеорит Хатырка оторвался от астероида. Столкновения в космосе миллиарды лет назад привели к образованию в нем квазикристаллов (Bindi et al., 2016).

В заключение этой части следует отметить, что первое в мире испытание ядерного оружия, произошедшее 16 июля 1945 г. в штате Нью-Мексико (США), получило название Тринити. На месте взрыва в результате сплавления окрестного песка, материала испытательной вышки и подводящих медных проводов образовался стекловидный материал, названный тринититом. Совсем недавно был исследован образец красного тринитита с составом  $Si_{61}Cu_{30}Ca_7Fe_2$ , оказавшийся техногенным квазикристаллом с икосаэдрической симметрией  $m\bar{3}5$  (Bindi et al., 2021). Оценка термодинамических параметров его ударной кристаллизации (температура  $\sim 1500$  °С и интервал давлений 5–8 ГПа) позволяет отметить подобие условий их образования с условиями образования квазикристаллов, связанных с уже известными метеоритами.

## Дифракционные картины структур с несоразмерной модуляцией

В связи с рассмотрением структурной модуляции стоит отметить, что в основе рентгеновской кристаллографии прошлых десятилетий стоял поиск совершенного монокристалла, дающего «идеальную» дифракционную картину. Вместе с тем информация, получаемая в результате структурных исследований несовершенных кристаллов, оказывается значительно более продуктивной и открывающей новые возможности для выявления корреляций между составом, структурой, свойствами и условиями кристаллогенезиса минералов и их синтетических аналогов.



Отметим также, что среди природных объектов с аперидическими структурами квазикристаллы пока чрезвычайно редки, и даже остаются предметом острых дискуссий. Наоборот, несоразмерно-модулированные структуры минералов, в которых, в отличие от структур с соразмерной модуляцией, периодичность не равна увеличенным в целое число раз параметрам основной (базисной) элементарной ячейки, представлены в большом числе публикаций.

## Типы модуляции

Хорошо известно, что каждый рефлекс на рентгенограмме соответствует узлу обратной решетки. В дифракционной картине модулированного кристалла всегда выделяются сильные рефлексы  $\mathbf{H}(hkl) = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$  в узлах базисной обратной решетки. Сателлиты говорят о нарушениях (изменениях отношений  $1/d$ , где  $d$  – межплоскостные расстояния, или атомных сдвигах), т.е. о структурных модуляциях. Сателлиты с нецелочисленными координатами в обратной решетке  $(h \pm m\alpha)\mathbf{a}^* + (k \pm m\beta)\mathbf{b}^* + (l \pm m\gamma)\mathbf{c}^*$  свидетельствуют о модуляции структуры с вектором модуляции  $\mathbf{q}(\alpha \beta \gamma) = \alpha\mathbf{a}^* + \beta\mathbf{b}^* + \gamma\mathbf{c}^*$ . Сателлиты, смещенные по двум или более направлениям от главных рефлексов, указывают на существование нескольких разнонаправленных волн модуляции.

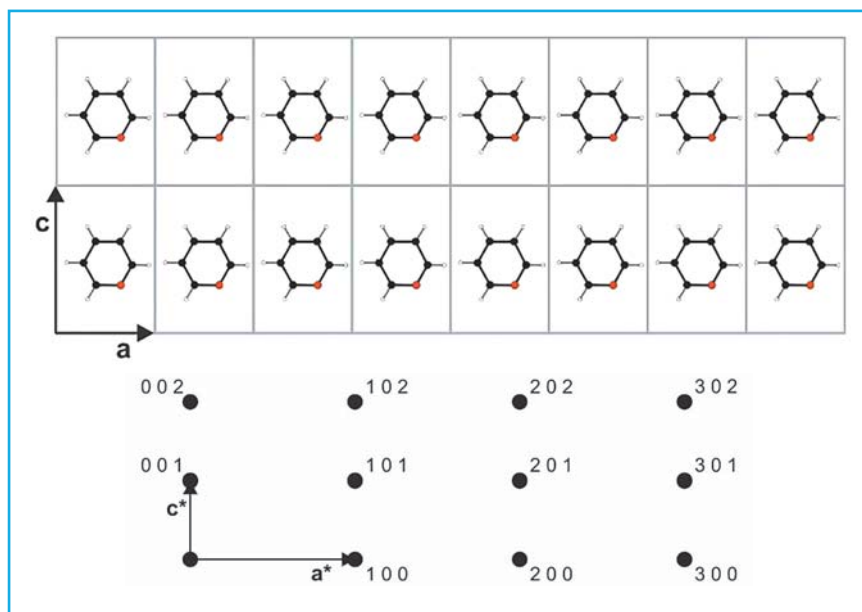
Различают *позиционную модуляцию* и *модуляцию заселенности*, если во втором случае атомные позиции заселены с вероятностью  $p < 1$ , которая изменяется по периодическому закону. Кроме того, возможна *модуляция замещения*, когда изоморфные атомы расположены в одной позиции с изменяющимся электронным содержанием.

Следующие формализованные рисунки дают представление о характере дифракционных картин несоразмерно-модулированных кристаллов в сравнении с обратной решеткой кристалла с периодической структурой (рис. 1.46).

На рис. 1.47, а изображены все варианты, связанные с взаимным сдвигом или поворотом молекул, приводящим к появлению сателлитов. Число сателлитов и их интенсивность (рис. 1.47, б) зависят от степени модуляции – нарушения трансляционной симметрии.

Изображенные на рис. 1.47, а сдвиги и повороты фрагментов в модулированных структурах не носят произвольный характер. Соответствующие им периодические смещения атомов из узлов базисной решетки математически описываются модуляционными функциями. Эти смещения могут быть непрерывными (два верхних случая на рис. 1.47, а) и тогда модуляционные функции состоят из сочетаний  $\cos$  и  $\sin$ , или прерывистыми (нижний вариант на рис. 1.47, а). В этом случае они описываются периодическими функциями-кренелями (*crenel* – ниша, амбразура (фр., англ.)) (Petříček et al., 1995):

$$F(\mathbf{H}) = \sum_j f_j(\mathbf{H}) \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j) \cdot \int_0^1 dt p_j(t) \exp\{2\pi i (\mathbf{H} \cdot \mathbf{u}_j(t) + h_4 t)\}.$$



▲ Рис. 1.46. Пример периодической структуры и ее обратной решетке

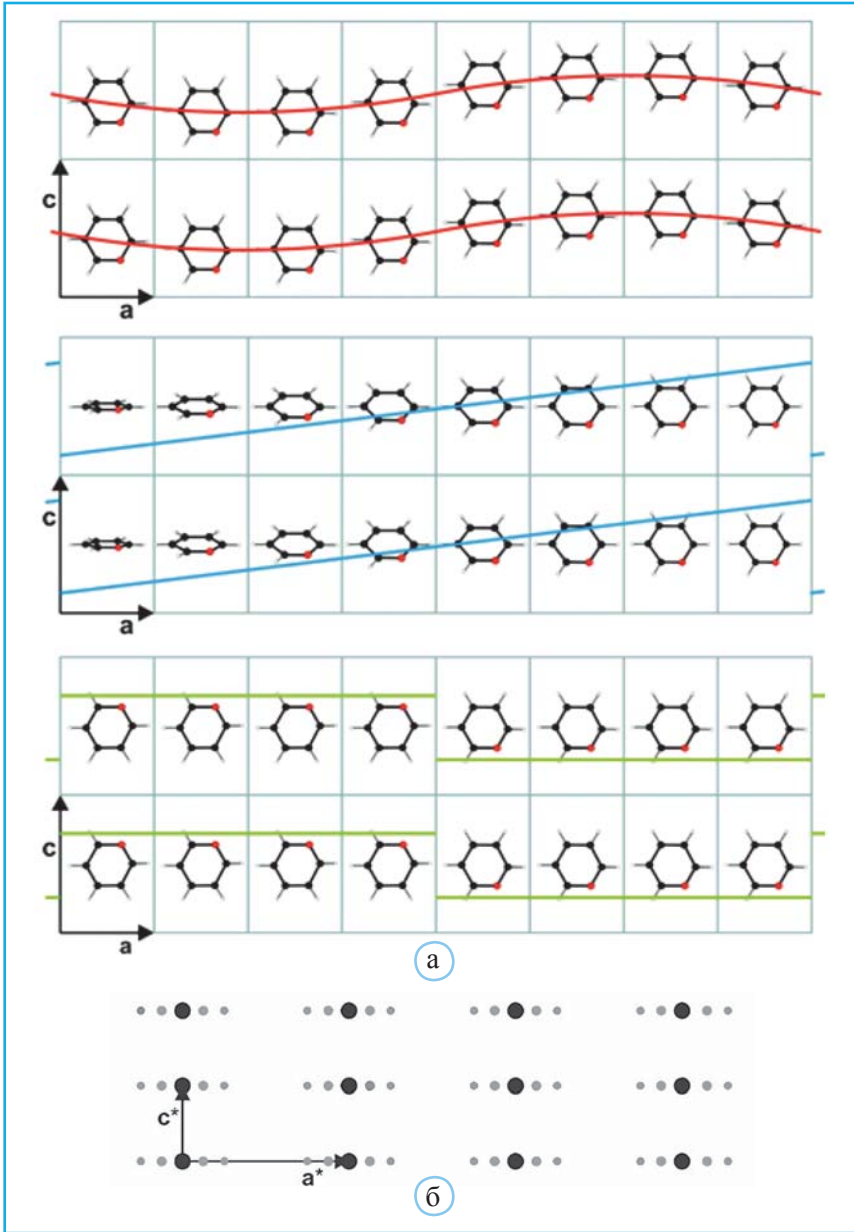
В приведенном выражении первая строчка – обычная форма представления структурной амплитуды, тогда как вторая – описывает ее модуляционную составляющую;  $p_j(t)$  – вероятностный фактор, который характеризует структуры с модуляциями замещения или с дефектами;  $t$  – фазовый фактор, который служит аргументом в функции  $u$ , описывающей атомные смещения. Об этом подробнее будет сказано ниже.

В обратной решетке индексы сателлитов на рис. 1.47, б будут равны дробным величинам (рис. 1.48).

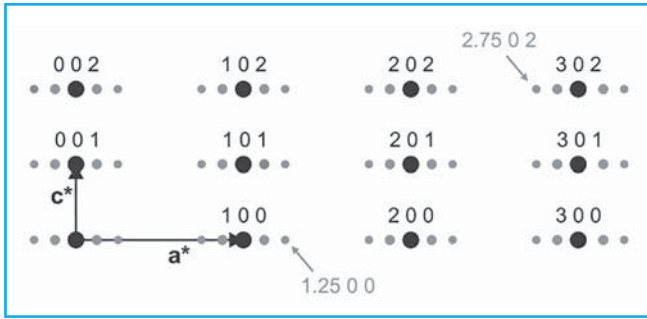
Введем вектор модуляции  $\mathbf{q} = 0.125 \cdot \mathbf{a}^* + 0 \cdot \mathbf{b}^* + 0 \cdot \mathbf{c}^*$ . Нарушения трансляционной периодичности в прямой решетке на рис. 1.47 происходят вдоль оси  $a$ , поэтому в формуле  $\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}^* + \beta \mathbf{b}^* + \gamma \mathbf{c}^*$  только  $\alpha$ -компонента не равна 0. Тогда, используя 4-й индекс, можно проиндексировать все рефлексы (рис. 1.49).

Если все сателлиты можно описать четырьмя индексами с помощью одного вектора модуляции  $\mathbf{q}$ , модуляцию называют одномерной. Про сателлиты говорят, что они могут быть 1-го, 2-го и других порядков, если в выражении для их индексов у слагаемого  $m \cdot \mathbf{q}$  величина  $m = \pm 1, \pm 2, \dots$ . Если векторы  $\mathbf{q}$  направлены как минимум по двум направлениям в одной плоскости или как минимум по трем разным направлениям в пространстве, то говорят о 2-мерной или 3-мерной модуляции. Для индексирования сателлитов на рентгенограммах этих кристаллов требуются пять или шесть индексов соответственно. Многомерные модуляции такого рода более характерны для высокосимметричных кристаллов (гексагональных и кубических).

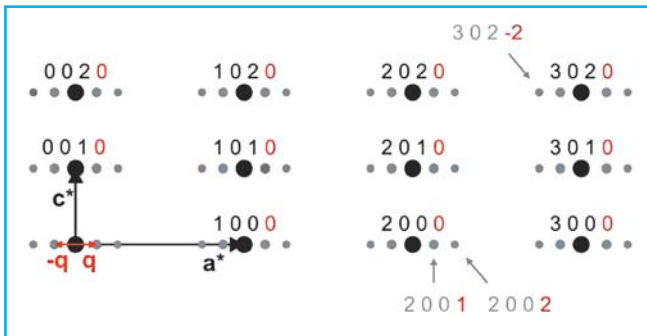
Число направлений, по которым ориентированы сателлиты, может быть больше, чем два или три, благодаря суперпозиции модуляционных волн. Например, если в дифракционной картине присутствуют сателлиты с индексами  $(hklm0)$  по направ-



▲ **Рис. 1.47.** Схематическое изображение модулированной структуры, лишенной трансляционной симметрии вдоль оси  $a$  в прямой решетке. Все три варианта аперiodических структур на рис. 1.47, а имеют общую основу с периодической структурой на рис. 1.46 и получены смещением или поворотом аналогичных молекул. В нижней части рис. 1.47, а показаны две разные ориентации молекул (соответствующие изменения показаны скачком зеленой прямой). На рис. 1.47, б дано формализованное изображение дифракционной картины таких структур с дополнительными спутными отражениями (серый цвет), число и интенсивность которых зависят от природы и степени структурной модуляции (по Wagner, Schönleber, 2009)



◀ **Рис. 1.48.** Индцирование основных (главных) и спутных рефлексов, изображенных на рис. 1.47. Стрелками показаны спутники с дробными индексами по разные стороны от основных рефлексов



◀ **Рис. 1.49.** Индцирование рентгенограммы модулированного кристалла. Четвертый индекс характеризует порядок спутных отражений. Красным цветом выделен вектор модуляции  $\mathbf{q}$ , связывающий спутный рефлекс с ближайшим к нему брэгговским отражением

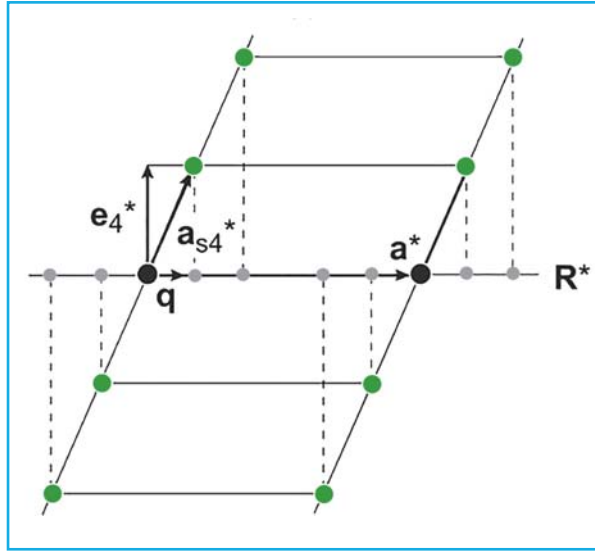
лению  $\mathbf{q}_1$  и  $(hkl0n)$  по направлению  $\mathbf{q}_2$  от основных рефлексов, то вполне вероятны спутники  $(hklmn)$  по направлениям  $\mathbf{q}_1 \pm \mathbf{q}_2$ .

Вектор модуляции  $\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}^* + \beta \mathbf{b}^* + \gamma \mathbf{c}^*$ , так же как вектор обратной решетки в базисной структуре, определяется теми же реперными векторами. Как отмечено в разделах, посвященных соразмерной модуляции и «загадке» калаверита, коэффициенты  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  в случае соразмерной модуляции – рациональные числа, а в случае несоразмерной – иррациональные.

## Интерпретация дифракционных картин несоразмерно-модулированных кристаллов

Представление дифракционной картины несоразмерно-модулированного кристалла с использованием понятий о многомерном пространстве требует серьезных пояснений. В этой системе понятий вектор модуляции  $\mathbf{q}$  является лишь проекцией узла 4-мерной обратной решетки  $\mathbf{a}_{s4} = \mathbf{q} + \mathbf{e}_4^*$  на пространство из трех измерений. В приведенном выражении  $\mathbf{e}_4^*$  – единичный вектор четвертого измерения. На рис. 1.50 выходящие за пределы трех измерений узлы 4-мерной обратной решетки (зеленые кружки) соответствуют положениям спутников, подобно тому как узлы

► **Рис. 1.50.** Соотношение между реперными векторами в четырехмерном обратном пространстве: прямая  $R^*$  – пересечение пространства обратной решетки (назовем его 3-мерной гиперплоскостью, содержащей единичные векторы  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  и  $\mathbf{c}^*$ ) с плоскостью рисунка; черные кружки – главные (брэгговские) рефлексы (узлы обратной решетки), серые кружки – спутные отражения в трехмерной обратной решетке; модуляция вдоль  $a$ -оси предполагает, что вектор  $\mathbf{q}$  направлен вдоль  $\mathbf{a}^*$  и в данном случае  $\mathbf{q} = 0.125 \cdot \mathbf{a}^* + 0 \cdot \mathbf{b}^* + 0 \cdot \mathbf{c}^*$ . Более подробные пояснения рисунка даны в тексте



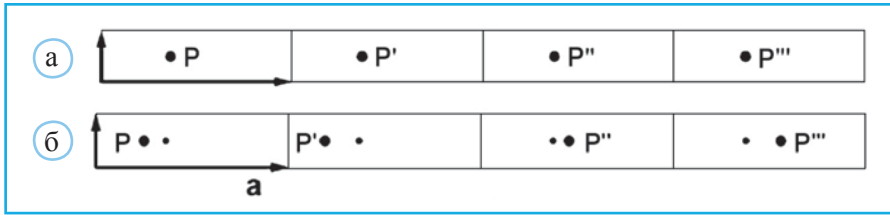
в ее 3-мерном сечении (черные кружки) соответствуют положениям основных рефлексов.

Дополнительное четвертое измерение на рис. 1.50 задается единичным вектором  $\mathbf{e}_4^*$ , который перпендикулярен любому вектору в пространстве трех измерений, следовательно, и вектору  $\mathbf{a}^*$ , лежащему в плоскости рисунка, а также векторам  $\mathbf{b}^*$  и  $\mathbf{c}^*$ , которые не показаны на рис. 1.50. Сумма векторов  $\mathbf{e}_4^*$  и  $\mathbf{q}$  задает четвертый единичный вектор обратной решетки  $\mathbf{a}_{s4}^*$ .

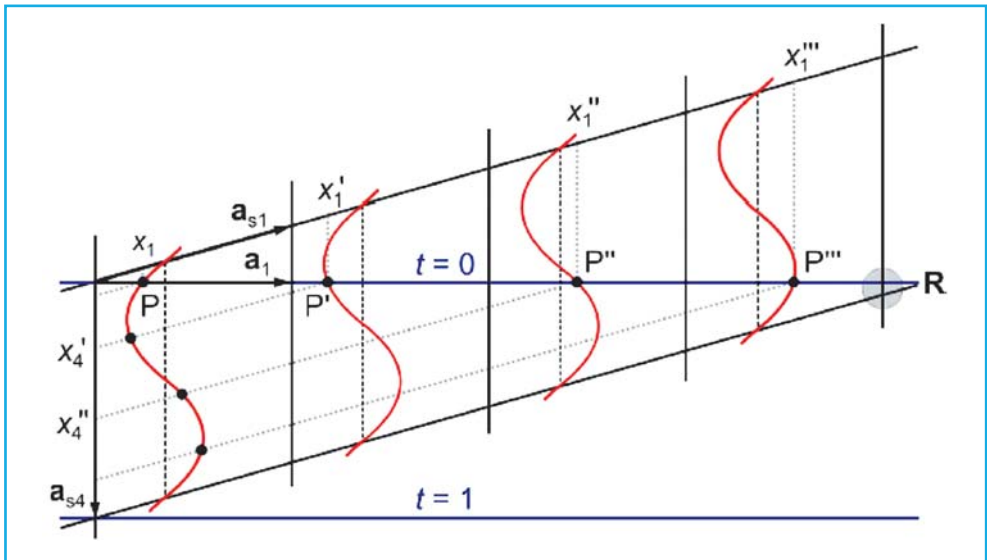
Все спутники (зеленые кружки) ложатся на продолжение вектора  $\mathbf{a}_{s4}^*$ . Это и есть спутники в четырехмерном обратном пространстве, а все спутники в пространстве  $R^*$  (серые кружки) рассматриваются как их проекции на ось обратной решетки  $\mathbf{a}^*$ .

## Положения атомов в реальном пространстве и суперпространстве

До сих пор для характеристики несоизмеримой модуляции использовались представления об обратной решетке. Теперь задумаемся о представлении аperiodической структуры в реальном пространстве. На рис. 1.51, а представлено периодическое расположение структуры с одним атомом в соседних ячейках, а на рис. 1.51, б – структура с тем же атомом, но подвергнутым модуляционным смещениям. Отчетливо видно (рис. 1.51, б), что атомы сдвинулись из основных положений вдоль  $a$ -оси и трансляционная симметрия нарушилась: например, расстояния между  $P$  и  $P'$  меньше,



▲ Рис. 1.51. Формализованное изображение четырех ячеек в реальной периодической структуре (а) и в аperiodической структуре (б)



▲ Рис. 1.52. Связь между координатами  $x_1$  атомов (P на предыдущем рис. 1.51) в прямой решетке и  $x_4$  в суперпространстве;  $\mathbf{a}_{s1}$  и  $\mathbf{a}_{s4}$  – единичные осевые направления в суперпространстве;  $\mathbf{a}_{s4}$  – перпендикуляр  $\mathbf{a}_{s1}$ . Пунктирные черные вертикальные линии в каждой ячейке – усредненные координаты  $x$  атомов P, P', P'' и P''' в реальном пространстве. Синие точечные линии указывают на их координаты на осях  $\mathbf{a}_{s1}$  и  $\mathbf{a}_{s4}$  в суперпространстве. Более подробные пояснения даны в тексте (по Wagner, Schönleber, 2009)

чем между P' и P''. Введем обозначения  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{a}_3$  (вместо  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$ ), а также  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_3$  (вместо  $x$ ,  $y$  и  $z$ ) для обозначения соответственно параметров ячейки и координат атомов в реальном 3-мерном пространстве. В  $n$ -мерном суперпространстве вместо них получим  $\mathbf{a}_{s1}$ ,  $\mathbf{a}_{s2}$ ,  $\mathbf{a}_{s3}$ , ...,  $\mathbf{a}_{sn}$  и  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ , ...,  $x_n$ .

Единичный вектор  $\mathbf{a}_{s4}$  четырехмерного пространства (рис. 1.52) перпендикулярен вектору  $\mathbf{a}_1$ , как и всей трехмерной решетке, образом которой является 3-мерная гиперплоскость ( $\mathbf{R}$  – след от ее проекции на плоскость рисунка). В (3+1)-мерном суперпространстве атомы не рассматриваются как точки. Вместо этого они представляют собой атомные домены вдоль 4-го измерения. Поэтому их изображают не точками, а кривыми, которые описываются атомными модуляционными функциями.



ми, периодическими вдоль четвертого измерения  $\mathbf{a}_{s4}$  (красные линии). Форма этих кривых определяется в процессе расчета и уточнения структуры.

Вдоль прямой  $R$  на рис. 1.52 в соответствии с рис. 1.51 буквами  $P$ ,  $P'$ ,  $P''$  и  $P'''$  помечены позиции атомов в трехмерном физическом пространстве. На красной синусоидальной кривой черными точками отмечены проекции смещенных физических атомов на атомные домены в суперпространстве. Угол между единичными векторами  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_{s1}$  определяется по формуле  $\text{tg}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_{s1}) = \alpha/\mathbf{a}_1$ , где  $\alpha$  – компонента вектора модуляции (волнового вектора)  $\mathbf{q}(\alpha\beta\gamma) = \alpha\mathbf{a}^* + \beta\mathbf{b}^* + \gamma\mathbf{c}^*$ . В данном случае с одномерной модуляцией лишь вдоль  $a$ -оси компоненты  $\beta$  и  $\gamma$  равны 0. Периоды функций атомных модуляций принимают за 1. Поэтому их фазовый фактор  $t$  определяется проекцией атомов, расположенных вдоль направления  $\mathbf{a}_1$ , лежащего в гиперплоскости  $R$  на ось  $\mathbf{a}_{s4}$ , и варьирует от 0 (начало координат ячейки) до 1 (начало координат следующей ячейки).

Таким образом, в четырехмерном пространстве определяются его осевые направления  $\mathbf{a}_{s1}$  и  $\mathbf{a}_{s4}$ , а также координаты атомов, которые, как и сами атомы, помечаются штрихами (например,  $x_1, x_1', x_1'', x_1'''$  и  $x_4, x_4', x_4''$  и  $x_4'''$ ). Координаты атомов в четвертом измерении  $x_4$  (вдоль оси  $\mathbf{a}_{s4}$ ), связаны с фазовым фактором  $t$ :  $t = x_4 - \mathbf{q}\mathbf{r}$  ( $\mathbf{q}$  – вектор модуляции,  $\mathbf{r}$  – несмещенная позиция атома в ячейке). Атомы  $P, P', P''$  и  $P'''$  в представленной на рис. 1.52 системе координат расположены в физическом пространстве трех измерений, перпендикулярном оси  $\mathbf{a}_{s4}$ . Соответственно они одинаково проектируются на ось  $\mathbf{a}_{s4}$  в точку начала координат. Поэтому они имеют одинаковые значения фазового фактора ( $t = 0$ ), но разные штриховые координаты  $x_4$ .

Следует иметь в виду, что рассмотренная модель иллюстрирует смещения атомов одномерно модулированной структуры вдоль одной оси (в данном случае  $x_1$ ). В случае двумерной модуляции гиперплоскость, след от пересечения которой с плоскостью рисунка обозначался как  $R$ , будет соответствовать четырехмерному пространству, а величины фазовых факторов будут иметь разные значения по двум дополнительным измерениям. Определение модулированных структур, у которых число независимых параметров может превышать несколько тысяч, по-прежнему представляет собой непростую задачу, требующую от исследователя чрезвычайно высокой подготовки.

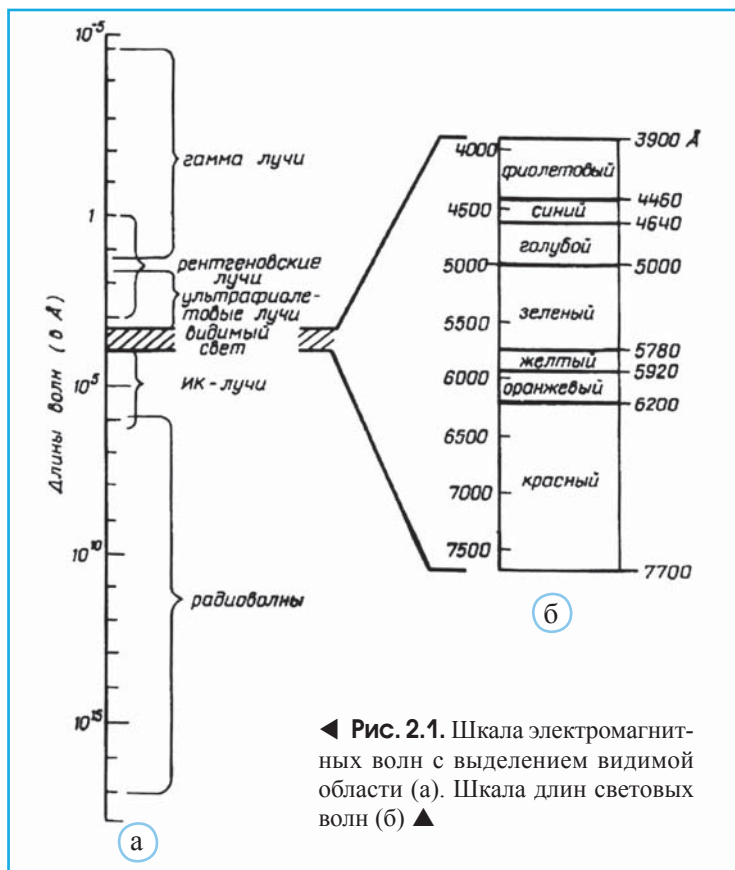
# 2

## Глава

# ОКРАСКА И СТРУКТУРА МИНЕРАЛОВ

Человека, любящего природу, никогда не оставляют равнодушным яркие и разнообразные цвета минералов. С давних пор окраска кристаллов привлекала внимание исследователей и служила одним из основных диагностических признаков минералов. Вместе с тем у каждого наблюдателя возникает вопрос: почему одни минералы бесцветны, а другие поражают яркостью своих тонов.

Гамма-волны, рентгеновские, ультрафиолетовые, видимые, инфракрасные волны и радиоволны различаются своим положением в электромагнитном спектре (рис. 2.1, а). Любой из перечисленных типов волн распространяется в вакууме



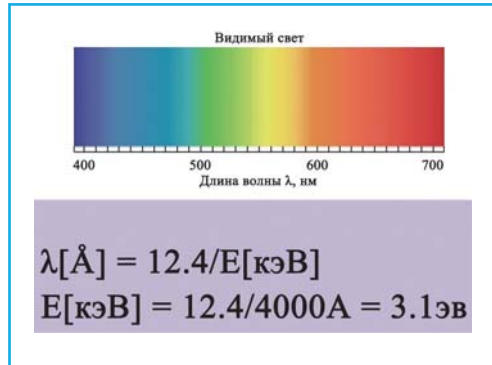
▲ Рис. 2.1. Шкала электромагнитных волн с выделением видимой области (а). Шкала длин световых волн (б) ▲

со скоростью  $3 \cdot 10^{10}$  см/с (скорость света) и характеризуется определенной длиной волны  $\lambda$  и частотой  $\nu$ . В электромагнитном спектре к видимому свету относятся волны с длинами в интервале 390–770 нм. В результате фотохимических процессов, природа которых не вполне понятна, при попадании на глазную сетчатку электромагнитных волн, принадлежащих к этому интервалу, в клетках человеческого мозга возникает сигнал, воспринимаемый как определенный цвет. На рис. 2.1, б изображены интервалы длин волн, относящиеся к каждому из семи цветов, входящих, как установлено И. Ньютоном, в состав цветовой радуги.

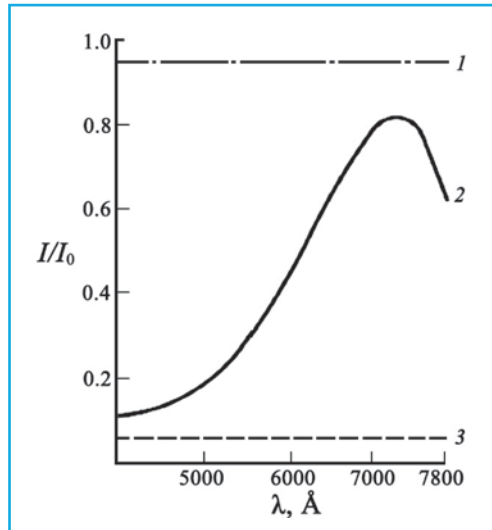
Волны видимого света характеризуются не только их длинами (в Å или нм), но и энергией их квантов, выраженной в эВ (рис. 2.2), которая относится к интервалу 1.8–3.1 эВ.

Свет с достаточно узким интервалом длин волн носит название монохроматического. Оценкой степени монохроматичности служит коэффициент  $K$ , определяемый отношением интервала длин волн к средней длине волны. Чем меньше  $K$ , тем выше степень монохроматичности. Таким образом, свет с длинами волн в интервале 580–590 нм, средним значением  $\lambda = 585$  нм и  $K = 1.7 \cdot 10^{-3}$  по степени монохроматичности будет уступать свету Na-лампы, состоящему в основном из двух волн с  $\lambda$  589 и 589.004 нм (желтый дублет) и  $K = 6.8 \cdot 10^{-6}$ . Наибольшей монохроматичностью обладает волна, генерируемая лазером с  $K = 1 \cdot 10^{-12}$ . Если луч, включающий волны с интервалом  $\lambda$  390–770 нм (т.е. относящийся к видимой области), попадает в глаз, то он воспринимается как «белый свет».

Возникновение окраски определяется поглощением той или иной части проходящих сквозь вещество световых лучей. Иначе говоря, этот прошедший световой пучок обедняется рядом волн и окрашивается в дополнительный цвет. Различные материалы об-



▲ Рис. 2.2. Цвет волн, составляющих белый свет, и формула, связывающая их длину с энергией соответствующих квантов. Для примера приведена энергия кванта ультрафиолетового луча

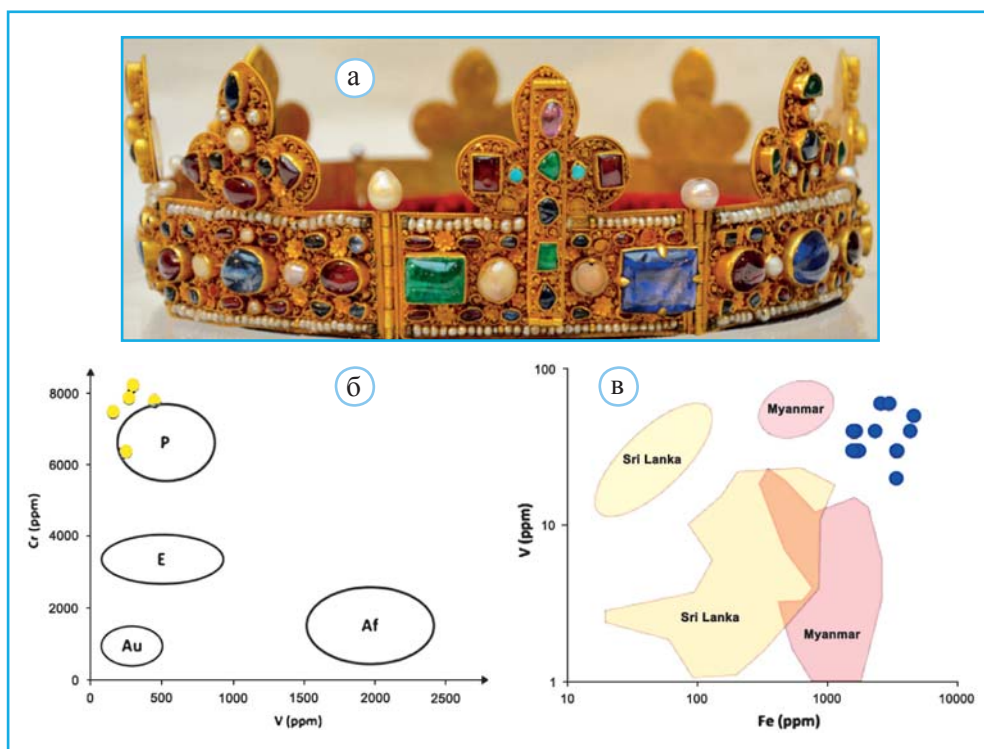


▲ Рис. 2.3. Поглощение лучей с различными длинами волн пластинками из прозрачного вещества (1), красного стекла (2) и непрозрачного вещества (3).  $I_0$  – интенсивность падающего света,  $I$  – интенсивность прошедшего через пластинку света

ладают неодинаковой способностью поглощать световые лучи. Ряд веществ проявляют тенденцию к поглощению всех волн видимой области спектра независимо от их длины (рис. 2.3). Однако большинство соединений обладают способностью к избирательному поглощению. Примером подобных материалов могут служить окрашенные стекла, используемые в солнцезащитных очках. Голубые стекла преимущественно поглощают красные лучи, но почти полностью пропускают синие, красные стекла сильнее поглощают синие и легче пропускают красные лучи (рис. 2.3). Избирательное поглощение световых лучей лежит в основе столь важного диагностического признака, каким является окраска многих минералов.

Заслуживает внимания интересный пример применения результатов изучения окраски минералов для решения генетических проблем. На рис. 2.4, а – корона, которая найдена в усыпальнице XIII в. в соборе бельгийского города Намюр.

Состав украшающих корону драгоценных камней (изумруда, шпинели, сапфира и др.), установленный с использованием рентгено-флюоресцентного анализа, позволил обосновать места, из которых они были доставлены в Бельгию в средние века (Bruni et al., 2021). Именно в это время в Европе начали создавать ограненные камни, а их более сложная форма относится к XIV в.



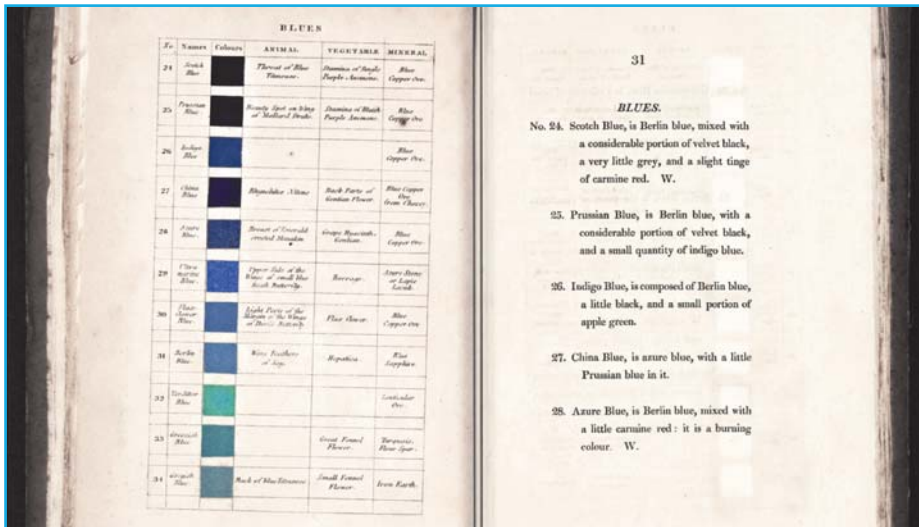
▲ **Рис. 2.4.** Корона из усыпальницы XIII в., г. Намюр, Бельгия (фото проф. Ф. Хатерта) (а). Основные особенности состава изумруда (желтые кружки, б) и сапфира (синие кружки, в) в сравнении с образцами этих минералов из наиболее известных месторождений. Буквы на рис. б соответствуют: P – Пакистан, E – Египет, Au – Австрия, Af – Афганистан

Состав изумруда  $Be_3Al_2Si_6O_{18}$  с примесью Cr и V, а также сапфира  $Al_2O_3$  с примесью  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и V в короне из усыпальницы г. Намюра представлен на рис. 2.4, б, в. Полученные данные с высокой долей вероятности позволяют заключить, что изумруд связан с Пакистанскими месторождениями, а сапфир был доставлен из Мьянмы.

## Главные периоды в изучении окраски минералов

Описанный выше пример изучения окраски минералов лишь частично отражает современную проблематику ее исследований, история которых насчитывает несколько веков. В научном описании этого важного свойства кристаллов можно выделить три периода. Первый связан с качественными наблюдениями и систематикой. Среди наиболее известных исследователей этого периода следует отметить известного немецкого геолога А.Г. Вернера, который, выделив более 50 типов окраски минералов (рис. 2.5), предложил их классификацию по этому свойству.

Кульминационным событием этого «романтического периода», начало которого связано с работами В. Ван-Гога и И. Гёте, М.В. Ломоносова и Леонардо да Винчи, явилась монография А.Е. Ферсмана «Цвета минералов» (Ферсман, 1936). В этой работе предложено различать три основных вида окраски минералов. К первому относится идиохроматическая окраска, обусловленная избирательным поглощением самого кристалла, а ко второму – аллохроматическая («аллос» – по-гречески посторонний), связанная с избирательным поглощением световых лучей механи-



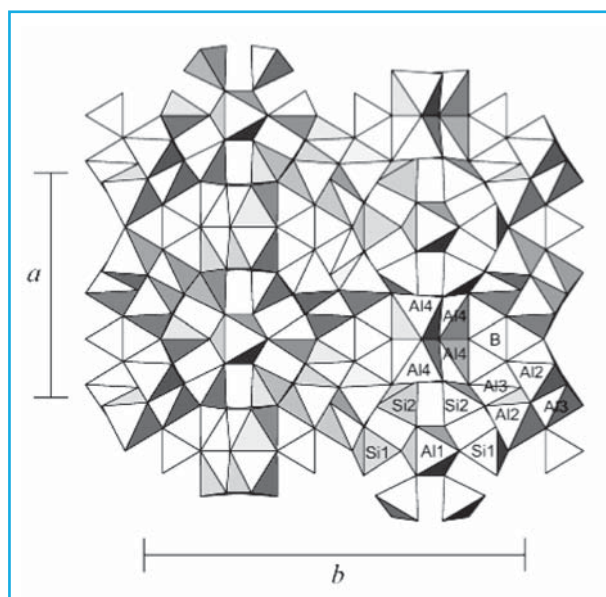
▲ Рис. 2.5. Копия страницы из монографии А.Г. Вернера «Nomenclature of colours» (1814 г.)

ческими примесями, содержащимися в данном кристалле. Эти включения часто бывают чрезвычайно мелкими, и их присутствие устанавливается только с помощью рентгеновского анализа.

Поскольку окраска аллохроматических кристаллов зависит от типа определяющих ее включений, различные образцы одного и того же минерала, образовавшиеся в разных средах, могут значительно различаться по цвету. Так, обычно бесцветный чистый кварц, захвативший в процессе роста частички гематита, окрашивается в розовый цвет. Кварц с иголочками рутила или турмалина, становится голубым, а матовый белый цвет кварца определяется, как правило, газовой-жидкими включениями.

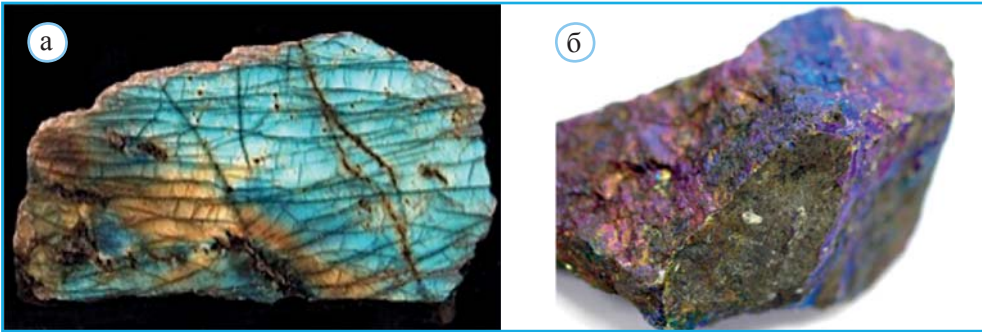
Природа аллохроматической окраски далеко не всегда поддается однозначной интерпретации, но результаты ее изучения часто представляют большой интерес. Вот один из таких примеров. При исследовании розового кварца из 29 различных жильных месторождений Европы, Северной и Южной Америки, Азии, а также Африки были выделены наноразмерные волокна (шириной 0.1–0.5 мкм) розового цвета. Эти включения не содержатся в редких образцах розового кварца из других типов горных пород. Результаты рентген-дифракционной диагностики позволили их связать с присутствием боросиликата Al дюмортьерита  $Al_7(BO_3)(SiO_4)_3O_3$ . В минералогических справочниках отмечено, что удивительной особенностью дюмортьерита является довольно распространенное явление тесного срастания этого минерала с плотным кварцем. Получаются уникальные по красоте природные произведения – кристаллы прозрачного кварца (горного хрусталя) с включениями «иглоочек» дюмортьерита.

Однако результаты ИК-Фурье и Рамановской спектроскопии оставили у авторов (Goreva et al., 2001) некоторые сомнения относительно состава указанных наноразмерных волокон. Их дальнейшее исследование с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) и аналитической элек-



◀ **Рис. 2.6.** Структура дюмортьерита с тремя основными особенностями: 1) колонками из связанных по граням (Al1)-октаэдров, 2) каналами гексагонального сечения; 3) двойными колонками из связанных по граням, ребрам и вершинам (Al2, Al3 и Al4)-октаэдров





▲ **Рис. 2.7.** Псевдохроматическая окраска лабрадорита (а) – члена изоморфного ряда  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (альбит) –  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (анортит). Состав ламелей 30–50%  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  + 50–70%  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Яркие фиолетовые и синие отливы побежалости приповерхностного слоя борнита  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  (б)

тронной микроскопии (АЕМ) выявило замещение части Al в позиции Al1 (рис. 2.6) на Fe и Ti и образование сверхструктуры с удвоенными a- и b-параметрами по отношению к параметрам дюмортьерита (Ma et al., 2002).

Аллохроматическая окраска присуща не только минералам, но и некоторым искусственно полученным цветным силикатным стеклам. Таким примером может служить стекло, окрашенное в красный цвет металлическим коллоидным золотом («золотой рубин»).

У некоторых минералов наблюдается так называемый псевдохроматизм, или ложная окраска (третий вид, по А.Е. Ферсману), возникающая в результате интерференции световых лучей при их отражении от чередующихся в образце внутренних чешуек неодинаковой толщины со слегка различными показателями преломления. Подобную природу имеет окраска многих полевых шпатов: лабрадорита ( $\text{An}_{50}$ – $\text{An}_{70}$ )<sup>1</sup> (рис. 2.7, а), лунного камня с чередующимися чешуйками, соответствующими по составу ортоклазу и альбиту, а также перистерита с альбит-олигоклазовым составом ( $\text{An}_0$ – $\text{An}_{25}$ ). К псевдохроматизму относится игра цветов на плоскостях спайности в кристаллах кальцита и побежалость борнита  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  (рис. 2.7, б).

Псевдохроматическая окраска часто объясняется появлением тонких пленок за счет, например, окисления минералов. Цвет пленки отличается от цвета минерала. Наблюдается только у минералов с металлическим блеском. Псевдохроматическая окраска опала  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  является следствием сложной игры отраженного света (опалесценции) и никак не связана с химическим составом камня, т.е. цвет опала определяется оптическим эффектом (рис. 2.8).

К выделенным А.Е. Ферсманом трем типам окраски минералов в последние десятилетия добавляется четвертый, связанный с оптическими эффектами и неодинаковым поглощением обыкновенного и необыкновенного лучей. К этой категории относится плеохроизм, означающий, что цвет минерала зависит: а) от направления, в котором мы его рассматриваем и б) от освещения. Одним из примеров плеохро-

<sup>1</sup> В лабрадорите толщина ламелей  $\approx 1000 \text{ \AA}$ .



▲ **Рис. 2.8.** Опалесценция опала  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

изма минералов может служить александрит – хромсодержащая разновидность хризоберилла  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$  (с.т. оливина). Этот минерал имеет зеленый цвет при солнечном свете, но если на него посмотреть при электрическом свете, то он будет красным (рис. 2.9).

Во многих изданиях как пример плеохроизма рассматривается хранящаяся в Британском музее чаша Ликурга (IV в. н.э.) – одно из выдающихся произведений древнеримских стеклодувов. Приготовленное на основе натровой извести стекло, содержит наночастицы серебра и золота с отношением  $\text{Ag}:\text{Au} = 7:3$  и размером  $\sim 50\text{--}100$  нм. Красная окраска связана с поглощением частицами золота в стекле этого сосуда световых волн с длиной  $\lambda = \sim 520$  нм при освещении чаши изнутри. В этом случае из просвечивающего луча удаляется зеленая составляющая спектра, а более длинноволновая красная – пройдет без поглощения (рис. 2.10).



◀ **Рис. 2.9.** Изменение окраски александрита при электрическом (а) и дневном (б) освещении



◀ **Рис. 2.10.** Чаша Ликурга в отраженном свете при фронтальном освещении (а) и в проходящем свете при внутренней подсветке (б). В центре изображена наночастица золота

Желтовато-зеленая окраска возникает в результате отражения и рассеяния света наночастицами серебра (40 нм) при прямонаправленном луче. Проведенные в наши дни эксперименты показали, что окраску сосудов из материалов с аналогичными наночастицами можно менять в зависимости от залитого в них вещества (рис. 2.11). Описанные оптические эффекты, характерные для плеохроизма, в данном случае позволили связать с ними окраску чаши Ликурга.

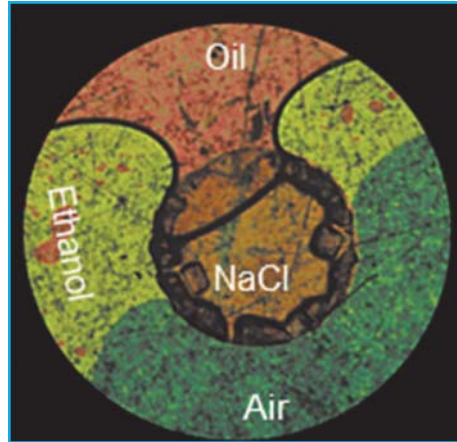
Плеохроизм характерен для довольно большой группы минералов. Не уступают александриту гранаты, некоторые редкие виды турмалинов, апатитов, фиолетовые сапфиры, фиолетовые шпинели и др. Менее контрастным эффектом изменения цвета обладают демантоиды (ювелирная разновидность граната андрадита  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ ), некоторые цирконы и отдельные виды агатов. Если на изумруд с голубым оттенком падает солнечный цвет, то его цвет остается без изменений. А вот если на камень падает свет с сильной желтой составляющей, то изумруд становится зеленее (рис. 2.12), а голубоватый оттенок практически исчезает.

В последующем изложении основное внимание уделяется идиохроматической окраске, поскольку многие ее особенности обусловлены характерными чертами состава кристаллов и их структуры. В основе ее изучения лежит построение и интерпретация кривых спектрального поглощения минералов. Именно построение оптических спектров поглощения, которое положило начало количественным исследованиям окраски, как раз и составило основное содержание работ второго периода ее изучения.

Способ построения кривых спектрального поглощения заключается в следующем. Поглощение света в кристалле, сильно зависящее от его толщины, подчиняется закону Бугера–Ламберта–Бера:

$$I/I_0 = e^{-kl}, \quad (1)$$

где  $I_0$  и  $I$  – интенсивности падающего и прошедшего сквозь кристалл толщиной  $l$  монохроматического луча,  $k$  – коэффициент поглощения вещества кристалла.



▲ Рис. 2.11. Изменение цвета в микрососудах из модельного материала, аналогичного чаше Ликурга, в зависимости от помещенного внутрь вещества (Gartia et al., 2013)



▲ Рис. 2.12. Плеохроизм изумруда. Зеленый цвет связан с падающим на него желтым светом. Голубоватый цвет возникает при освещении солнечным светом

Уравнение (1) может быть преобразовано в виде  $\ln I/I_0 = -kl$ , откуда  $k = -(\ln I/I_0)/l$ . Для разных длин волн ( $\lambda$ ) значения  $k$  и  $\ln I/I_0 = D$  (оптическая плотность) будут меняться, что характеризуется соответствующими графиками – кривыми спектрального поглощения. Использование в качестве функции  $\lambda$  коэффициента поглощения  $k$  имеет преимущество, поскольку  $k$  является характеристикой вещества, которая не зависит от толщины исследуемого образца.

На основе многих десятков полученных таким образом спектров предпринимались попытки найти «типичные» кривые поглощения, характерные для данного атома в определенном состоянии (валентности, координации и т.п.). Однако эти исследования носили скорее эмпирический характер, поскольку сами спектральные кривые не были интерпретированы, т.е. не были связаны с определенными изменениями энергетических состояний электронов (Барсанов, Яковлева, 1963).

Подобные задачи и были положены в основу работ третьего периода, когда знания в области природы окраски значительно расширились в результате применения различных физических методов (оптическая спектроскопия, ЭПР, ЯМР и т.д.) для изучения природных объектов, что составило новый раздел минералогии, получивший название физики минералов (Кошуг, Кротова, 2017; Марфунин, 1974; Платонов, 1974).

Современное понимание процессов, связанных с электронными переходами и приводящих к возникновению окраски кристаллов, основывается на трех физических теориях: зонной, кристаллического поля и молекулярных орбиталей. В рамках зонной теории предполагается, что электроны атомов принадлежат кристаллу как единому целому. В отличие от этого ключевые положения теории кристаллического поля основываются на тесной связи электронов с отдельными атомами, а теории молекулярных орбиталей – с группами атомов. Возможности применения указанных теорий для объяснения окраски отдельных минералов рассмотрены ниже, а основные ее типы представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

**Основные типы окраски минералов  
(по Nassau, 1978)**

Причина окраски и характерные свойства	Минералы	Основа для объяснения
Проводники	Медь, железо, серебро	Зонная теория
Полупроводники	Галенит, прустит, пирит, сера	-«-
Примесные полупроводники	Желтый и синий алмаз	-«-
Переходные металлы	Альмандин, малахит, бирюза	Теория крист. поля
Примеси переходных металлов	Цитрин, изумруд, рубин	-«-
Центры окраски	Аметист, флюорит, дымч. кварц	-«-
Перенос заряда	Голубой сапфир, крокоит	Теория мол. орбиталей
Органические вещества	Янтарь, кораллы, графит	

## Зонная теория и окраска минералов

Согласно разработанной Н. Бором планетарной модели атома, энергия его электронов может принимать лишь дискретные значения. Подобные состояния электронов, соответствующие определенным энергетическим уровням, называются стационарными. Излучение или поглощение энергии атомом дискретными порциями – квантами происходит при переходе его электронов из одного стационарного состояния в другое или с одного энергетического уровня на другой.

Различные металлы (медь, железо, золото и т.д.), а также сплавы (бронза, латунь, амальгамы) характеризуются тем, что внешние (валентные) электроны формирующих их структуры атомов образуют единую электронную систему, общую для всего кристалла, которая в виде электронного потока может свободно перемещаться в кристалле, обуславливая высокую электро- и теплопроводность этих материалов. В  $1 \text{ см}^3$  типичного металла содержится  $\approx 10^{23}$  электронов, характеризующихся близкими, но все же различными энергетическими состояниями. При этом вместо каждого уровня, который у электронов изолированного атома соответствует определенной энергии, на энергетической диаграмме кристалла появляются полосы или зоны, составленные из большого числа отдельных уровней, очень близких друг к другу (Марфунин, 1974). Причина расщепления энергетических уровней, приводящего к образованию зон, заключается во взаимодействии электронов, принадлежащих различным атомам в структуре. Характер «заселения» энергетических зон находится в соответствии с принципом Паули, согласно которому в одной электронной системе не может быть двух электронов с одинаковыми квантовыми характеристиками.

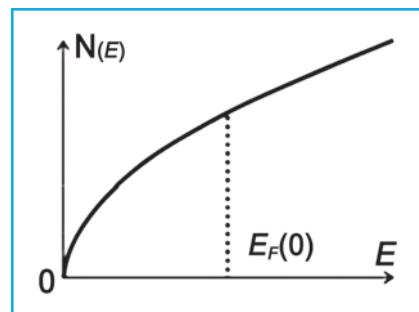
Для свободных электронов установлена параболическая зависимость числа их состояний от энергии (рис. 2.13). В кристалле в периодически изменяющемся поле, создаваемом ионами, эта зависимость изменяется и таким образом возникают зоны.

Расположение зон на энергетической диаграмме непосредственно связано со структурой кристалла. Хорошо известно, что для электронов характерен корпускулярно-волновой дуализм, т.е. материальные и волновые свойства. Длины связанных с электронами волн, называемых волнами Де-Бройля, определяются по формуле:

$$\lambda = h/mV = h/p,$$

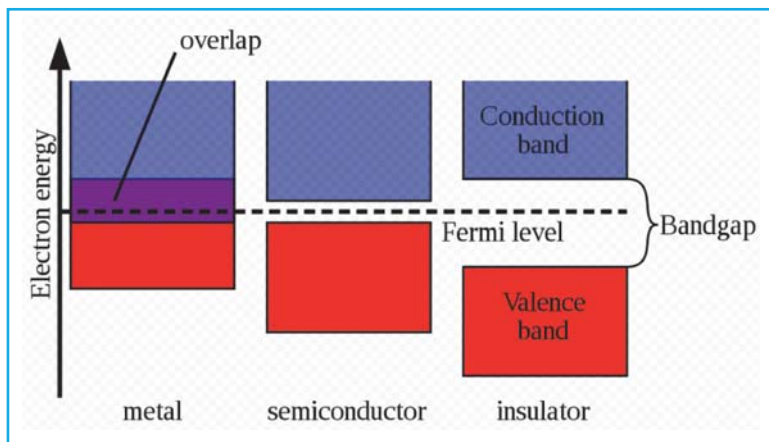
где  $h$  – постоянная Планка,  $m$  – масса электрона,  $V$  – скорость движения электрона,  $p = mV$  – его импульс.

С учетом этих параметров длины волн Де-Бройля лежат в пределах от  $10 \text{ \AA}$  до  $0.1 \text{ \AA}$  и



▲ Рис. 2.13. График зависимости плотности состояний от энергии электронов.  $E_F$  – уровень Ферми. В металлах он соответствует верхнему уровню валентной зоны





▲ Рис. 2.14. Структура зонных диаграмм металлов, полупроводников и изоляторов

соизмеримы с межплоскостными расстояниями в кристалле. В результате некоторые волны Де-Бройля в соответствии с уравнением Брэгга–Вульфа  $2d \cdot \sin \theta = n\lambda$  при  $\theta = 90^\circ$  должны испытать полное внутреннее отражение от систем атомных плоскостей с соответствующими межплоскостными расстояниями. Значения энергии этих электронов определяют границы зон на зонной диаграмме кристалла, а совокупность систем атомных плоскостей, пересекаясь, создаст полиэдр, который называется зоной Бриллюэна. В зависимости от величин  $n$  в уравнении Брэгга–Вульфа различают 1-, 2-ю и т.д. зоны Бриллюэна. Строение энергетических диаграмм, соответствующих зонной теории у кристаллов металлов, полупроводников и диэлектриков, показано на рис. 2.14.

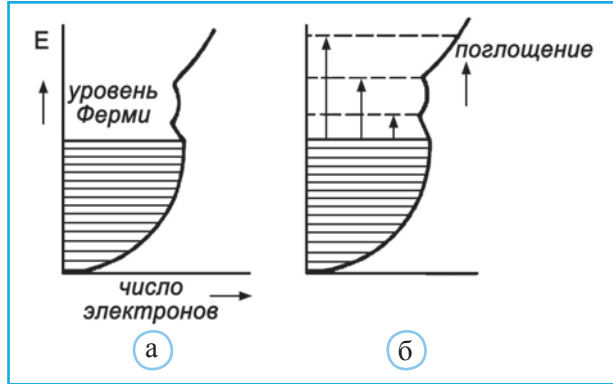
В кристаллах металлов верхняя зона энергетических состояний валентных электронов оказывается незаполненной. В одних веществах это может определяться наличием у некоторых атомов внутренних незаполненных электронных оболочек. В кристаллах других материалов соседние зоны энергетических основных и возбужденных состояний внешних электронов перекрываются с образованием как бы единой зоны, в которой близкие энергетические состояния будут характерны для разного количества электронов. Таким образом, внутри заполняемой электронами с основными энергетическими состояниями части зоны, верхняя граница которой называется «уровнем Ферми» ( $E_F(0)$  на рис. 2.15), будет различная «плотность состояний» (рис. 2.15, а).

Уровень Ферми  $E_F(0)$  в металлах – энергия, которую может иметь электрон при температуре абсолютного нуля. Вероятность его заполнения равна 0.5 при температурах, отличных от абсолютного нуля. При этом он соответствует верхнему уровню валентной зоны. В диэлектриках и полупроводниках он расположен внутри запрещенной зоны.

Благодаря непосредственному контакту зоны основных и возбужденных состояний кристаллы металлов способны поглощать световые лучи видимого спектра с любой энергией. При этом электроны, принадлежащие атомам поверхностных



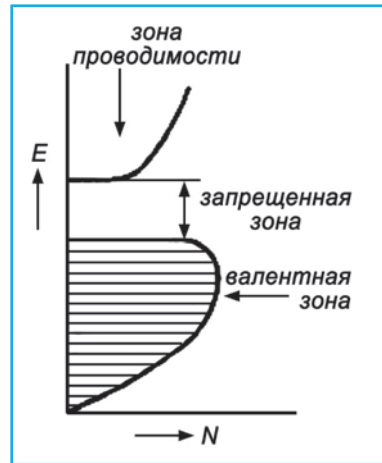
► **Рис. 2.15.** Зонная диаграмма типичного металла ( $E$  – энергия электронов): а – зона основных состояний (заштрихованная), отделенная от зоны возбужденных состояний уровнем Ферми. Форма зон определяется различной «плотностью состояний»; б – переходы электронов в возбужденное состояние в атомах поверхностных слоев металла при поглощении квантов видимого света



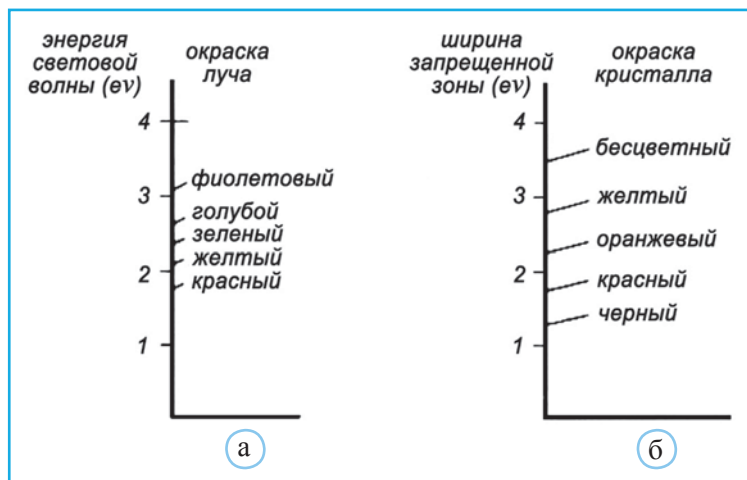
слоев, из заполненной части энергетической зоны «переходят» в свободную часть (рис. 2.15, б).

Возбужденные электроны почти мгновенно возвращаются в основное состояние, испуская световые лучи, что проявляется в появлении характерного для металлов металлического блеска. Эффективность подобного процесса, определяющего цветовые оттенки различных металлов, связана с формой (плотностью состояний) части энергетической зоны, расположенной над уровнем Ферми.

Зонная теория позволяет также понять природу окраски большой группы минералов, характеризующихся в основном ковалентными связями, при образовании которых на каждый атом приходится 4 валентных электрона. К этой группе минералов относятся алмаз, сфалерит ( $ZnS$ ), муассанит ( $SiC$ ), гринокит ( $CdS$ ) и многие другие. На энергетической диаграмме подобных кристаллов выделяется верхняя полностью заполненная возможными состояниями зона, называемая валентной и отделяющаяся от свободной зоны возбужденных состояний (зоны проводимости) промежутком или запрещенной зоной (рис. 2.16). Энергетический интервал, соответствующий этому промежутку, называется шириной запрещенной зоны ( $E_g$ ). В подобном кристалле может иметь место поглощение лишь тех лучей, энергия которых превышает ширину запрещенной зоны (рис. 2.17). Наибольшая длина волны, соответствующая верхней границе запрещенной зоны, называется краем оптического поглощения. Если ширина запрещенной зоны меньше энергии всех лучей, входящих в видимый спектр, то произойдет полное поглощение светового пучка и кристалл приобретет темно-серую или черную окраску (например, галенит  $PbS$ ,  $E_g = 0.4$  эВ). Аналогичной узкой запрещенной зоной характеризуется также пирит.



▲ **Рис. 2.16.** Энергетическая диаграмма кристалла с разделенными зонами основных и возбужденных состояний ( $N$  – число электронов – плотность состояний с соответствующей энергией)



▲ Рис. 2.17. Энергетическая шкала различных лучей видимого спектра (а); зависимость окраски кристаллов от избирательного поглощения, обусловленного разной величиной запрещенной зоны (б)

Наоборот, кристаллы с широкой запрещенной зоной, превышающей энергию световых лучей, лишены способности к их поглощению, в результате чего окажутся бесцветными. К их числу относятся беспримесный алмаз с  $E_g = 5.5$  эВ и сфалерит ZnS с  $E_g \approx 3.5$  эВ.

В кристаллах с запрещенной зоной промежуточной величины происходит избирательное поглощение определенных световых лучей. Так, прустит  $Ag_3AsS_3$  с  $E_g = 2$  эВ поглощает все видимые лучи, за исключением наиболее длинноволновых красных, придающих этому минералу характерную красную окраску (рис. 2.18, а).

В гриноките с  $E_g = 2,5$  эВ поглощаются лишь синие и фиолетовые лучи, в результате чего минерал окрашивается в желтый цвет (рис. 2.18, б). В изоморфной



▲ Рис. 2.18. Окрашенные кристаллы прустита и гринокита

смеси двух окрашенных минералов с разными  $E_g$  можно наблюдать не характерную для них в отдельности окраску. Так, смесь желтых кристаллов CdS ( $E_g = 2,5$  эВ) и черных CdSe ( $E_g = 1,6$  эВ) обладает красно-оранжевой окраской.

В табл. 2.2 приведена ширина запрещенной зоны ряда минералов  $A^{II}B^{VI}$ , которая определяет положение края оптического поглощения (переход из валентной зоны в зону проводимости) и цвет минерала (Кошуг, Кротова, 2017).

Таблица 2.2

**Ширина запрещенной зоны  $\Delta E$  и длина волны, соответствующая краю оптического поглощения  $\lambda_{гр}$ , некоторых сульфидов  $A^{II}B^{VI}$**

Минерал	Формула	Сингония	$\lambda_{гр}$ , нм	$\Delta E$ , эВ	Цвет
Сфалерит	$\beta$ -ZnS	Куб.	330	3,64	Бесцветный
Гринокит	CdS	Гекс.	515	2,37	Желтовато-оранжевый
Киноварь	$\alpha$ -HgS	Триг.	610	2,00	Красный
Метациннабарит	$\beta$ -HgS	Куб.	–	0,55–0,7	Черный

Ширина запрещенной зоны зависит от ряда параметров. Среди них – электронная конфигурация элементов в составе минерала, его кристаллическая структура, межатомные расстояния, силы взаимодействия между атомами и др. (Кошуг, Кротова, 2017). У соединений  $A^{II}B^{VI}$  при увеличении порядковых номеров атомов  $A$ , т.е. по мере заполнения электронных оболочек, ширина запрещенной зоны уменьшается от 3,64 эВ у сфалерита до 0,7 эВ у метациннабарита (Zn – 30, Cd – 48, Hg – 80). Подобная закономерность наблюдается и в других группах сульфидов, в частности в рядах ( $\Delta E$ , эВ): аурипигмент (2,53) – антимонит (1,7) – висмутин (1,3); герценбергит (1,1–1,3) – галенит (0,4); халькозин (1,28) – акантит (1,16).

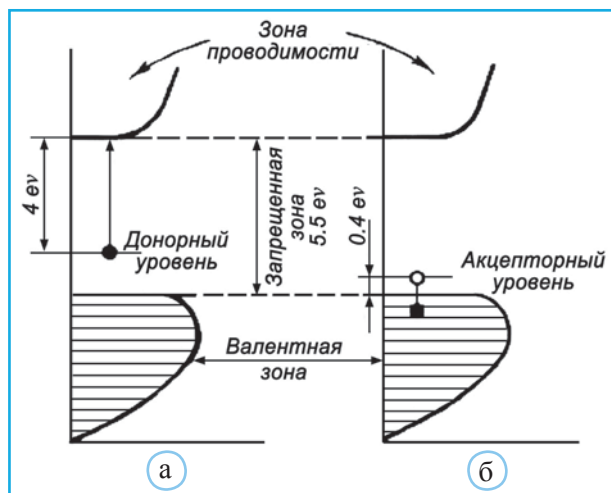
Оксиды в отличие от сульфидов, характеризуются большей шириной запрещенной зоны, что связано с большей ионной составляющей в межатомных связях этих соединений (табл. 2.3).

В ряде минералов появление окраски может быть связано с вхождением в их структуру определенных примесей. Допустим, что кристаллы алмаза в качестве примеси содержат небольшое количество атомов азота, которые с одним лишним по сравнению с углеродом валентным электроном создадут на энергетической диаграмме внутри запрещенной зоны выше поверхности Ферми «донорный», т.е. заполненный примесный уровень (рис. 2.19, а). Энергетический интервал между этим уровнем и «дном» зоны проводимости составляет 4 эВ, однако в действительности этот донорный уровень расширяется, что приводит к поглощению лишь небольшой части наиболее коротковолновых фиолетовых лучей с энергией ~3.1 эВ. В результате этого кристаллы алмаза окрашиваются в светло-желтый цвет, который может возникнуть, даже если на каждые 100 000 атомов С придется 1 атом N.

Ширина запрещенной зоны  $\Delta E$  и длины волн, соответствующие краю оптического поглощения  $\lambda_{гр}$ , некоторых оксидов (по Кошуг, Кротова, 2017)

Минерал	Формула	Сингония	$\lambda_{гр}$ , нм	$\Delta E$ , эВ	Цвет
Цинкит	ZnO	Гекс.	360	3,43	Бесцветный
Монтепонит	CdO	Куб.	520	2,37	Красно-коричневый
Монтроидит	HgO	Ромб.	440	2,80	Оранжевый
Массикот	PbO	–	430	2,87	Желтый
Глет	PbO	Тетр.	610	2,00	Оранжево-красный
Платнерит	PbO <sub>2</sub>	–	515	2,40	Темно-коричневый
Куприт	Cu <sub>2</sub> O	Куб.	580	2,13	Темно-красный
Тенорит	CuO	Мон.	800	1,70	Черный
Арсенолит	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Куб.	–	~5	Бесцветный
Бисмит	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	415	2,97	Желтый

В отличие от азота, примесь бора, имеющего на 1 электрон меньше по сравнению с углеродом, создает внутри запрещенной зоны алмаза пустой (акцепторный) энергетический уровень, отстоящий от поверхности Ферми на 0.4 эВ (рис. 2.19, б). Как донорный, так и акцепторный уровни расширены и имеют сложную структуру, что проявляется в появлении у В-содержащих алмазов синей окраски<sup>1</sup>.



◀ **Рис. 2.19.** Энергетическая диаграмма кристаллов алмаза, содержащих в виде примеси атомы N (а). Внутри запрещенной зоны изображен донорный уровень, создаваемый N-атомами. Энергетическая диаграмма кристаллов алмаза, содержащих в виде примеси атомы В (б). Внутри запрещенной зоны изображен акцепторный уровень, создаваемый В-атомами (по Nassau, 1978)

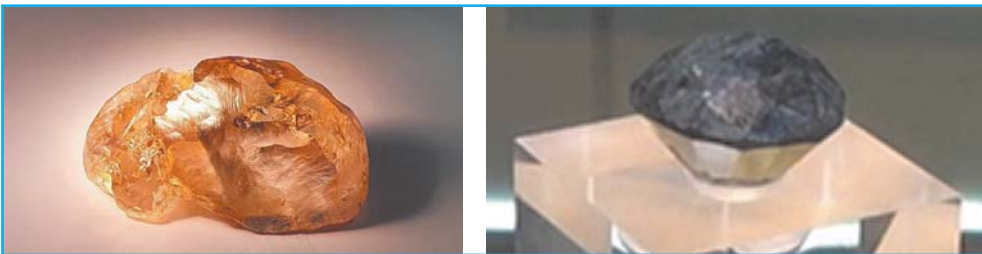
<sup>1</sup> В таких кристаллах (например, алмаз «Норе» глубокого сапфирово-синего цвета с размерами 25,60×21,78×12,00 мм; привезен из Индии и в 1668 г. продан королю Людовику XIV) количество атомов В может быть в миллион раз меньше количества атомов С.

С заменой атомов С на N связан главный изоморфизм, присущий алмазу. В результате появляются одиночные азотные центры, замещающие атомы углерода (С-центры). Возможны пары таких центров (А-центры) и более сложные агрегаты (В1- и В2-центры). Большинство синтетических алмазов, полученных с использованием традиционных металл-углеродных систем, содержат примесь азота преимущественно в форме С-центров. Подавляющее большинство природных алмазов (98–99%), напротив, содержат примесь азота в агрегированной форме.

Согласно отжиговой модели образования сложных азотных центров в алмазе, исходной формой вхождения примесного азота в его структуру являются одинарные С-центры. Из них за счет термической диффузии в процессе мантийного отжига природных кристаллов формируются различные агрегатные формы дефектов, содержащие два (А-центры), три (N3-центры), четыре атома N (В1-центры), но также возможны В2-центры с большим числом атомов N. На первом этапе образуются А-центры, из которых на втором этапе формируются более сложные дефекты, основными из которых являются В1-центры. Результаты этих исследований позволяют воссоздать генетическую историю кристаллов алмаза, а высокие концентрации центров, связанных с азотом, являются индикаторами неметаллических алмазообразующих сред.

В августе 2020 г. появилось сообщение о находке в Якутии самого крупного в истории России желтого алмаза весом 236 карат (~47 г). Возраст гигантского драгоценного камня, по предварительной оценке, составляет от 120 до 230 млн лет. Его размер 47×24×22 мм (рис. 2.20). Такой алмаз представляет большой интерес для гранильщиков любой страны. В Якутии на месторождении «Эбелях» и ранее находили алмазы. Летом 2017 г. специалисты «Алмазы Анабара» в течение месяца добыли там сразу три алмаза ярко-желтого, розового и пурпурно-розового цвета. В конце 2020 г. желтый бриллиант массой 20,69 карата, получивший название «Жарптица» (Firebird), был продан бренду Graff Diamonds.

Практически одновременно с этой находкой на международной выставке в Китае был представлен черный бриллиант массой 88 карат. Бриллиант под названием «Карлов Нуар» огранили из камня весом 421 карат, найденного на алмазных рудниках в Сибири. Сокровище принадлежало знатной русской семье Карловых-Сапожниковых и во время революции было вывезено в Париж, где его продали. В 1978 г. французский ювелир Даниэль Пайассер основал ювелирный дом и назвал его Korloff в честь камня, хозяином которого он стал. Сейчас Korloff Noir является талисманом компании и застрахован на сумму 37 млн долларов.



▲ Рис. 2.20. Крупные кристаллы алмаза желтого и черного цвета

## Окраска минералов и теория кристаллического поля

Атомы, подобные N или В в алмазе, ответственные за появление окраски у содержащих их кристаллов, называются хромофорами. Наиболее эффективными хромофорами оказались атомы переходных элементов с порядковыми номерами между 22 и 29, содержащие внутренние незаполненные 3d-уровни (табл. 2.4). Среди переходных элементов наиболее распространенным в минералах хромофором является Fe, содержание которого в земной коре составляет 5 мас.%. Причины появления окраски в кристаллах с переходными, а также редкоземельными элементами (TR-атомы характеризуются незаполненными 4f-уровнями) объясняются в рамках теории кристаллического поля.

Таблица 2.4

**Электронная структура внешних энергетических уровней  
в атомах переходных элементов**

Элемент	Уровни		Элемент	Уровни	
	3d	4f		3d	4f
Ti	2	2	Fe	6	2
V	3	1	Co	7	2
Cr	5	2	Ni	8	2
Mn	5	2	Cu	10	1

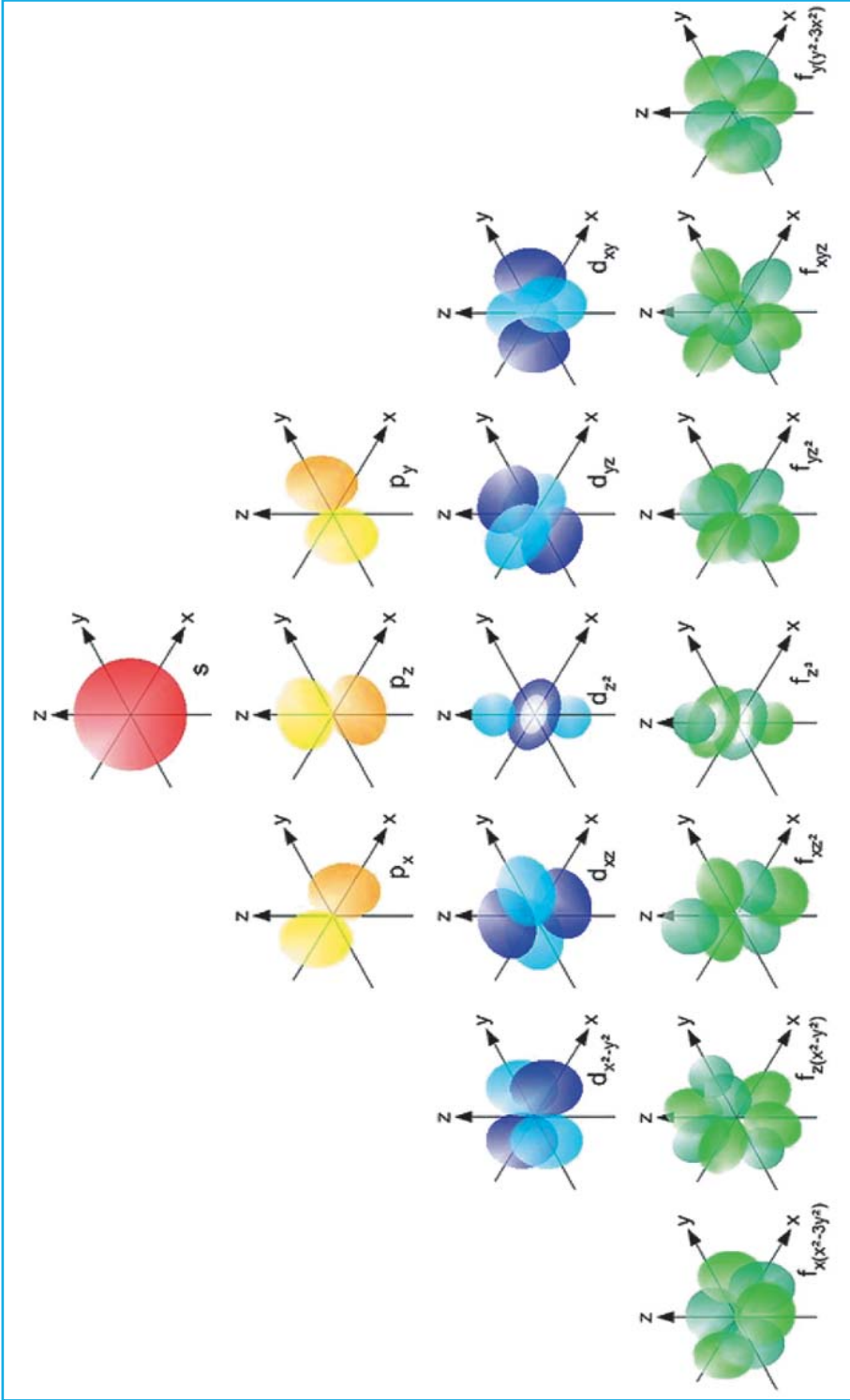
Эта теория, как и теория молекулярных орбиталей, о которой говорится в последующем изложении, предполагает рассмотрение энергии электронов с использованием представлений об их орбиталях. Форма и расположение в пространстве *s*-, *p*-, *d*- и *f*-орбиталей показаны на рис. 2.21.

Положение и энергия электрона описываются волновой функцией,  $\Psi$ , в которой главными переменными служат его полярные координаты  $r$ ,  $\theta$  и  $\varphi$  (рис. 2.22). Квадрат этой функции характеризует вероятность присутствия электрона в данной точке и в данное время.  $\Psi(r, \theta, \varphi)$  – произведение трех функций, которые связаны с полярными координатами. Четвертая переменная – спиновая, от полярных координат не зависит.

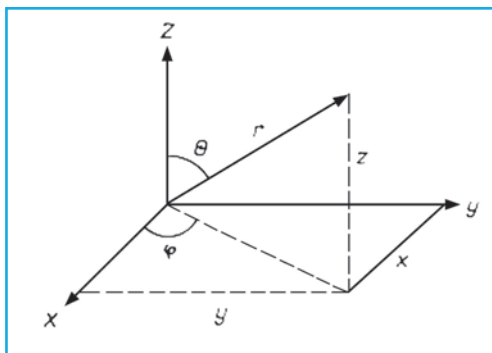
На рис. 2.23 дано графическое изображение электронных 3d-орбиталей у атомов переходных элементов. Соответствующие значения волновых функций  $\psi$  могут быть со знаком + или –, но электронная плотность всегда положительна, поскольку определяется квадратом  $\psi$ .

Буквы *t* и *e* означают 3- и 2-кратно вырожденные энергетические состояния данных орбиталей, а их подстрочные индексы 2 и g указывают, что знак соответствующей волновой функции не меняется при повороте вокруг оси 2 и при отраже-





▲ Рис. 2.21. Конфигурации атомных орбиталей



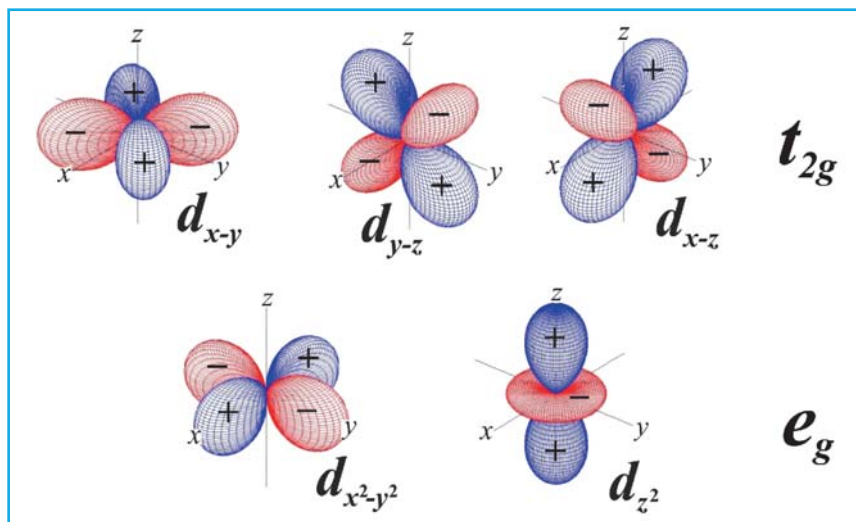
▲ Рис. 2.22. Определение положения электрона в пространстве с помощью трех переменных  $r$ ,  $\theta$  и  $\varphi$

ски содержащих их кристаллов. Электроны внутренних незаполненных оболочек переходных элементов могут «распределяться» по пяти  $3d$ -орбиталям, имеющим разную ориентацию в пространстве (рис. 2.23).

В изолированном атоме энергии электронов на любой  $d$ -орбитали будут одинаковы. Орбитали, соответствующие одинаковым значениям энергии расположенных на них электронов, называются вырожденными. Если атом переходного металла поместить внутрь сферы с равномерным распределением отрицательных зарядов, то вырожденное состояние  $d$ -орбиталей сохранится, хотя в результате возникших

нии в центре инверсии. Обозначение орбиталей связано с их ориентацией по отношению к координатным осям. При этом орбиталь  $d_{z^2}$  представляет собой линейную комбинацию орбиталей  $d_{z^2-x^2}$  и  $d_{z^2-y^2}$  (рис. 2.23).

В хромофорах, представленных атомами переходных и редкоземельных элементов, наличие внутренних незаполненных энергетических уровней позволяет электронам оставаться «неспаренными»<sup>1</sup>. Наоборот, ионы  $3d$ - или  $4f$ -элементов, не имеющие неспаренных электронов ( $V^{5+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Ce^{5+}$  или  $Cu^+$ ), не могут быть причиной окра-



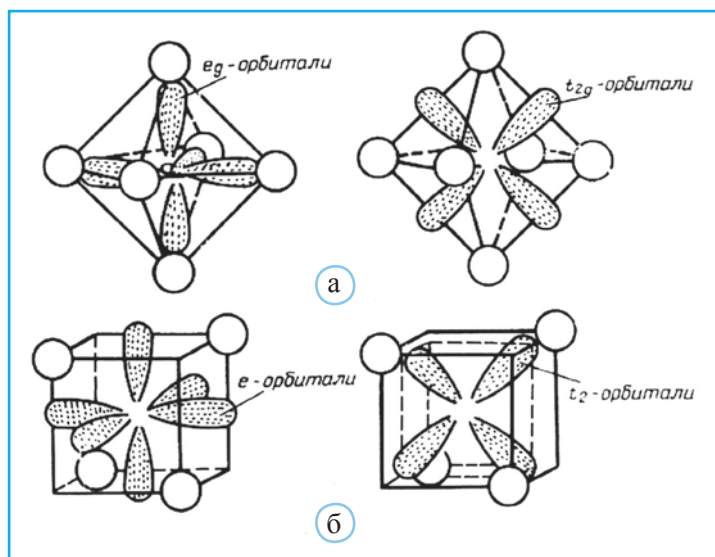
▲ Рис. 2.23.  $d$ -орбитали со знаками волновых функций

<sup>1</sup> Причины подобного распределения электронов подробнее рассматриваются в разделе, посвященном магнитным свойствам.

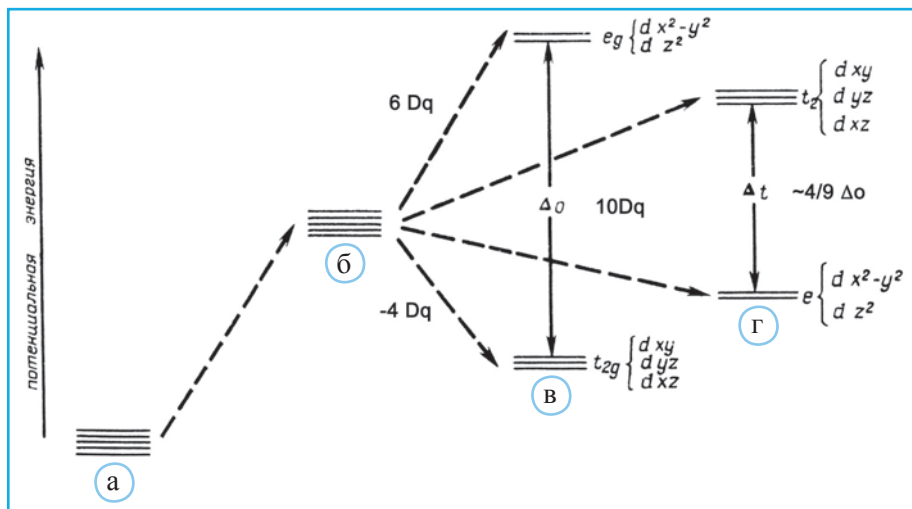
сил отталкивания между отрицательными внешними зарядами и электронами их энергия несколько увеличится. Однако в кристаллическом поле равенство энергии электронов  $d$ -орбиталей нарушается. Кристаллическое поле – это электрическое поле, создаваемое отрицательно заряженными анионами, окружающими центральный катион. Рассмотрим, что произойдет с энергией  $d$ -орбиталей, когда координационный полиэдр катиона несходного элемента представляет собой правильный октаэдр с вершинами, образованными окружающими его анионами (рис. 2.24, а) (приведенные выше обозначения орбиталей определяются их ориентацией относительно осей координационных полиэдров). Соответственно орбитали  $d(x^2-y^2)$  и  $d(z^2)$  называются координатными, а орбитали  $d(xy)$ ,  $d(xz)$  и  $d(yz)$ , расположенные между осями полиэдров, называются межкоординатными.

В случае октаэдра между анионами-лигандами и электронами орбиталей  $d(x^2-y^2)$  и  $d(z^2)$  возникнут наибольшие силы отталкивания, что сделает состояние электронов на этих орбиталях менее устойчивым и характеризующимся повышенной энергией. Электроны на орбиталях  $d(xy)$ ,  $d(xz)$  и  $d(yz)$ , расположенных между анионами, наоборот, окажутся более удаленными от отрицательно заряженных лигандов, в результате чего соответствующая им энергия будет иметь меньшие значения.

Таким образом, вырожденные уровни  $d$ -орбиталей, существовавшие в изолированном атоме (рис. 2.25, а) или в сферическом поле отрицательных зарядов (рис. 2.25, б), в данном случае распадутся на два набора – с большими энергиями ( $e_g$ ) и меньшими ( $t_{2g}$ ), разница между которыми называется силой кристаллического поля и обозначается символом  $\Delta_0$  (рис. 2.25, в). Индекс «о» указывает на октаэдрическую координацию центрального катиона. Символы  $e_g$  и  $t_{2g}$  используемые для



▲ **Рис. 2.24.** Ориентация отдельных  $d$ -орбиталей иона переходного металла, расположенного внутри анионного октаэдра (а) и внутри анионного тетраэдра (б). Для упрощения чертежа при изображении  $e_g$  и  $e$ -орбиталей ( $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$ ) не показан кольцевой сегмент  $d_{z^2}$ -орбитали (см. рис. 2.24), а в качестве единственного примера  $t_{2g}$  и  $t_2$ -орбиталей изображена орбиталь  $d_{yz}$



▲ **Рис. 2.25.** Схематическое изображение энергетических уровней пяти  $d$ -орбиталей иона переходного металла в свободном состоянии (а), а также помещенного в сферическое (б), октаэдрическое (в) и тетраэдрическое (г) окружение отрицательных зарядов (по Д. Блоссу);  $Dq$  – аббревиатура слов differential quanta – квантовая разница

характеристики «расщепляющихся»  $d$ -орбиталей, приняты в теории групп, обычно привлекаемой для описания особенностей симметрии атомных орбиталей. Буквы  $e$  и  $t$  означают, что соответственно две или три орбиты оказываются вырожденными; цифры и буквы в подстрочных индексах передают изменение знака волновых функций (см. раздел «Магнитные свойства»), определяющих вероятность пространственного распределения электронов, при вращении орбиталей вокруг центра атома или при их отражении в центре инверсии.

Если координационный полиэдр вокруг атома переходного металла имеет форму тетраэдра (рис. 2.24, б), то наибольшие силы отталкивания возникнут между анионами и электронами  $d(xy)$ ,  $d(xz)$ ,  $d(yz)$ -орбиталей, а наименьшие – с электронами координатных орбиталей  $d(x^2-y^2)$  и  $d(z^2)$  (рис. 2.25, г). В этом случае координатные орбитали  $d(x^2-y^2)$  и  $d(z^2)$  направлены в центр ребер тетраэдра и взаимодействуют с двумя анионами. Наоборот, межкоординатные орбитали направлены в центры граней тетраэдра и взаимодействуют с тремя лигандами, что приведет к возрастанию их энергии.

Соответствующий набор уровней с максимальной энергией получает обозначение  $t_2$ , а с минимальной –  $e$  (подстрочные буквенные индексы в этом случае опускаются из-за отсутствия центра инверсии). Сила кристаллического поля, возникающая у атома переходного металла внутри тетраэдра с вершинами-анионами, обозначается  $\Delta_t$ . Характерно, что  $e_g$ -орбитали у катиона переходного металла в октаэдре оказываются более приближенными к анионам по сравнению с  $t_2$ -орбиталями у того же катиона в тетраэдре и соответственно их энергия будет выше. Следствием этого будет неравенство  $\Delta_o > \Delta_t$  (рис. 2.25) и разная окраска, вызываемая одними и теми же катионами в зависимости от их координации.

Распределение электронов между  $3d$ -орбиталями у катионов переходных металлов получило название эффекта Яна–Теллера и проявляется в неравенстве расстояний центральный катион–лиганд (рис. 2.26).

В качестве примера рассмотрим катион  $\text{Cu}^{2+}$  с девятью  $3d$ -электронами. Шесть из них расположатся на трех  $t_{2g}$  орбиталях с меньшей энергией. Три других электрона разместятся на орбиталях  $e_g$ . Если  $2e$  окажутся на орбиталях  $x^2-y^2$ , а 1 – на орбитали  $z^2$ , то октаэдр будет сплюснут, но если 1е займет место на орбитали  $x^2-y^2$ , а  $2e$  – на орбитали  $z^2$ , то возникнет растянутый октаэдр. Например, в структуре гобелита  $\text{CoCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  четыре расстояния  $\text{Cu}-\text{O} = 1.99 \text{ \AA}$ , а два –  $2.33 \text{ \AA}$ .

Координационные полиэдры вокруг расположенных в их центрах катионов редко бывают правильными. При этом некоторые анионы-лиганды могут находиться на укороченных расстояниях от «центральных» катионов, что вызывает «расщепление» энергетических уровней орбиталей, принадлежащих одному набору.

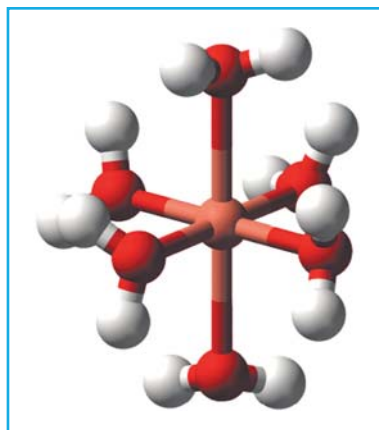
В этом случае неодинаковые расстояния катион–анион приведут к тому, что все пять  $d$ -орбиталей будут иметь разные энергии, и при соответствующих электронных переходах будут поглощаться лучи с различными длинами волн. Если такие кристаллы исследовать в поляризованном свете, то в результате неодинакового поглощения они окажутся по-разному окрашенными в различных направлениях, т.е. будет иметь место явление, называемое плеохроизмом.

Величина  $\Delta$  также зависит от вида анионов, образующих координационный полиэдр вокруг конкретного катиона. Анионы с большим зарядом и меньшим радиусом участвуют в более сильном отталкивающем взаимодействии с внешними электронами атомов переходных элементов, что приводит к увеличению  $\Delta$ . Наоборот, ослабление электрического поля, создаваемого анионами с меньшим зарядом вокруг центрального катиона, уменьшает расщепление  $d$ -орбиталей и приводит к более низким значениям  $\Delta$ .

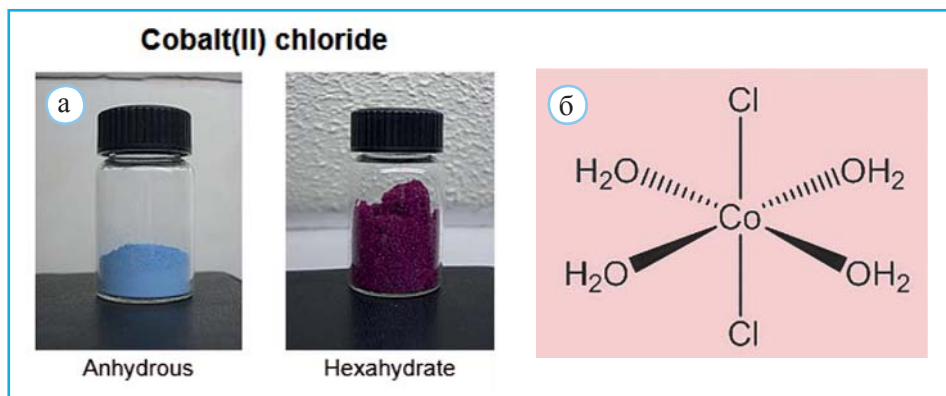
Весьма показательны в этом отношении соли кобальта (рис. 2.27). В структурах обеих приведенных на рис. 2.27 солей атомы  $\text{Co}$  находятся в октаэдрах, но  $\text{Cl}^-$  – менее сильный анион по сравнению с  $\text{H}_2\text{O}$ , поэтому в  $\text{CoCl}_2$  расщепление  $d$ -орбиталей  $\text{Co}$  меньше и только синие лучи проходят без поглощения (рис. 2.27, а). Когда в  $\text{Co}$ -полиэдр входит вода ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (рис. 2.27, б), расщепление  $d$ -орбиталей возрастает и это сопровождается поглощением лучей от желтых до синих, а пропускаются только фиолетовые и красные лучи.

Благодаря этому  $\text{CoCl}_2$  применяют в метеорологии для изготовления индикаторной бумаги, с помощью которой определяют атмосферную влажность.

Энергетический интервал  $\Delta$  определяет способность атома переходного металла к поглощению тех световых волн, энергия которых соответствует величинам  $\Delta$  или  $10 Dq$ , если катион металла расположен в октаэдре. В этом случае в спектре



▲ Рис. 2.26. Катион  $[\text{Cu}(\text{OH})_6]^{2+}$



▲ **Рис. 2.27.** Со-хлориды – безводный и шестиводный (а); Со-октаэдр в шестиводном  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (б)

световых лучей вырезаются волны, которые переводят электроны с уровня  $t_{2g}$  на  $e_g$ . Оставшиеся лучи проходят без поглощения и определяют окраску.

Электронное состояние атома в кристаллическом поле характеризуется термом, передаваемым символом  $^{2s+1}L_J$ , в котором  $L = \Sigma l$  – суммарный орбитальный момент;  $2s+1$  – спиновая мультиплетность; полный момент  $J$  меняется от  $L - S$  до  $L + S$  (Бахтин, Горобец, 1992). Например, внешние электроны у катиона  $\text{Fe}^{2+}$  имеют конфигурацию  $3d^6$ . Шесть  $d$ -электронов характеризуются следующими величинами побочного квантового числа:  $l = -2, -1, 0, 1$  (по  $1e$ ) и  $2$  (для  $2e$ ). Таким образом,  $\Sigma l = 2$ , а в символе терма появится заглавная буква  $D$ . Сумма спиновых моментов четырех не спаренных  $d$ -электронов = 2, поэтому  $2S + 1 = 5$ , а полный момент  $J = L + S = 2 + 2 = 4$ . В результате символ терма катиона  $\text{Fe}^{2+}$  запишется как  $^5D_4$ .

Катион  $\text{Ti}^{3+}$  с электронной конфигурацией  $3d^1$  характеризуется термом  $^2D$ . Один  $d$ -электрон «расположится» на одной из трех орбиталей  $T_{2g}$  ( $-4Dq$ ). При электронном переходе  $T_{2g}(^2D) \rightarrow E_g(^2D)$  должен поглотиться световой квант с энергией  $10Dq$ . Однако нужно отметить (Кошуг, Кротова, 2017), что  $\text{Ti}^{3+}$  не влияет на окраску большинства земных минералов. Полосы переноса заряда в ионных парах с участием  $\text{Ti}^{3+}$  определяют окраску внеземных минералов – гиббонита  $\text{CaAl}_2\text{O}_9$  и пироксена grossmanita  $\text{CaTiAlSiO}_6$  (рис. 2.28), установленных в одном из самых древних метеоритов Альенде, а также редких голубых образцов земного  $\text{TiO}_2$  – анатаза и рутила (Кошуг, Кротова, 2017).

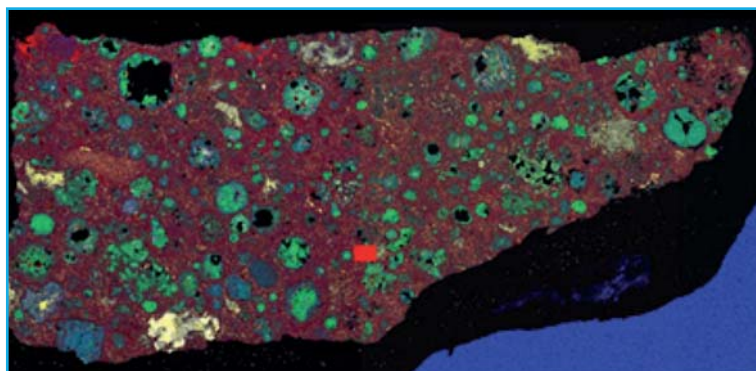
Терм катиона  $\text{V}^{3+}$  с двумя  $3d$ -электронами –  $^3F$ . Возможно, 3 способа размещения двух  $d$ -электронов на  $t_{2g}$ -орбиталях: 1)  $t_{2g}^2 e_g^0$  2)  $t_{2g}^1 e_g^1$  3)  $e_g^2$ . Величины их энергии:

1)  $2 \cdot (-4 Dq) = -8 Dq$ . Однако из-за взаимного отталкивания энергия этих электронов изменится до  $6 Dq$ .

2) Один электрон на орбитали  $t_{2g}$ , а второй – на  $e_g$ . Суммарная энергия =  $-4 Dq + 6 Dq = 2 Dq$ .

3) В этом случае оба электрона размещаются единственным способом на двух  $e_g$ -орбиталях. Тогда запись терма и суммарная энергия двух электронов запишутся как:  $A_{2g}(2 \cdot 6Dq) = 12 Dq$ .





▲ Рис. 2.28. Зерна гроссманиита (оливково-зеленый цвет) в образце метеорита Альенде

Изменение энергии в результате поглощения световых квантов при переходе из состояния  $1 \rightarrow$  в состояние 2 равно  $8 Dq$ , а из состояния  $1 \rightarrow$  в состояние 3 равно  $18 Dq$ .

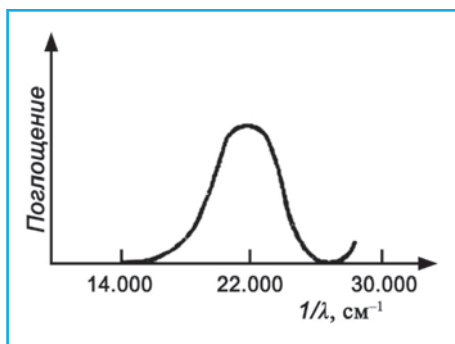
Таблица 2.5

**Значения параметра  $Dq$  для октаэдрических комплексов  $Me(H_2O)_6$**

Элемент	$Dq, \text{см}^{-1}$	Элемент	$Dq, \text{см}^{-1}$
$3d^1 Ti^{3+}$	2030	$3d^5 Fe^{3+}$	1370
$3d^2 V^{3+}$	1770	$3d^6 Fe^{2+}$	1040
$3d^3 V^{2+}$	1260	$3d^6 Co^{3+}$	1860
$3d^3 Cr^{3+}$	1740	$3d^7 Co^{2+}$	930
$3d^4 Cr^{2+}$	1390	$3d^8 Ni^{2+}$	850
$3d^4 Mn^{3+}$	2100	$3d^9 Cu^{2+}$	1260
$3d^5 Mn^{2+}$	730		

В табл. 2.5 приведены значения  $Dq$  для октаэдрических комплексов  $Me(H_2O)_6$ . Значение  $10 Dq$  для катиона  $Fe^{3+} \sim 14\,000 \text{ см}^{-1}$ . Длина красной световой волны  $\lambda = 700 \text{ нм} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ , а ее частота  $\nu = 1/\lambda = 10^5/7 = \sim 1.4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1} \sim 10 Dq$ . Таким образом, если в оптическом спектре проявляется поглощение такой волны, то можно допустить, что это связано с электронным переходом у катиона  $Fe^{3+}$ .

Характерным примером окраски веществ, связанной с влиянием на поглощение световых волн в результате расщепления по величинам энергии  $d$ -орбиталей, может служить участие в их составе одного из наиболее простых ионов металлов  $Ti^{3+}$ , сохраняющего 1  $d$ -электрон. В октаэдрическом окружении отрицательно заряженных лигандов (подобная ситуация возможна, если ион  $Ti^{3+}$  находится в воде, где он окажется внутри октаэдрической группы из шести молекул  $H_2O$  с атомами кислорода, обращенными к центральному катиону) этот электрон расположится



▲ **Рис. 2.29.** Спектр поглощения одиночного  $d$ -электрона иона  $Ti^{3+}$  в воде (Файф, 1967)

на одной из  $t_{2g}$ -орбиталей, обладающих меньшей энергией. Разница в энергии  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -орбиталей  $\Delta_0$  соответствует энергии световых лучей с частотой  $22\,000\text{ см}^{-1}$ , поглощение которых (рис. 2.29) вызывает переход  $d$ -электрона на уровень  $e_g$ . В результате подобного поглощения водный раствор, содержащий  $Ti^{3+}$ , окрашивается в темно-красный цвет.

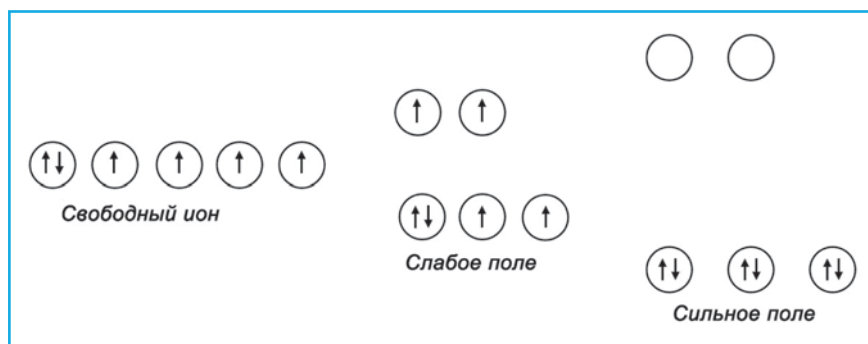
Приведенный на рис. 2.29 спектр поглощения  $Ti^{3+}$  в воде характеризуется одним довольно широким максимумом, означающим, что одновременно поглощаются лучи с различными длинами волн. Это – результат тепловых колебаний анионов,

которые приводят к изменению силы кристаллического поля. Таким образом, в кристаллах с атомами переходных металлов каждый электронный переход может сопровождаться поглощением световых лучей с довольно широким интервалом длин волн. При этом максимум кривой поглощения соответствует тому поглощению, которое отвечает средним межатомным расстояниям катион–анион. Если бы можно было измерить спектр при очень низких температурах, когда тепловые колебания атомов значительно уменьшаются, полосы спектра поглощения оказались бы намного уже.

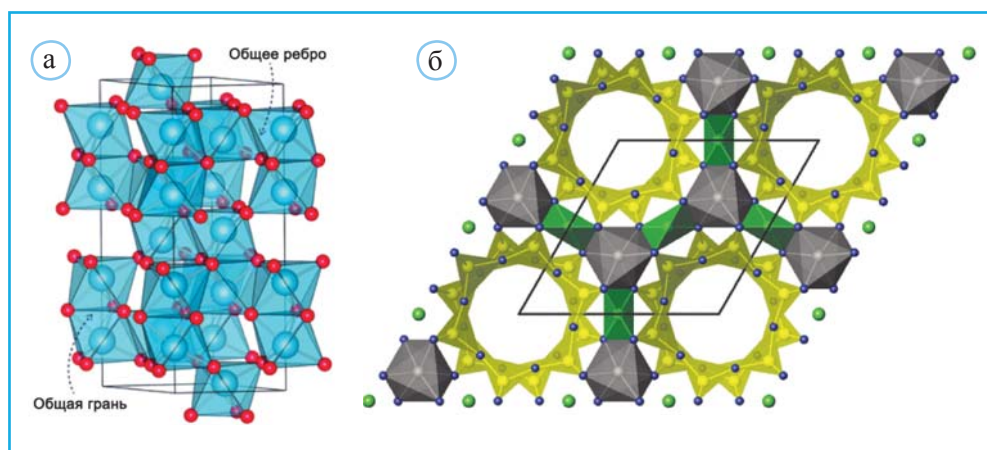
Особенности заполнения электронами  $d$ -орбиталей у катионов переходных металлов оказывают сильное влияние на характер поглощения световых волн. В качестве примера рассмотрим взаимодействие со световыми лучами катионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , располагающихся внутри октаэдра с анионами  $O^{2-}$  в вершинах. Оба катиона имеют 5  $d$ -электронов, которые будут стремиться заполнить расщепляющиеся  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -орбитали таким образом, чтобы сохранить параллельную ориентацию спинов<sup>1</sup>. Переход электронов на орбитали  $e_g$ , называемый переходом при спиновом запрете, энергетически не выгоден, поскольку электроны «сопротивляются» перемене ориентировки спинов, в связи с чем полосы поглощения видимых волн рассматриваемыми катионами имеют ничтожную интенсивность. По этой причине соли  $Mn^{2+}$  весьма слабо окрашены, а соли окисного железа (например,  $Fe(NO_3)_3$ ) почти бесцветны. Если же чистое соединение окисного железа интенсивно окрашено, то это должно быть связано либо с делокализацией электронов, либо с процессом фотохимического восстановления  $Fe^{3+}$  в  $Fe^{2+}$ .

В рассмотренных выше примерах  $d$ -электроны стремились сохранить параллельную ориентацию спинов, т.е. остаться «неспаренными». Если же расщепление  $d$ -уровней становится очень большим, то у катионов переходных металлов может возникнуть состояние, показанное на рис. 2.30 на примере катиона  $Fe^{2+}$ , помещенного внутри анионного октаэдра. Подобное состояние оказывается возможным,

<sup>1</sup> Аналогичная ориентация спинов, характерная также для катионов с нерасщепленными орбиталями, оказывается более устойчивой, что подчеркивается правилом Хунда (см. подробнее раздел «Магнитные свойства»).



▲ Рис. 2.30. Возможные варианты распределения внешних электронов катиона  $Fe^{2+}$  на  $d$ -орбиталях



▲ Рис. 2.31. Структурные типы корунда (а) и берилла (б)

поскольку различие в энергиях  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -уровней настолько велико, что взаимное отталкивание электронов, помещенных на одну орбиталь, компенсируется понижением энергии нижнего подуровня.

Сила кристаллического поля и связанное с ним поглощение световых лучей зависят от особенностей химических связей между катионом переходного металла и окружающими его анионами. Примером в данном случае может служить пара минералов – рубин и изумруд<sup>1</sup> (рис. 2.31), для которых характерно изоморфное замещение  $Al^{3+}$  на  $Cr^{3+}$ . В отличие от структуры рубина, представляющей собой плотнейшую упаковку анионов  $O^{2-}$  с заполнением  $2/3$  октаэдрических пустот катионами  $Al^{3+}$  в более «открытой» структуре изумруда, присутствие сильных катионов Be и Si понижает электронную плотность (эффективный заряд) расположенных

<sup>1</sup> Изумруд – зеленая разновидность берилла.

в вершинах октаэдра вокруг  $Al^{3+}$  лигандов  $O^{2-}$  и приводит к образованию более ковалентных связей  $Al-O$ . Указанные факторы в изумруде вызывают уменьшение силы кристаллического поля у катионов  $Cr^{3+}$  при замещении ими  $Al^{3+}$  по сравнению с рубином, что проявляется в резком отличии окраски обоих минералов: у изумруда она сине-зеленая, а у рубина – красно-фиолетовая.

Аналогичное уменьшение силы кристаллического поля, вызываемое понижением степени ионности связей  $Cr-O$  по сравнению с  $Al-O$ , наблюдается в рубине при увеличении содержания в нем  $Cr$ . В подобных кристаллах также наблюдается постепенная смена красной окраски зеленой.

Минерал александрит ( $Al_2BeO_4$  с небольшим содержанием  $Cr^{3+}$ ) характеризуется спектром поглощения, сочетающим особенности как рубина, так и изумруда. Преобладание той или иной окраски зависит от распределения энергии между лучами, образующими световой пучок, падающий на кристалл. Поэтому, как отмечено выше, при дневном освещении александрит приобретает зеленую окраску, а при искусственном – красную.

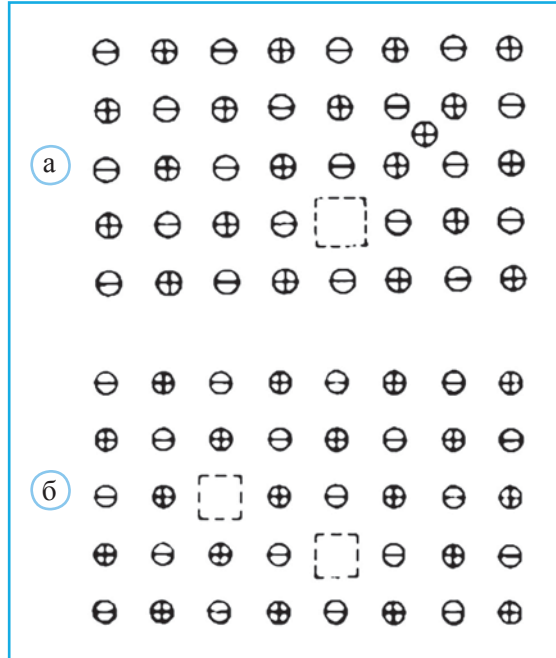
## Окраска минералов, связанная со структурными нарушениями

Интерпретация окраски в рамках теории кристаллического поля предполагает анализ переходов неспаренных электронов, принадлежащих катионам переходных металлов, из одного энергетического состояния в другое. К появлению подобных неспаренных электронов, часто обуславливающих характерную окраску, приводят обычно содержащиеся в кристалле дефекты структуры (Марфунин, Бершов, 1970).

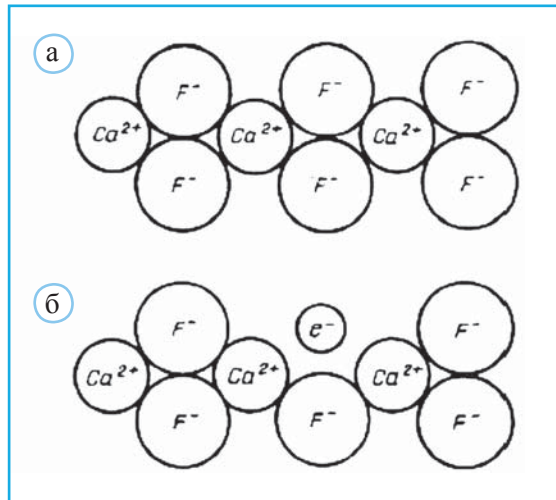
Наиболее распространенные «атомные» дефекты, находящиеся в термодинамическом равновесии с кристаллической структурой, можно отнести к двум видам. Один из них, описанный Я.И. Френкелем в 1926 г., рассматривается как комбинация из междоузельного иона и вакансии, содержащихся в единой структуре (рис. 2.32, а). Подобные представления о «решетчатом» беспорядке были расширены в 1930 г. Б. Шоттки и С. Вагнером, которые пришли к заключению, что в кристалле могут также существовать лишь одни вакансии или одни занятые междоузлия (рис. 2.32, б).

Дефекты различных типов вызывают локальное нарушение зарядового баланса в структуре и поэтому являются положениями, представляющими собой как бы ловушки для электронов или «дырок». Если электрон захвачен анионной вакансией, то такой участок в структуре называется электронным центром окраски. Под захватом дырки, сопровождающимся увеличением положительного заряда и приводящим к образованию дырочного центра окраски, понимается отдача ионом или ионной группировкой одного электрона обычно из ранее существовавшей электронной пары, в результате чего в данном участке остается «неспаренный» электрон.

► **Рис. 2.32.** Дефект по Я.И. Френкелю (а), когда атом покидает свое место в структуре и перемещается в межузельное положение. Дефект по Б. Шоттки (б), предполагающий наличие вакантного положения в структуре



► **Рис. 2.33.** Схематическое изображение флюорита (а). Та же структура содержит F-центр, в котором анион  $F^-$  замещен неспаренным электроном (б) (по К. Нассау)



Электронно-дырочные центры как причина окраски минералов начали изучать еще в конце 1950-х годов. Однако пока точный механизм их образования изучен на примере сравнительно небольшого числа минералов, к числу которых относится флюорит. Схематическое изображение структуры флюорита показано на рис. 2.33, а. Вакансии анионов  $F^-$  могут возникнуть в структуре  $CaF_2$  либо в процессе роста кристаллов, либо под действием различного вида облучений высокой энергии (рентгеновского,  $\gamma$ - и т.п.). Поглощение одного кванта излучения анионом  $F^-$  сопровож-

дается не только его смещением из своей обычной позиции, но и отрывом от него электрона, который займет его положение в структуре (Пшибрам, 1959). Появление подобных дефектов можно вызвать, выращивая флюорит при избытке Са, а также окружая растущий кристалл постоянным электрическим полем.

Электронная вакансия, представляющая собой избыток положительного заряда, является ловушкой для электронов, один из которых должен расположиться в этом месте для сохранения электрической нейтральности кристалла (рис. 2.33, б). Электронный центр окраски, создаваемый при заполнении анионной вакансии «неспаренным» электроном, принято называть F-центром. Подобно неспаренным электронам катионов переходных металлов, электрон F-центра может изменить свое энергетическое состояние под действием световых лучей, вызывая появление в кристалле характерной окраски (в частности, фиолетовой у флюорита).

Окраска флюорита весьма разнообразна. Чаще всего она связана с дефектами структуры, возникающими при гетеровалентном изоморфизме и активации центров окраски радиоактивным излучением. При нагревании такая окраска часто исчезает. При этом наряду с F-центрами в структуре  $\text{CaF}_2$  образуются центры, состоящие из двух, трех или четырех анионных вакансий (рис. 2.34) с соответствующим количеством электронов (соответственно M-, R- и N-центры).

По-разному окрашенные кристаллы флюорита, который часто образует зональные кристаллы и полихромные агрегаты, приведены на рис. 2.35.

Электронные центры рассматриваются как причина окраски амазонита  $(\text{K}, \text{Na}) \text{AlSi}_3\text{O}_8$  – зеленой разновидности микроклина. При замене катионов  $\text{K}^+$  на  $\text{Pb}^{2+}$  в его структуре возникнут дефекты с некоторым избытком по отношению к  $\text{K}^+$  положительного заряда. При облучении катионы  $\text{Pb}^{2+}$  будут стремиться захватить электрон с образованием электронного центра  $\text{Pb}^+$ . Появление в результате этого неспаренного электрона приводит к поглощению квантов видимого света, к изменению его оптического спектра и возникновению характерной для этого минерала зеленой окраски.

Цвет флюорита	Центр окраски
Фиолетовый	M-центры (сдвоенные анионные вакансии, захватившие электрон)
Синий	F- и M-центры (в равном количестве)
Зеленый разных оттенков	Доминирование F-центров над M-центрами
Желтый	F-центры (одиночные анионные вакансии, захватившие электрон) в комбинации с органическими комплексами
Розовый	Кислородные $\text{O}^{2-}$ центры в позиции F в комбинации с примесями REE

▲ Рис. 2.34. Влияние центров окраски на цвет кристаллов флюорита





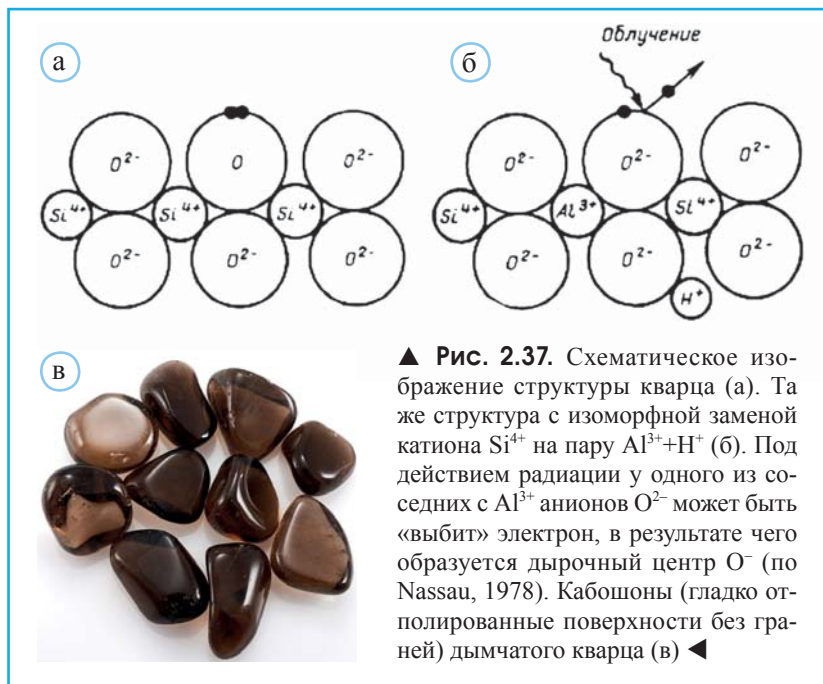
▲ Рис. 2.35. Окрашенные кристаллы флюорита

Амазонит назван в честь южно-американской реки Амазонки. Именно оттуда Жан-Батист Роме-де-Лилль привез в 1783 г. голубовато-зеленые камни (рис. 2.36), дав открытому минералу название «Амазонский камень», которое позже сократилось до амазонита. Однако в бассейне Амазонки нет залежей амазонита! Роме-де-Лилль нашел всего лишь залежи нефрита, а вот название для удивительно красивых голубовато-зеленых камней, хорошо известных еще в древней Эфиопии и Египте, осталось.

С присутствием «дырочных» центров связано возникновение окраски у дымчатого кварца (рис. 2.37, а). Образование этих центров в данном минерале вызывается замещением части катионов  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$  с одновременным вхождением в структуру катионов щелочных земель ( $Na^+$ ) или протонов  $H^+$ . Само по себе замещение  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$ , характерное для многих образцов кварца, еще не является причиной появления окраски, поскольку при этом не образуются «неспаренные» электроны. Однако подобный кристалл кварца может подвергнуться либо облучению рентгеновскими или  $\gamma$ -лучами, либо радиоактивному воздействию со стороны других минералов на протяжении длительной геологической истории. В этом случае один из двух «спаренных» электронов анионов  $O^{2-}$ , которые расположены по соседству с  $Al^{3+}$ , создающим некоторый дефицит положительного заряда, может быть «выбит», оставив у владевшего им аниона неспаренный электрон (рис. 2.37, б).



▲ Рис. 2.36. Кристаллы амазонита



▲ **Рис. 2.37.** Схематическое изображение структуры кварца (а). Та же структура с изоморфной заменой катиона  $Si^{4+}$  на пару  $Al^{3+}+H^+$  (б). Под действием радиации у одного из соседних с  $Al^{3+}$  анионов  $O^{2-}$  может быть «выбит» электрон, в результате чего образуется дырочный центр  $O^-$  (по Nassau, 1978). Кабошоны (гладко отполированные поверхности без граней) дымчатого кварца (в) ◀

Таким образом, «дырочные» центры  $O^-$  содержат один «неспаренный» электрон, переход в возбужденное состояние которого может вызываться поглощением определенных световых лучей, что является причиной появления дымчатой окраски кварца (рис. 2.37, в).

География распространения этого камня с устаревшим названием раухтопаз (раух – по-немецки дым) очень обширна: добывают его в Уругвае и на Мадагаскаре, в Замбии и Австрийских Альпах, в США и Канаде, на Урале и в Южной Корее.

Помимо флюорита и кварца окраска, обусловленная электронно-дырочными центрами, изучена для апатита, сфалерита, кальцита, каркасных алюмосиликатов и некоторых других минералов. Заканчивая этот раздел, следует отметить, что окраска, обусловленная электронно-дырочными центрами, часто бывает непрочной (Григорьев, Абакумова, 1975).



▲ **Рис. 2.38.** Кристаллы аметиста

В качестве примера можно привести исчезновение фиолетовой окраски аметиста (рис. 2.38), появления которой связано с замещением в структуре кварца  $Si^{4+}$  на  $Fe^{3+}$  и образованием дырочных центров  $O^-$ , сходных с содержащимися в структуре дымчатого кварца. Под воздействием солнечного света или при нагревании «отскачившие» электроны могут вернуться на свое «законное» место, восстановив ранее существовавшую электронную пару. Таким образом, у амети-

► **Рис. 2.39.** Окрашенные кристаллы кварца (слева направо: горный хрусталь, морион, аметист и розовый кварц)



ста может быть потеряна способность к избирательному поглощению света и тем самым произойдет обесцвечивание его кристаллов. Этот процесс развивается очень медленно, годами и десятилетиями, причем заметно обесцвечиваются лишь кристаллы из некоторых месторождений. Именно по этой причине в ряде крупных коллекций минералов – в Горном музее Ленинграда, Национальном музее Праги, Музее Естественной Истории Парижа можно видеть образцы с этикеткой «аметист», а на самом деле это уже бесцветный горный хрусталь (Григорьев, Абакумова, 1975).

Аметистовые жеоды имеют вулканическое происхождение, нередко им более 130 млн лет. Кристаллы аметиста выросли внутри замкнутой полости, которая образовалась вследствие того, что пузырьки газа в лаве, поднимаясь на поверхность, оставляли после себя пустоты. Эти пустоты в базальтовом слое и заполнили аметистовые жеоды, только нарощие на халцедоновую или опаловую подложку.

Черная окраска мориона связана с тем, что, помимо имеющихся Al-центров, как и в дымчатом кварце, в нем присутствуют еще два дырочных и два электронных центра, связанных с различными кислородными и кремниевыми вакансиями. В большинстве случаев при нагревании выше 500 °С аметист с примесью Fe превращается в желтый цитрин, но камни из месторождения Монтесума в Бразилии зеленеют, становясь прازیолитами (празиолит – кварц, обладающий прозрачным луково-зеленым цветом). Кварц розового цвета содержит примеси Ti, Mn и Fe (рис. 2.39).

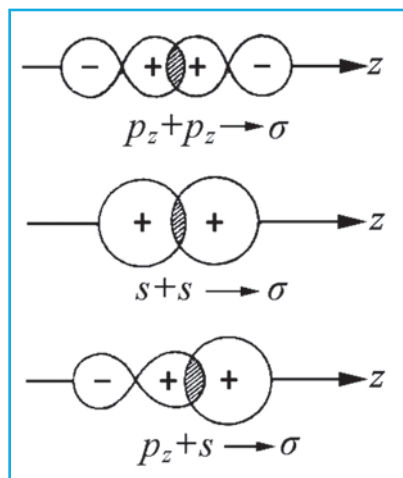
Такие драгоценные камни, как аквамарин, топаз, цветной алмаз и др., окраска которых связана с электронно-дырочными центрами, нередко оказываются обесцвеченными. Поэтому в настоящее время ряд исследований направлены на открытие различных способов регенерации угасающей окраски камней.

## Теория молекулярных орбиталей и окраска минералов

Интерпретация спектров поглощения в рамках теории кристаллического поля существенно усложняется, когда ионы-хромофоры занимают различные независи-

мые положения в структуре. В этом случае между соседними ионами-хромофорами может возникнуть взаимодействие, результатом которого являются электронные переходы от одних хромофоров к другим. При этом вовлекаемые в подобные переходы электроны рассматриваются как расположенные одновременно на различных орбиталях соседних ионов. Интерпретация электронных переходов указанного типа, провоцируемых поглощением определенных световых лучей, осуществляется в рамках теории молекулярных орбиталей.

Теория молекулярных орбиталей основывается на представлении о том, что пространственное распределение электрона, принадлежащего выделяемой в струк-



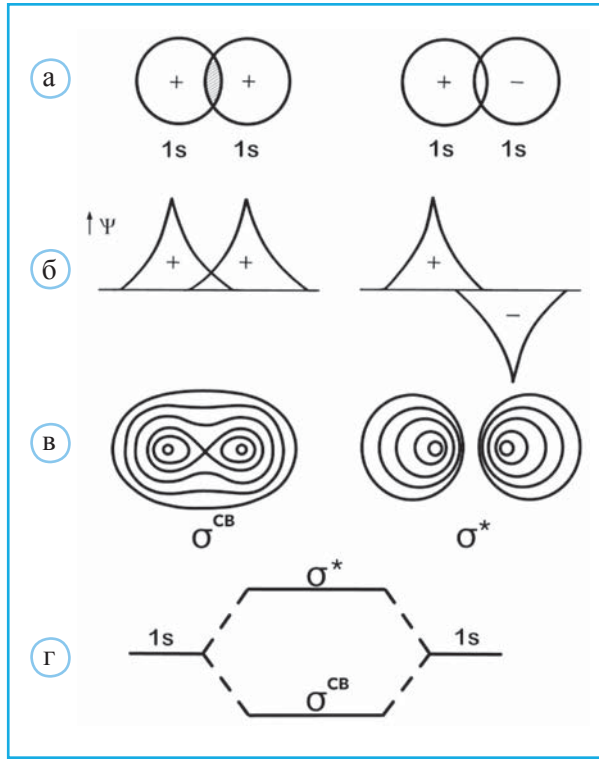
▲ **Рис. 2.40.** Схема образования связующих молекулярных орбиталей  $\sigma^{cb}$  при перекрытии атомных  $s$ - и  $p$ -орбиталей с одинаковым знаком вероятностей присутствия электронов

туре атомной группировке («молекуле»), характеризуется так называемой молекулярной орбиталью, заключающей область с высокой электронной плотностью. На практике каждую молекулярную орбиталь представляют как линейную комбинацию (сочетание) атомных орбиталей (приближение ЛКАО). Принято различать связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали. Образование связывающих молекулярных орбиталей определяется максимальным перекрытием участков атомных орбиталей с положительным знаком вероятности (квадрата волновой функции) присутствия в них электронов (рис. 2.40). Наоборот, образование разрыхляющих орбиталей вызывается перекрытием участков атомных орбиталей с противоположным знаком квадратов волновых функций. Как отмечено выше, знак + или – внутри определенного участка атомной орбитали характеризует значение вероятности нахождения электрона в данной области. На энергетической диаграмме энергия электрона,

принадлежащего связывающей орбитали ( $\sigma^{cb}$  или  $\pi^{cb}$ ), будет меньше по сравнению с энергией электрона разрыхляющей орбитали ( $\sigma^*$  или  $\pi^*$ ) (рис. 2.41).

В нормальном состоянии связывающие орбитали обычно полностью заполнены, а антисвязывающие (разрыхляющие) – пустые (или частично заняты  $d$ -электронами) (Кошуг, Кротова, 2017). При этом значение энергии электрона на связывающей орбитали может оказаться приблизительно равным энергии определенных уровней одного из атомов, участвующих в группировке, а значение энергии электрона разрыхляющей орбитали может быть ближе к энергетическим уровням другого атома. В подобных атомных группировках разница в величинах энергии связывающих и разрыхляющих орбиталей может соответствовать энергии лучей видимого спектра, поглощение которых вызывает переход электрона со связывающей орбитали на разрыхляющую. Происходящее таким образом изменение энергетического состояния электрона рассматривается как зарядовый перенос от одного атома к другому внутри атомной группировки.

► **Рис. 2.41.** Схема образования связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей при перекрытии  $1s$  атомных орбиталей соседних атомов: а – перекрытие граничных областей; б – перекрытие волновых функций; в – распределение функций электронной плотности; г – энергетическая диаграмма при образовании молекулярной орбитали



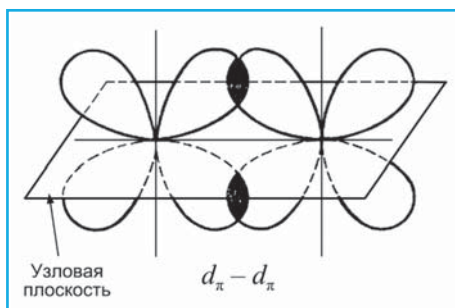
Оказалось, что особенности соответствующих этим переходам спектров поглощения во многом определяются тем, имеет ли место перенос заряда между ионами металлов или неметаллов. Отдельные случаи подобных переходов рассмотрены ниже.

### Электронные переходы между катионами металла

Изменение энергии электрона при поглощении световых квантов нередко наблюдается в кристаллах, содержащих одинаковые или разные ионы переходных металлов переменной валентности. Например, наиболее часто полосы в спектрах поглощения кристаллов, содержащих разнозарядные ионы железа, проявляются в области частот  $13\,000\text{--}18\,000\text{ см}^{-1}$ . Это – частоты световых лучей. Экспериментально и теоретически было показано, что полосы такого поглощения в  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ -содержащих минералах возникают в том случае, когда ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  занимают соседние структурные полиэдры, имеющие не менее двух общих лигандов, т.е. связанные по ребрам. В этом случае возможно перекрытие их  $3d$ -орбиталей и образование соответствующих молекулярных орбиталей (рис. 2.42).

Возникающие при этом полосы поглощения световых волн в оптических спектрах, как правило, обладают высокой интенсивностью и четко выраженными поляризационными свойствами. Ниже в качестве примеров приведены окраски сапфира, Fe-содержащих ильваита и вивианита.





▲ **Рис. 2.42.** Перекрытие атомных  $3d$ -орбиталей у соседних атомов переходных элементов, расположенных в узловой плоскости

с меньшей энергией) вызывается поглощением световых лучей с определенным интервалом длин волн. На самом деле под «переносом электрона» понимается прежде всего изменение его энергии при переходе с одного уровня на другой, но параллельно электрон в возбужденном состоянии больше времени проводит у другого катиона (титана), т.е. он пространственно перемещается от железа к титану.

Подобное избирательное поглощение приводит к появлению у сапфира характерной темно-синей окраски.

В Европе синий корунд (сапфир) считался символом честности, добродетели и скромности. В странах Востока сапфир называли «талисманом мудрых». В наши дни драгоценный минерал связывают с уверенностью, успехом и победой. По мнению астрологов, сапфиры благотворно влияют на состояние здоровья. Огромный драгоценный сапфир весом почти 310 кг, который считается одним из крупнейших в мире, в декабре 2021 г. был выставлен на аукцион. Этот сапфир «Царица Азии» был найден в шахте в южном городе Ратнапура на Шри-Ланке, известном как «город драгоценных камней».

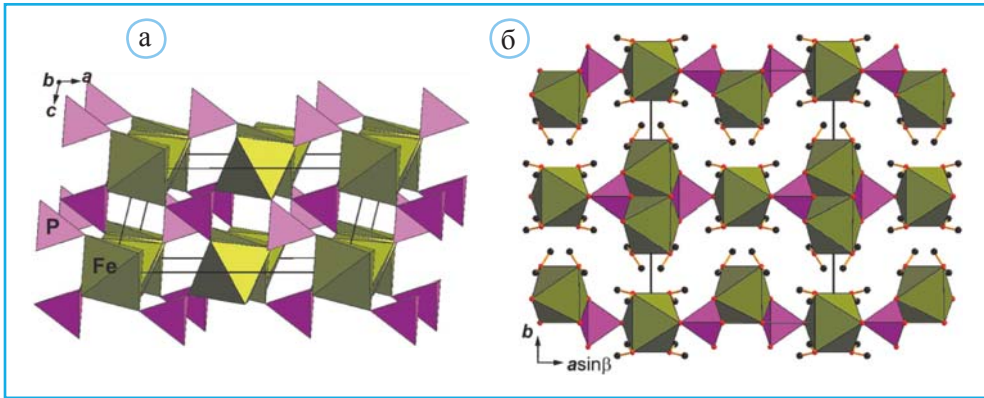
Образование в структуре сапфира катионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  может также привести к зарядовому переносу между ними, т.е. к возможности существования комбинации  $Fe^{2+} + Fe^{3+}$  и  $Fe^{3+} + Fe^{2+}$ . В сапфире при таком переносе электрона поглощаются

Причиной возникновения голубой окраски сапфира (разновидности корунда  $Al_2O_3$ ) (рис. 2.43) является вхождение в его структуру Fe и Ti. В связи со способностью атомов Fe и Ti находиться в двух валентных состояниях в структуре возможно существование двух катионных пар  $Fe^{2+}$  и  $Ti^{4+}$ , а также  $Fe^{3+}$  и  $Ti^{3+}$ . Комбинация трехвалентных катионов обладает более высокой энергией (соответствует энергетическому уровню разрыхляющей орбитали). Таким образом, перенос одного электрона от  $Fe^{2+}$  к  $Ti^{4+}$  (пара  $Fe^{2+}$  и  $Ti^{4+}$  соответствует энергетическому уровню связывающей орбитали



◀ **Рис. 2.43.** Голубые кристаллы сапфира





▲ **Рис. 2.44.** Структура вивианита в проекциях вдоль  $[010]$  (а) и вдоль  $[001]$  (б) с одиночным и связанными по ребру двойными Fe-октаэдрами, внутри которых между электронами центральных катионов возможен «перенос заряда»

невидимые инфракрасные лучи. В отличие от этого в вивианите  $\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  тот же перенос электронов сопровождается поглощением световых лучей, определяющим темно-синий цвет этого минерала (Пушаровский, 1972). Характерно, что свежие образцы вивианита, содержащие лишь  $\text{Fe}^{2+}$ , оказываются почти бесцветными, а интенсивность синей окраски возрастает по мере окисления части  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ , что открывает возможность для электронных переходов между этими катионами (рис. 2.44). Аналогичные переносы зарядов между Fe, Mn, Ti и т.п. в различных валентных состояниях являются также причиной окраски в кордиерите, магнетите, ильмените, манганите, шерле и других минералах.

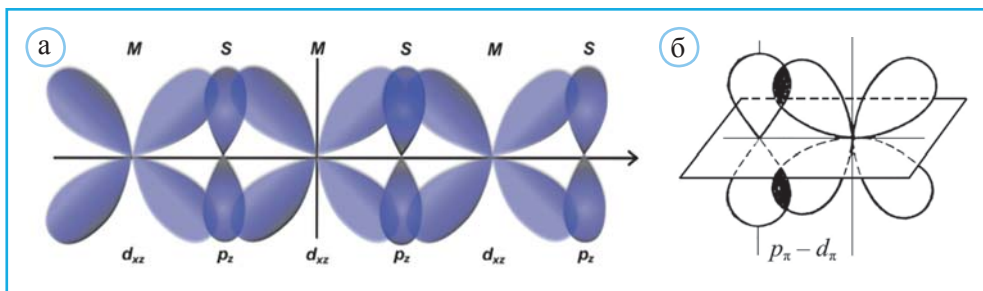
### Электронные переходы между катионами металла и анионами

В соединениях типа минерала крокоита  $\text{PbCrO}_4$  не содержатся неспаренные электроны, поскольку в результате образования химических связей все ионы приобретают заполненные электронные оболочки ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  и  $\text{O}^{2-}$  в крокоите). В подобных соединениях можно выделить комплексные ионы ( $[\text{CrO}_4]^{2-}$  в крокоите), в которых между ионами образуются ковалентные связи с участием электронов  $3d$ -орбиталей ( $\text{Cr}^{6+}$ ) и  $2p$ -орбиталей ( $\text{O}^{2-}$ ).

Участвующие в этих связях электроны рассматриваются как принадлежащие целиком данным структурным единицам и в этом смысле находящиеся на «молекулярных» орбиталях. В зависимости от знака перекрывае-



▲ **Рис. 2.45.** Кристаллы крокоита



▲ **Рис. 2.46.** Молекулярная  $d-p$ -орбиталь, образующаяся вдоль ряда ионов переходного металла (M) и серы (S) (а) при взаимодействии орбит  $d_{xz}$  и  $p_z$  (б)

рых областей  $3d$ - и  $2p$ -орбиталей возникают связывающие или разрыхляющие орбитали и соответственно возможность электронного перехода между ними.

Расчет энергетических состояний электронов, находящихся на молекулярных орбиталях, выявляет для крокоита возможность переноса заряда от O к Cr, осу-



▲ **Рис. 2.47.** Кристалл пирита

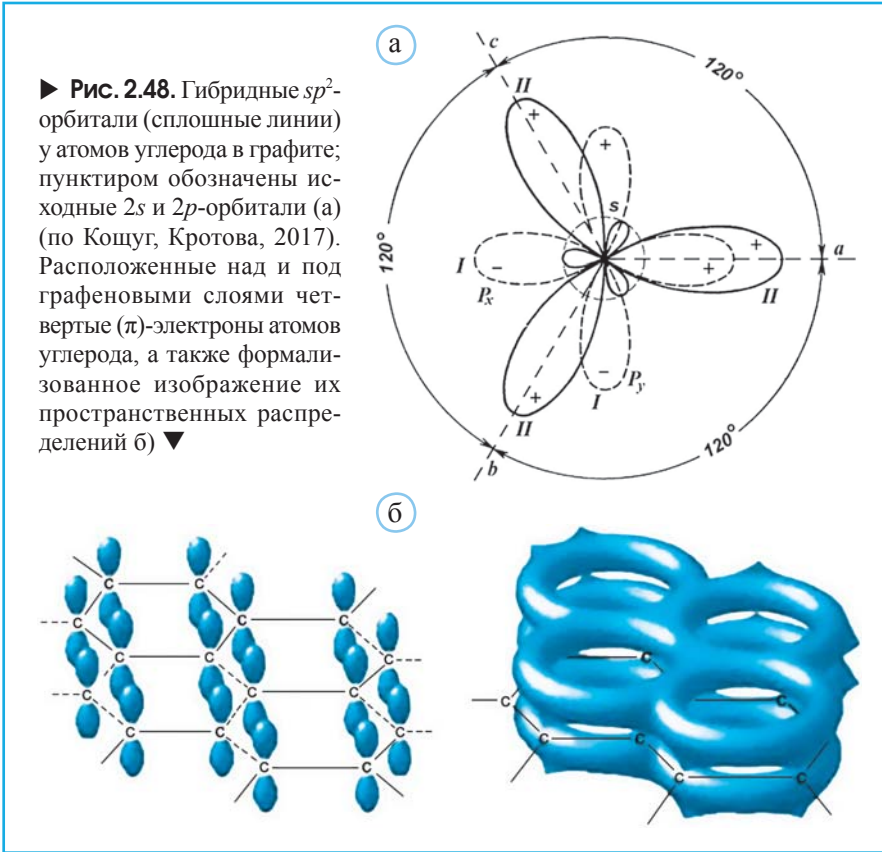
ществляемого при поглощении синих лучей видимого спектра, что определяет возникновение оранжевой окраски этого минерала (рис. 2.45). С аналогичными процессами переноса зарядов от  $O^{2-}$  к  $V^{5+}$  связано появление оранжевой окраски ванадинита  $Pb_5[VO_4]_3Cl$ .

Зарядовые переносы под действием поглощаемых световых лучей в этой группе минералов легче осуществляются для нелокализованных электронов, принадлежащих  $\pi$ -орбитам и, в частности, характерны для ряда сульфидов и их аналогов (селенидов и теллуридов) переходных металлов (рис. 2.46).

Делокализованные  $\pi$ -электроны в сульфидах поглощают весь спектр световых волн. Во времена «золотых лихорадок» из-за внешней схожести с золотом пирит, один из минералов этого класса (рис. 2.47), получил прозвище «золото дураков», «собачье золото», «кошачье золото».

### Электронные переходы между атомами неметаллов

К группе минералов, окраска которых обусловлена электронными переходами между неметаллами, относится графит. В его структуре содержатся слои из шестерных колец с атомами углерода в вершинах. Каждый атом углерода в этих слоях связан с тремя соседними в соответствии с  $sp^2$  гибридизацией (рис. 2.48, а), представляя в возникающие три  $\sigma$ -связи по одному электрону. Четвертый электрон фактически делокализован и участвует в образовании  $\pi$ -связей над и под графеновым  $sp^2$



слоем (рис. 2.48, б). Именно с такими делокализованными электронами связывают способность графита к поглощению практически всех лучей видимого спектра. Следствием этого является черная окраска графита, в отличие от которого алмаз, не имеющий  $\pi$ -электронов и лишенный способности к поглощению в видимой области, оказывается совершенно прозрачным. Помимо окраски делокализованные электроны определяют и электропроводность графита.

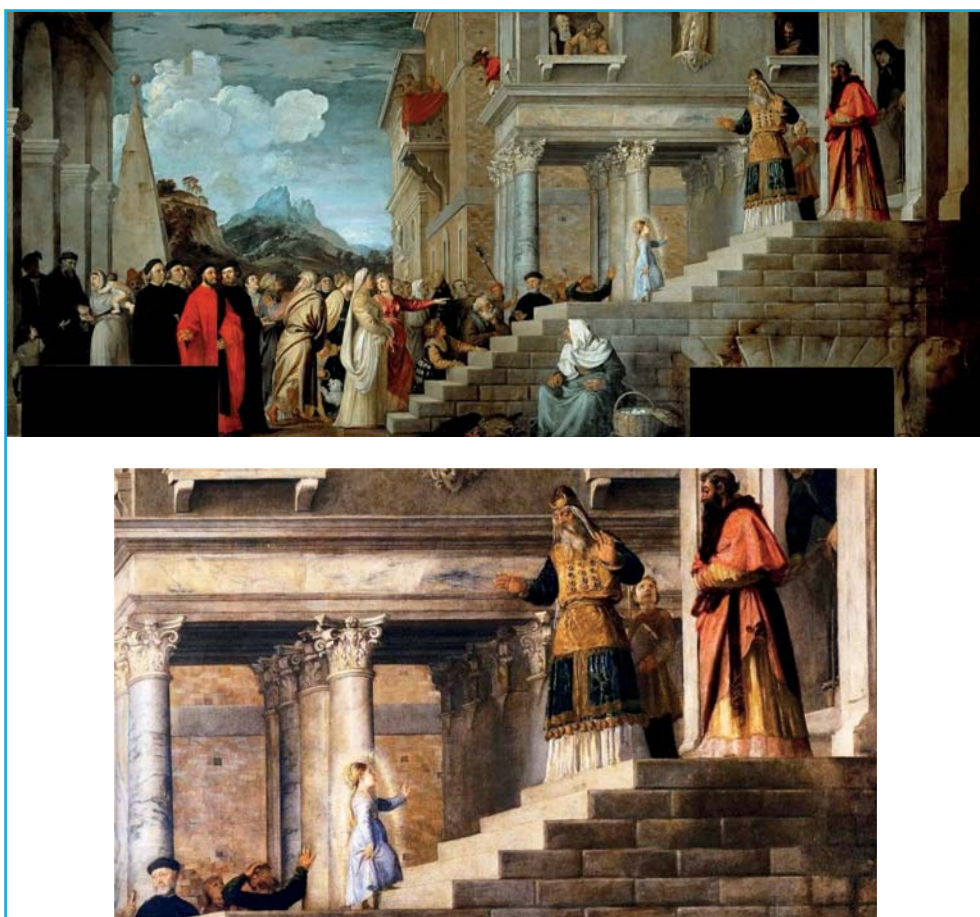
\* \* \*

Этот раздел о природе окраски минералов завершим рассказом о 12 библейских цветных камнях и связанной с ними легендой, о которой я узнал из письма директора магазина-музея камней Ю.А. Иванова.

На картине Тициана «Введение девы Марии во храм», написанной в 1539 г. и хранящейся в Галерее Академии изящных искусств в Венеции (рис. 2.49), на груди Первосвященника (священнослужителя) видно украшение с 12 очень крупными драгоценными камнями. Это украшение называлось *наперсником* (*нектораль*), а камни символизируют 12 израилевых колен – племен потомков двенадцати сыновей Иакова – героя Пятикнижия. Пятикнижие – пять первых книг канонической

Библии. Камни для наперсника (рис. 2.50) Первосвященника в Иерусалимском храме в свое время, по преданию, привезла в подарок царю Соломону царица Савская. Царь Соломон жил в X в. до н.э., т.е. наперснику должно быть 3 тыс. лет.

У наперсника по легенде непростая судьба. После взятия штурмом Иерусалима и разрушения Иерусалимского храма воинами римского императора Тита в 70 г. н.э. он не попал в руки римлян. Его спас человек по имени Левит, который тогда же был убит своим другом, помогавшим ему в сохранении этого артефакта. За это святотатство полагалось наказание, поэтому человек, укравший наперсник, вытащил только самые ценные камни, с которыми и бежал в Рим. Отсюда камни разошлись по сокровищницам Европы. Пектораль, уже без драгоценных камней, была найдена женщиной, которая бежала с ней в Египет, а затем наперсник попал в Венецию. Это объясняет тот факт, что Тициан в XVI в. знал, как выглядела древняя святыня. Перевод названий 12 библейских камней довольно сложен, и исследователи до сих пор не поставили точку в этом вопросе.



▲ Рис. 2.49. Картина Тициана «Введение деви Марии во храм» и ее фрагмент





▲ Рис. 2.50. Наперсник Первосвященника с названиями 12 библейских камней

Единственный из перечня 12 камней, который поддается отождествлению с известным, – это *яшфе* (яшма – порода, сложенная кварцем и халцедоном). Большинство исследователей склонны считать, что *сапфир* – это лазурит, *шво* – это агат, *ахлама* – это аметист и *таршиш* – аквамарин, *одем* – рубин и *шохам* – оникс (халцедоновая разновидность кварца). Оставшиеся 5 означают: *нитда* – желто-зеленый топаз или прозрачная зеленая разновидность оливина, хризолит; *баркет* – изумруд; *нофех* (иначе называемый *карбункул*) – рубин или густо-красный гранат (пироп или альмандин); *яхалом* – алмаз; *лешем* – яхонт (окрашенный корунд: красный – рубин, синий – сапфир), а также гиацинт (прозрачная ювелирная разновидность минерала циркона с сильным алмазным блеском) или опал.

Эта история служит еще одним подтверждением интереса к окраске минералов на протяжении веков. Постепенно проясняются многие аспекты и закономерности этого явления. Вместе с тем его природа по-прежнему остается в фокусе внимания многих исследователей, поскольку цвет придает минералам и драгоценным камням неповторимую красоту и таинственность.

# 3

## Глава

# ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ

От окраски нетрудно перейти к люминесценции – свойству, характеризующему способность тел светиться под влиянием разного рода энергетических воздействий. Это – одно из самых красивых связанных с кристаллами явлений. В минералах оба явления (окраска и люминесценция) сопровождаются поглощением проходящих сквозь кристалл лучей.

В зависимости от вида энергии, используемой для возбуждения, различают фотолюминесценцию (возбуждение световыми фотонами), рентгенолюминесценцию (возбуждение рентгеновскими лучами), катодолюминесценцию (возбуждение потоками электронов), электролюминесценцию (возбуждение электрическим полем) и т.д. Некоторые кристаллы проявляют способность светиться при нагревании. Это явление, называемое термолюминесценцией, наблюдается лишь в определенном температурном интервале с верхней границей  $\approx 475$  °С. При прокаливании выше

Ультрафиолет	Рентгеновское	Люминесценция (нм)
Кальцит, кианит, корунд, рубин, сподумен, шпинель	Кальцит, сподумен	620–750 (красный)
Гипс, доломит, кальцит	Кальцит, сподумен	585–620 (оранжевый)
Англезит, волластонит, гипс, каолинит, повеллит	Апатит, волластонит, повеллит, циркон	550–585 (желтый)
Англезит, барит, флюорит, янтарь	Альбит, апатит, флюорит, церуссит	510–550 (зеленый)
Алмаз, галит, молибдошеелит, опал, шеелит	Алмаз, молибдошеелит, шеелит	480–510 (голубой) 550–585 (желтый)
Алунит, датолит	Микроклин, нефелин	440–480 (синий)
Апатит, барит, флюорит	Датолит	380–410 (фиолетовый)

▲ **Рис. 3.1.** Характер люминесценции различных минералов под воздействием ультрафиолетовых и рентгеновских волн



этой температуры излучение кристаллами световых волн связано с тепловыми колебаниями входящих в их структуру атомов.

Таким образом, атомы в структуре кристалла переводятся в возбужденное состояние, при возвращении из которого в первоначальное состояние происходит отдача части захваченной ими энергии в виде электромагнитного излучения. Этот энергетический переход может осуществляться мгновенно или в течение более или менее продолжительного времени. В первом случае явление называется флуоресценцией, а во втором – фосфоресценцией.

Флуоресценция связана с присутствием в структуре небольших количеств «примесных» элементов – активаторов. Например, установлено, что если содержание ионов марганца составляет около 1%, то они становятся эффективными активаторами для силикатов, а медь и серебро в количестве 1:10 000 (0.01%) активируют сфалерит и другие сульфиды. Изучение свойств и законов строения люминесцирующих кристаллов крайне важно. Около 400 минералов обладают этим свойством (рис. 3.1).

## **Люминесценция для диагностики минералов (шеелит, флюорит, рубин, алмаз) и оценки их качества**

Определение природы люминесценции минералов – дело весьма сложное. Свечение может вызываться примесью, содержащейся в чрезвычайно малых количествах, да еще в определенной кристаллографической позиции, часто лишь в присутствии других примесей – соактиваторов. Например, очень важный активатор  $\text{Eu}^{2+}$ , вызывающий свечение флюорита, полевых шпатов, апатита и ряда других минералов, содержится в них обычно в количестве порядка  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  атомных процентов. До сих пор природа свечения некоторых важных минералов, таких как циркон или сподумен, до конца не ясна. Флуоресценция искусственных кристаллов – важный способ обнаружения и измерения ионизирующей радиации.

Характер люминесценции играет индикаторную роль при поиске месторождений полезных ископаемых. Например, фиолетовая люминесценция апатита с примесями  $\text{Eu}$  и  $\text{Ce}$  указывает на богатые изумрудом месторождения, тогда как желтая люминесценция этого минерала, как правило, с  $\text{Mn}$ , – на малоперспективные в отношении изумруда месторождения.

Ярко-голубая люминесценция алмаза помогает при анализе содержащих его шлихов – концентрата тяжелых минералов. Вероятность пропуска многократно снижается при использовании УФ-подсветки: даже если кристалл светится другим светом, он обязательно бросится в глаза (рис. 3.2) и будет проверен с помощью иммерсии и твердости. На этом основан способ выявления алмаза в массе дробленой руды на ленте транспортера на обогатительных фабриках. Кроме того, на качестве алмазов сказывается наличие газовых и минеральных включений. И те и другие могут быть легко выявлены благодаря фотолюминесценции.



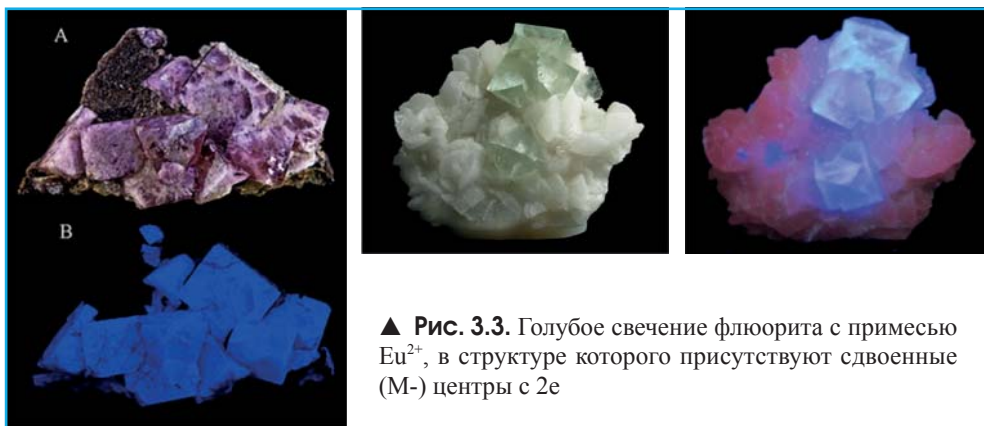
◀ **Рис. 3.2.** Необработанные алмазы имеют разные цвета флуоресценции при исследовании их под ультрафиолетовым светом

Алмазы могут иметь различные цвета люминесцентного свечения. Оно может быть оранжево-желтым, желтым, оранжевым, красным, белым и зеленым. Эти различия вызваны изменениями в атомной структуре, например числом содержащихся атомов азота. Тем не менее синий цвет свечения является самым распространенным.

Основной W-минерал шеелит  $\text{CaWO}_4$  в рентгеновском и ультрафиолетовом свете люминесцирует голубым цветом, а близкий к нему по структуре повеллит  $\text{CaMoO}_4$  светится желтым цветом. По синему свечению можно легко отделить рудный шеелит от кальцита, обладающего розовым свечением. С помощью радарной съемки по свечению кроме шеелитовых руд ищутся также месторождения урана, полиметаллов (с вторичными светящимися минералами) и другие полезные ископаемые.

Фотолюминесценция флюорита (рис. 3.3) под воздействием ультрафиолетовых лучей связана с присутствием REE: Y, Yb, а также углеводородов. Его термолюминесценция обусловлена присутствием дефектов, вызывающих локальные нарушения электронейтральности и способных улавливать свободные электроны и дырки, возникающие под воздействием внешнего ионизирующего излучения.

Среди многих разновидностей природного корунда яркой фотолюминесценцией обладает только рубин (рис. 3.4). Для люминесценции рубина обязательно присут-



▲ **Рис. 3.3.** Голубое свечение флюорита с примесью  $\text{Eu}^{2+}$ , в структуре которого присутствуют двойные (M-) центры с 2e

► **Рис. 3.4.** Люминесценция рубина: слева – окраска рубина при дневном свете; справа – свечение в УФ-свете в темноте



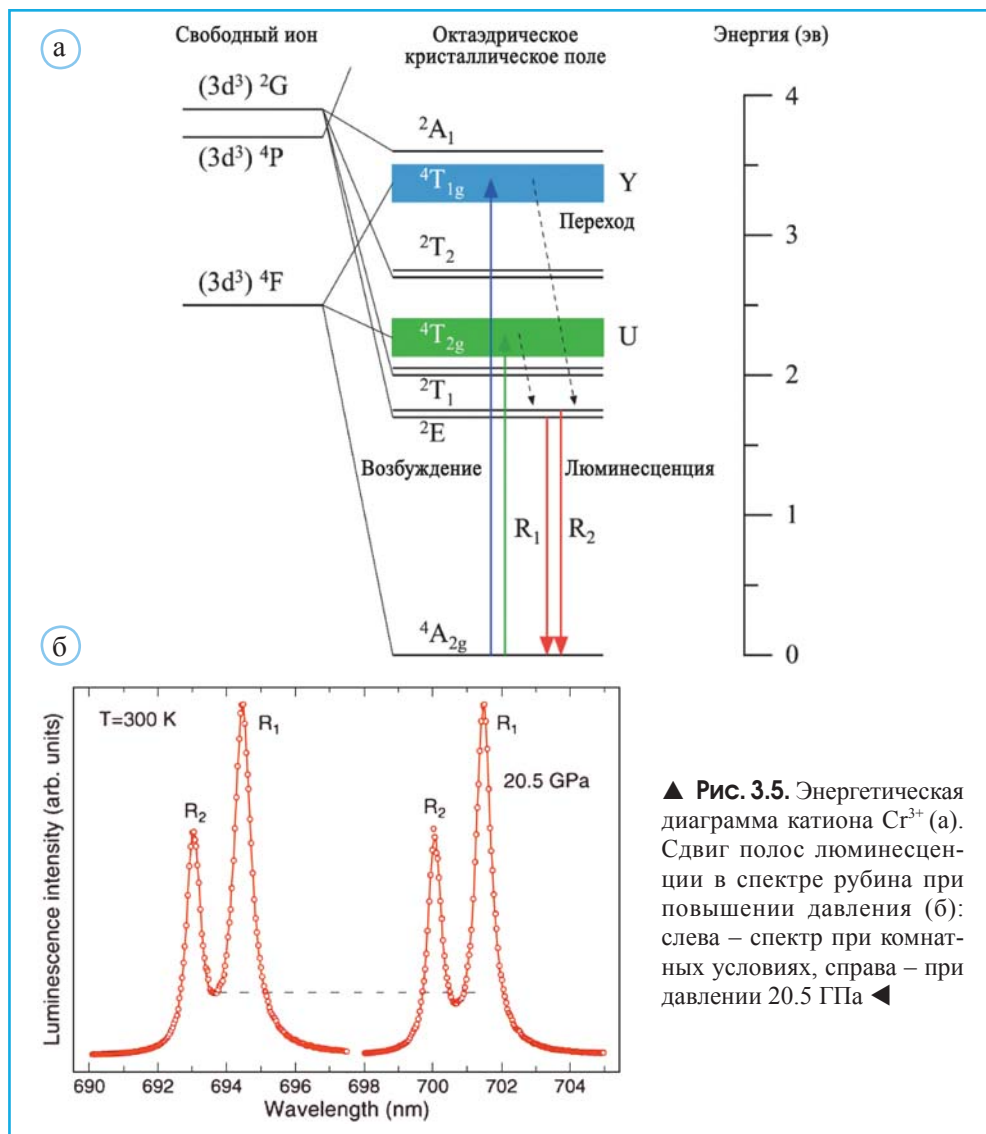
ствии атомов Cr. Люминесценция синтетического рубина имеет большое техническое значение, так как на ней основано действие рубиновых лазеров. Природный рубин своей красотой в немалой степени обязан флуоресценции, цвет которой практически совпадает с его окраской. Поэтому при дневном свете рубин выглядит особенно ярким благодаря свечению под действием солнечного ультрафиолета. Свечение рубина позволяет легко отличить его от стекла. Кроме того, это свойство можно использовать и для отличия природного рубина от синтетического, который светится гораздо ярче благодаря отсутствию в его составе гасящего люминесценцию железа.

В основном состоянии катион  $\text{Cr}^{3+}$  с электронной конфигурацией  $3d^3$  приобретает высокоспиновое однократно-вырожденное  ${}^4A_{2g}$  состояние. Его терм передается символом  ${}^4F$ , поскольку три электрона на  $3d$ -уровне дают следующие значения:  $\Sigma l = 3$ ,  $\Sigma s = 1.5$ . Энергетическая диаграмма  $\text{Cr}^{3+}$  представлена на рис. 3.5, а. Буквами Y и U отмечены зоны возбужденных состояний, на которые могут переходить электроны с уровня  ${}^4A_{2g}$ . Переход электронов с этих уровней на уровень  ${}^2E$  (двукратно вырожденный) не сопровождается свечением. Однако возвращение электронов с этого уровня в основное состояние  ${}^2E \rightarrow {}^4A_{2g}$  создает две волны видимого света, обозначенные символами  $R_1$  и  $R_2$ . При этом более вероятен переход с уровня  ${}^2E$  с меньшей энергией. Поэтому излучение с большей длиной волны обладает большей интенсивностью. Повышение давления приводит к излучению рубином волн с большими длинами (рис. 3.5, б). Благодаря этому свойству Cr-содержащий рубин используется для определения достигаемых давлений в рентгеновских камерах с алмазными наковальнями.

Люминесценция нередко находит применение для оценки качества драгоценных камней. Например, сапфир, подвергнутый термической обработке, проявляет светлосинюю или сине-зеленую SW-флуоресценцию (аббревиатура SW означает короткие длины излучаемых световых волн). Как правило, реакция на нагрев ограничивается определенными зонами в драгоценном камне (рис. 3.6).

Термообработка, а также облучение или сочетание обоих методов используются для изменения цвета или чистоты многих камней (их ювелиры называют «гретыми»). Довольно часто применяется диффузионное окрашивание – так «улучшают» слабоокрашенные сапфиры в растворах солей кобальта.

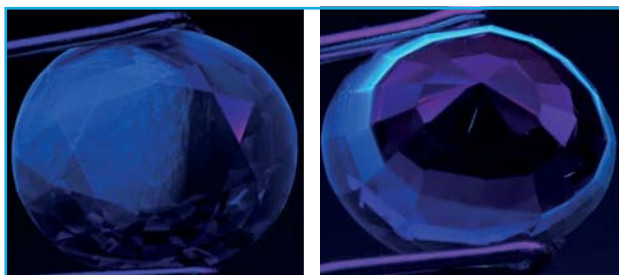
Ультрафиолетовая флуоресценция также может помочь определить, имеются ли заполненные трещины в кристаллах. Например, изумруды, как правило, улучшаются при заполнении их фиссур маслами или смолами, некоторые из которых



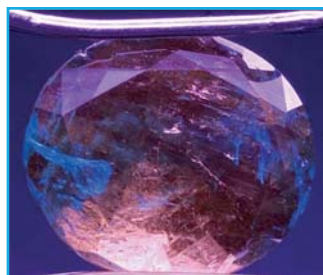
▲ **Рис. 3.5.** Энергетическая диаграмма катиона  $\text{Cr}^{3+}$  (а). Сдвиг полос люминесценции в спектре рубина при повышении давления (б): слева – спектр при комнатных условиях, справа – при давлении 20.5 ГПа ◀

флуоресцируют (рис. 3.7). Фиссуры – особые естественные бороздки и канавки; термин используется в стоматологии.

Люминесценция минералов, сильно зависящая от количественного и качественного состава примесных атомов, редко служит в качестве диагностического признака. Вместе с тем можно отметить, что под действием ультрафиолетового света голубое люминесцентное свечение характерно для анортоклаза  $(\text{Na,K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ , арагонита, целестина, церуссита, шеелита; зеленое – для гипса, опала, виллемита и ряда вторичных урановых минералов; желтое – для апатита, барита, пектолита, вернерита; оранжевое – для сфалерита, циркона, красное – для кальцита, галита, сподумена, шпинели.



▲ **Рис. 3.6.** Люминесценция сапфира. Справа: флуоресцентное кольцо, соответствующее бесцветным частям драгоценного камня. Эта сильная голубоватая SW-флуоресценция является чрезвычайно убедительным признаком того, что драгоценный камень был подвергнут высокотемпературной обработке, которая снижает его стоимость



▲ **Рис. 3.7.** Изумруд, подвергнутый воздействию длинноволнового УФ-излучения. Наполнитель в фиссурах четко определяется по голубоватой флуоресценции

## Структурные предпосылки для возникновения люминесценции

Идеальная кристаллическая структура обладает периодичностью и не создает условий для развития длительного люминесцентного свечения. Поглощение такой решеткой ультрафиолетового кванта с не очень большой энергией вызывает смещение электрона и образование на прежнем месте его расположения положительного заряда. Таким образом, в месте поглощения кванта образуется особое состояние вещества (экситон) из связанных электрона и положительной «дырки». Рекомбинация возбужденного электрона с одним из катионов приводит к излучению светового кванта, причем этот процесс протекает чрезвычайно быстро. Поэтому идеальной решетке присуще только кратковременное свечение. Например, появление атомов нейтрального  $Zn^0$ , поглотившего электрон, в структуре  $ZnS$  обуславливает возникновение синего свечения с длительностью порядка десятых долей секунды.

Для возникновения длительного свечения необходимо нарушение периодичности кристаллической структуры. Оно связано с дефектами в процессе роста, нагревания и охлаждения при кристаллизации, а также под действием рентгеновских и коротковолновых УФ-лучей. Образующиеся вакансии способствуют тому, что некоторые ионы в кристалле получают или отдают дополнительный заряд и превращаются в нейтральные атомы. В таких местах электроны могут останавливаться на более или менее продолжительное время, попадая в потенциальные ямы.

Чаще активатор, изменяющий электрическое поле решетки, является чужеродным металлом. В качестве активаторов обычно служат ионы тяжелых металлов ред-

коземельных элементов. Внутри структуры они внедряются путем прокаливания их солей с основным веществом кристалла, например с сульфидом цинка. Существует два типа металлов-активаторов:

1. Одни из них вводятся в решетку в ничтожных количествах,  $\sim 10^{-4}$  г на килограмм шихты. К активаторам этого типа принадлежат Cu и Ag в сульфидах.

2. Другие активаторы, наоборот, вводятся в кристалл в больших количествах и образуют с основным веществом смешанные (изоморфные) кристаллы. Такими активаторами являются Mn, Pb и Sn в силикатах.

При прокаливании, помимо активатора, к шихте нередко добавляется пламень в виде одной или нескольких легкоплавких солей. Пламень служит для улучшения условий кристаллизации и для изменения оптических свойств кристаллофосфора. В качестве пламней применяются NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaF<sub>2</sub> и др. В этом случае состав люминофора записывается следующим образом: на первом месте указывается основное вещество, на втором месте – активатор, а на третьем – пламень (например, CaS:Bi+CaF<sub>2</sub>). Кристаллы CaS со структурным типом NaCl – вспышечный люминофор, о котором речь пойдет ниже.

Среди наиболее важных люминофоров можно назвать синтетический виллемит Zr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, активированный Mn, ортосиликат Ba, активированный Pb, галофосфат Ca – апатит Ca<sub>5</sub>[PO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>(Cl,F) с добавками Sb и Mn, Sr[PO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, активированный Eu, Zn<sub>3</sub>[PO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, активированный Mn и др.

## Интерпретация люминесценции в рамках зонной теории

Рассматривая люминесценцию как универсальный метод преобразования электромагнитного излучения в видимый свет, можно отметить, что благодаря люминофорам открывается возможность визуального наблюдения электромагнитных волн с длинами, не входящими в видимый спектр. Однако до последнего времени при этом нужно было делать важную оговорку: длина волны возбуждающего излучения должна быть короче длины волны люминесцентного свечения. Сущность этого эмпирического правила (правило Дж.Г. Стокса) легко понять, если вспомнить о квантовой природе излучения. Энергия возбуждающего излучения ( $E_1$ ) пропорциональна его частоте  $\nu_1$ . Поглощение этой энергии приводит к возбуждению атомов люминофора. При переходе атома в обычное состояние происходит отдача лишь части этой энергии  $E_2$  в виде световых квантов, поскольку в элементарных процессах, происходящих в возбужденном люминофоре, можно потерять другую ее часть в связи с тепловым рассеянием. То есть  $E_1 > E_2$  или  $h\nu_1 > h\nu_2$ . Отсюда  $\nu_1 > \nu_2$ , а  $\lambda_1 < \lambda_2$  ( $\nu_1$  и  $\lambda_1$  – соответственно частота и длина волны возбуждающего излучения,  $\nu_2$  и  $\lambda_2$  – соответственно частота и длина волны люминесцентного излучения). По этой причине с помощью люминофоров осуществляется визуализация ультрафиолетового (УФ), рентгеновского и  $\gamma$ -излучений. Вместе с тем существует принципиаль-



ная разница между визуализацией этих видов излучений и более длинноволновых, в частности инфракрасных (ИК).

В первом случае величина кванта возбуждающего излучения превышает величину кванта видимого света. В случае ИК-излучений приходится искать особые пути преобразования ИК-квантов в более высокоэнергетичные кванты видимого света.

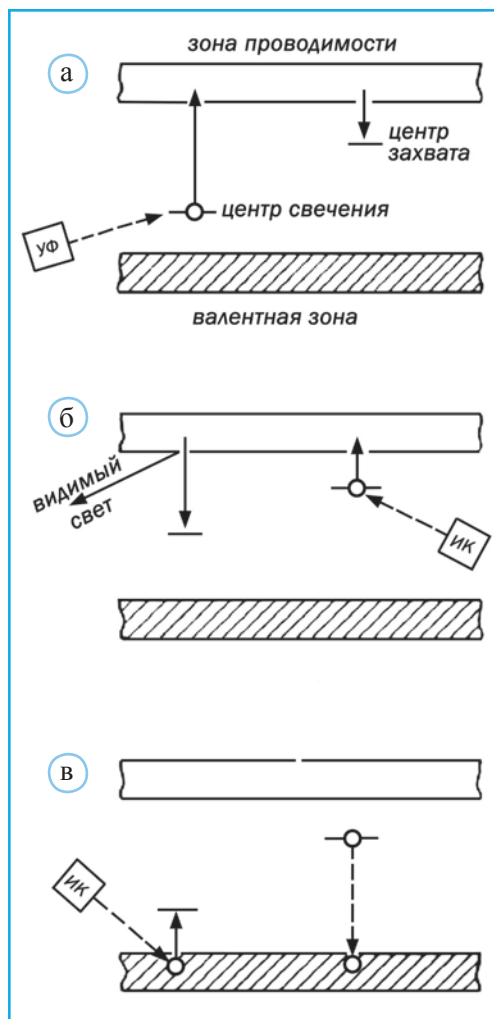
Наиболее простой, хотя и не универсальный метод визуализации ИК-лучей состоит в том, что при их воздействии высвечивается энергия, первоначально запасенная при предварительном возбуждении люминофоров УФ-лучами. Этот эффект был известен еще в конце прошлого века, однако по-настоящему его начали изучать лишь в годы войны.

Практически одновременно в СССР под руководством В.Л. Левшина и в США группой Б. О'Брайена были разработаны щелочно-земельные люминофоры, которые успешно применялись для визуализации источников ИК-лучей. Примером таких люминофоров может служить твердый раствор  $\text{CaS-SrS}$  с добавками  $\text{Ce}$  и  $\text{Sm}$  (структурный тип  $\text{NaCl}$ ). После возбуждения УФ-излучением эти люминофоры обладают слабым, но весьма длительным послесвечением (до нескольких часов). В момент воздействия ИК-излучения интенсивность этого фонового свечения резко возрастает, и на люминесцентном экране наблюдается яркая зеленая вспышка, соответствующая пространственному распределению плотности ИК-поля. Другой разновидностью этого класса служат люминофоры, более интенсивное послесвечение которых наоборот гасится при воздействии ИК-лучей. На люминесцентном экране возникает негативное изображение исследуемого ИК-поля, которое удается наблюдать и через десятки минут после включения источника. Полученную картину можно несколько раз перенести на фотопленку и достаточно быстро стереть, используя повторное УФ-возбуждение. Весьма удачным примером таких люминофоров служит сфалерит  $\text{ZnS}$  с добавками  $\text{Cu}$  и  $\text{Co}$ , впервые исследованный сотрудниками ФИАН.

Что же происходит внутри вспышечных и гасящих люминофоров? Обратимся к диаграмме энергетических уровней соответствующих соединений с небольшими добавками активирующих примесных атомов.

Примесные атомы основы люминофора создают в запрещенной зоне локальные уровни так называемых центров свечения и центров захвата (рис. 3.8). Поглощение квантов возбуждающего УФ-излучения приводит к ионизации центров свечения: электрон отрывается от этого центра и поднимается с его уровня в зону проводимости (практически пустую в невозбужденном состоянии). Вслед за этим большинство электронов «оседает» на пустые уровни центров захвата, расположенные вблизи дна зоны проводимости. Поскольку энергетическая глубина ямки, в которой находятся электроны на центрах захвата, невелика (десятые доли эВ), тепловые колебания решетки могут его освободить. Далее этот электрон рекомбинирует (т.е. воссоединяется) с центром свечения и опускается на его более глубокий уровень, испуская квант видимого света. Указанные процессы происходят в люминофоре без помощи ИК-лучей, причем небольшая вероятность теплового освобождения и повторный захват электронов хорошо объясняют длительное послесвечение некоторых люминофоров после того, как прекращается их облучение.

Однако процесс освобождения электронов на центрах захвата за счет тепловых колебаний решетки в целом не очень интенсивный. Вспышка при поглощении ИК-



◀ **Рис. 3.8.** Энергетическая диаграмма и схема электронных переходов под действием ИК-лучей в кристалле люминофора: а – ионизация центров свечения под действием ультрафиолетовых лучей; электроны, перешедшие в зону проводимости, «оседают» на центрах захвата; б – поглощение ИК-квантов во вспышечных люминофорах приводит к освобождению электронов на центрах захвата, их переводу в зону проводимости и последующему испусканию квантов видимого света при воссоединении электронов с ионизированными центрами свечения; в – тушение свечения ИК-квантами определяется их воздействием на электроны валентной зоны, энергия которых повышается до уровня центров свечения; электроны центров захвата рекомбинируют с «дырками» валентной зоны, выделяя при этом тепло (по Ирисова и др., 1975)

квантов происходит в результате оптического освобождения электронов, «осевших» на уровнях центров захвата (рис. 3.8, б). Этот процесс увеличивает концентрацию свободных электронов и соответственно вероятность их излучательной рекомбинации на центрах свечения. Так как энергетическая глубина ямки центров захвата значительно меньше глубины уровня центров свечения, становится понятно, как слабый ИК-квант рождает более энергичный квант видимого света, запасенный в люминофоре после поглощения еще более энергичных квантов УФ-излучения.

Аналогичные процессы происходят и при ИК-тушении, с той только разницей, что ИК-кванты непосредственно действуют не на центры захвата, а на возбужденные центры свечения (рис. 3.8, в). Они поглощаются электронами валентной зоны, которые поднимаются на свободный уровень ионизированного центра свечения, переходящего в прежнее невозбужденное состояние. При этом ликвидируется возможность для электронных переходов на этот уровень с излучением видимого света.

Вакансия электрона в валентной зоне (так называемая дырка, которая перемещается по кристаллу аналогично электрону зоны проводимости) восполняется электронами, опускающимися с некоторых уровней центров захвата. Выделяющаяся при этом энергия обычно переходит в тепло, т.е. в колебания ионов кристаллической решетки.

В кристаллофосфорах обычно сосуществуют оба механизма воздействия ИК-лучей, однако в специально синтезированных люминофорах сильно доминирует либо вспышка ( $\text{CaS} \cdot \text{SrS} : \text{Ce}, \text{Sm}$ ), либо тушение ( $\text{ZnS} : \text{Cu}, \text{Co}$ ).

Природа люминесценции рассмотренных выше люминофоров объяснена в рамках зонной теории. Кроме того, особенности люминесценции так же, как и окраски ряда минералов, могут быть интерпретированы на основе теории кристаллического поля и теории молекулярных орбиталей.

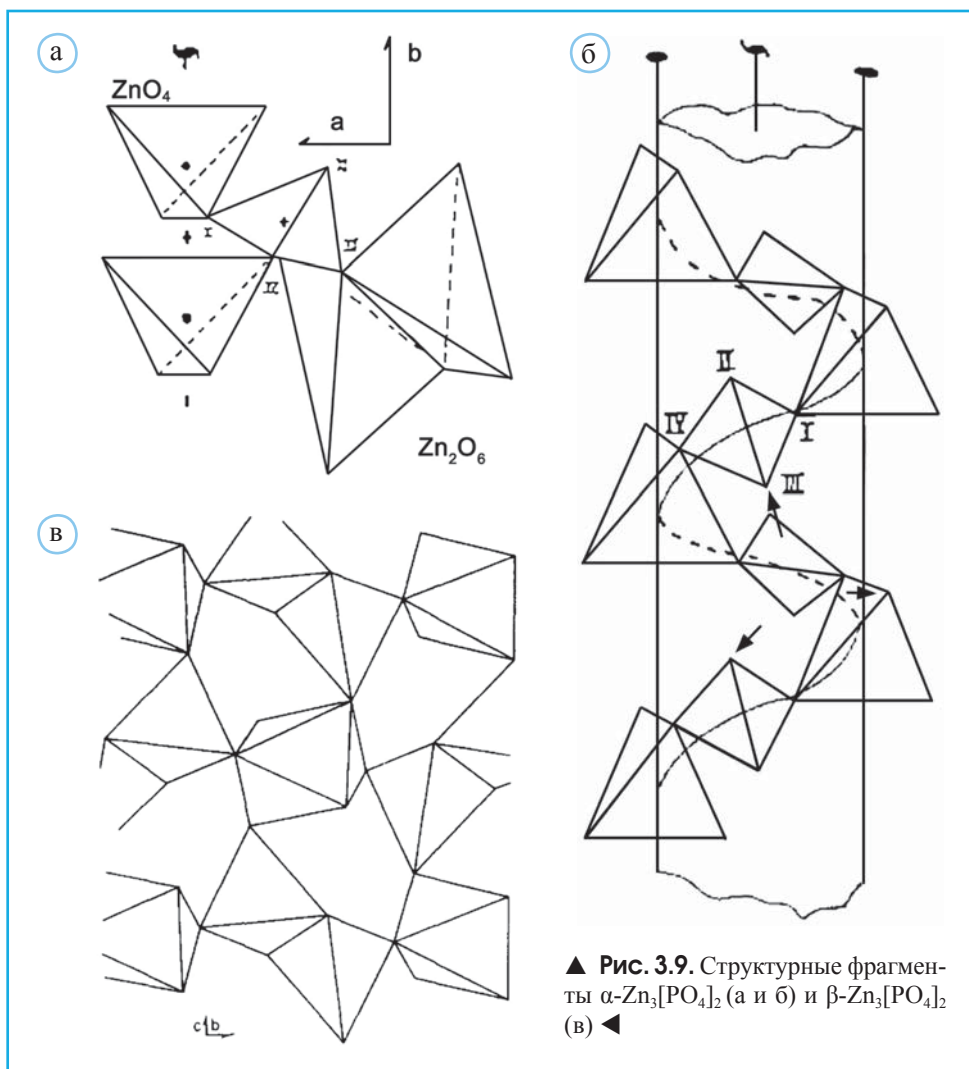
## Люминесценция в рамках теории кристаллического поля

Как отмечено выше, атомы, присутствие которых определяет появление в кристаллах люминесцентных свойств, называются активаторами. Важными активаторами являются катионы переходных элементов, а также элементов группы редких земель, что связано с наличием у них внешних не полностью заполненных электронных оболочек. Подобно хромофорам, атомы-активаторы будут характеризоваться различным расщеплением энергетических уровней в октаэдрическом и тетраэдрическом кристаллическом поле, что проявится в неодинаковом цвете люминесцентного свечения, связанного с электронными переходами между расщепленными энергетическими уровнями.

Среди природных и искусственных люминофоров этого типа, особенности свечения которых рассматриваются в рамках теории кристаллического поля, выделяется большая группа Zn-соединений, содержащих в качестве активатора небольшое количество (0,1–1%) Mn. Замена Zn на Mn в образованных анионами тетраэдрах может сопровождаться появлением зеленого люминесцентного свечения (виллемит  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , сфалерит  $\text{ZnS}$ , синтетические  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\alpha\text{-Zn}_3[\text{PO}_4]_2$  и др.), а для Mn в октаэдрической координации характерно свечение в красной, более длинноволновой части спектра (родонит, родохрозит, триплит, карфолит,  $\beta\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и др.).

Структура  $\alpha\text{-Zn}_3[\text{PO}_4]_2$  изображена на рис. 3.9. Она содержит кластеры  $\text{Zn}_2\text{O}_6$ , внутри которых пары Zn-тетраэдров связаны по ребрам (рис. 3.9, а). Оставшаяся 1/3 Zn-тетраэдров, чередуясь с тетраэдрами  $\text{PO}_4$ , образует цепочки, закручивающиеся вокруг осей  $2_1$  (рис. 3.9, б). Атомы Mn с расщепленными d-орбиталями замещают Zn в любом из тетраэдров и под действием УФ-квантов создают полосу зеленой люминесценции с длиной волны  $\lambda_{\text{max}} = 550$  нм.

При температуре  $942^\circ\text{C}$   $\alpha\text{-Zn}_3[\text{PO}_4]_2$  перестраивается в  $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ , которая стабильна вплоть до температуры плавления. В структуре  $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  (в) сохранены



кластеры  $\text{Zn}_2\text{O}_6$ , но связь между ними осуществляют не тетраэдры, а искаженные октаэдры с (5+1)-координацией, в которых  $\text{Mn}^{2+}$  замещает Zn. Возникающая при этом красная люминесценция характеризуется большей длиной волны:  $\lambda_{\text{max}} = 638 \text{ нм}$ . Этот пример иллюстрирует общий вывод: длина волны люминесцентного свечения  $\text{Mn}^{2+}$  увеличивается при увеличении его к.ч.

Цвет люминесценции иногда помогает решить непростой вопрос о локализации атомов активатора в структуре. Например, в структуре леграндита  $\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  были выделены стенки из четырех сортов Zn-полиэдров. У атомов  $\text{Zn}_{1,3}$  – это псевдотригональные бипирамиды, в которых атомы расположены вблизи экваториальных сечений. В координационном окружении атома  $\text{Zn}_4$  участвуют атомы O и группы OH, располагаясь в вершинах малоискаженного октаэдра.

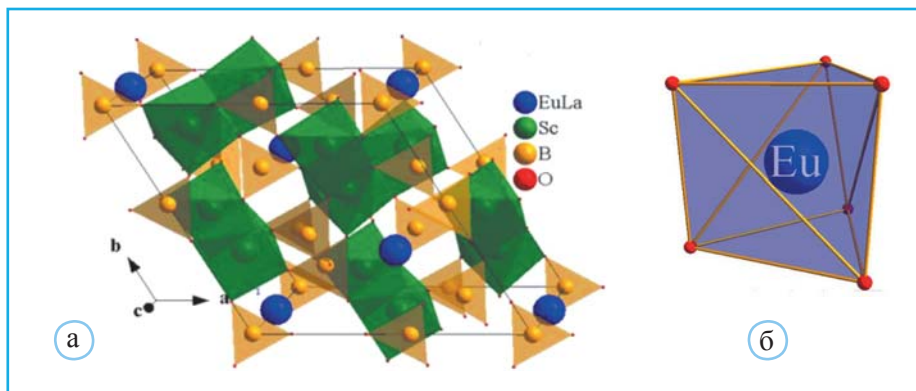
При химических анализах леграндита в нем обнаруживается до 2 мас.% Mn, изоморфно замещающего Zn. При ультрафиолетовом освещении леграндит проявляет слабую зеленую люминесценцию. Это свечение по своим спектральным характеристикам близко к свечению Mn, находящегося в тетраэдрической координации. Это позволяет предполагать, что Mn в леграндите внедряется в Zn пятивершинник, у которого четыре связи Zn–O короче пятой. Именно это отмечено в одной из Zn-бипирамид, где четыре расстояния Zn–O лежат в пределах 1.96–2.00 Å, а пятое расстояние удлиняется до 2.30 Å. Тем самым достигается псевдотетраэдрическая координация у центрального катиона и возрастает вероятность вхождения в этот полиэдр атомов Mn.

Проведенный детальный анализ связи люминесцентных свойств и кристаллохимических особенностей Mn-минералов (Гафт и др., 1981) позволил заключить, что изменения энергетических состояний электронов, вызывающие люминесценцию, во многом определяются обменным взаимодействием (см. раздел «Магнитные свойства») между соседними катионами  $Mn^{2+}$ . При этом многие особенности подобного взаимодействия, а, следовательно, и люминесценции Mn-минералов зависят не только от расстояний Mn–Mn в структурах, но и от их взаимного расположения. Так, в структуре карфолита расстояния Mn–Mn (5,1 Å) короче, чем в севергините (7,12 Å), однако в карфолите катионы Mn, находясь в изолированных октаэдрах, связаны вдоль всех трех направлений через два атома кислорода (Гафт и др., 1981). Следствием возникновения подобных связей Mn–O–O–Mn, предполагающих отсутствие рассеяния энергии возбуждения между соседними катионами  $Mn^{2+}$ , является более высокая температура тушения люминесценции карфолита (300 K) по сравнению с севергинитом (100 K).

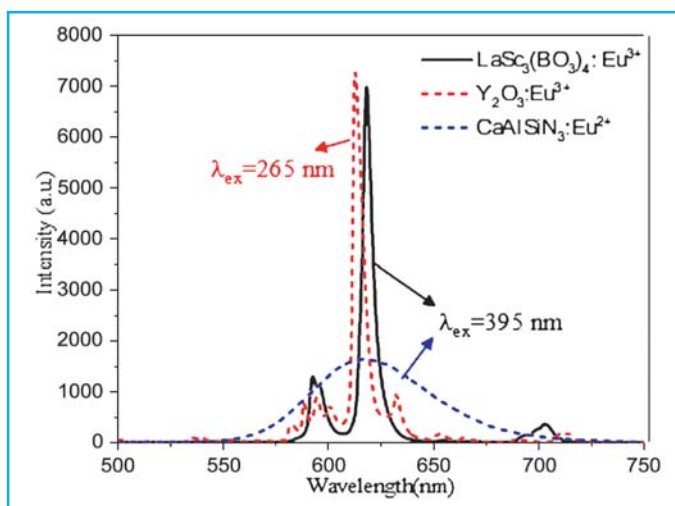
Весьма эффективными активаторами служат катионы редких земель. Среди технологически важных люминофоров этой группы в последнее время все больший интерес вызывают кристаллы La-скандоборатов  $LaSc_3(BO_3)_4$  (LSB), активированные катионами  $Eu^{3+}$  (Sanhai et al., 2021). Люминофор  $LaSc_3(BO_3)_4 : Eu^{3+}$  (LSB) при воздействии ультрафиолетовым светом ( $\lambda = 395$  нм) создает красное люминесцентное свечение с длинами волн 610–630 нм. Такой относительно узкий интервал излучаемых волн делает кристаллы LSB весьма привлекательными для практического применения.

Кристаллы  $LaSc_3(BO_3)_4$  относятся к структурному типу хантита  $CaMg_3(CO_3)_4$ . В структуре LSB связанные по ребрам октаэдры  $ScO_6$  создают качающиеся колонки, вытянутые вдоль [001]. Катионы  $Eu^{3+}$ , замещающие  $La^{3+}$  внутри тригональных призм, расположены в туннелях между тремя соседними колонками из  $ScO_6$  октаэдров (рис. 3.10).

Следует отметить, что недостатком кристаллов LSB является слабое поглощение УФ-волны длиной 395 нм. Это связано с запрещенными по четности электронными переходами, определяемыми известными в спектроскопии правилами отбора, что приводит к потере значительной части энергии возбуждения. Вхождение в структуру катионов  $Eu^{3+}$  способно повысить эффективность поглощения УФ-волн и люминесцентного излучения. Вместе с тем укороченные расстояния между соседними катионами  $Eu^{3+}$  способны усилить их энергетическое взаимодействие, которое ослабит люминесцентное свечение. Таким образом, расстояния катион–



▲ Рис. 3.10. Структура  $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:80\%\text{Eu}^{3+}$  (а). Тригональная призма с атомом  $\text{Eu}$  в центре (б) (по Sanhai et al., 2021)



▲ Рис. 3.11. Спектр люминесценции  $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$  со слабым энергетическим обменом между катионами  $\text{Eu}^{3+}$  в сравнении с двумя другими кристаллами, содержащими также в качестве активатора катионы  $\text{Eu}^{3+}$ ;  $\lambda_{\text{ex}}$  – длина волны возбуждающего излучения (для  $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$  – 395 нм). Красная люминесценция  $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$  фиксируется с  $\lambda = 616$  нм

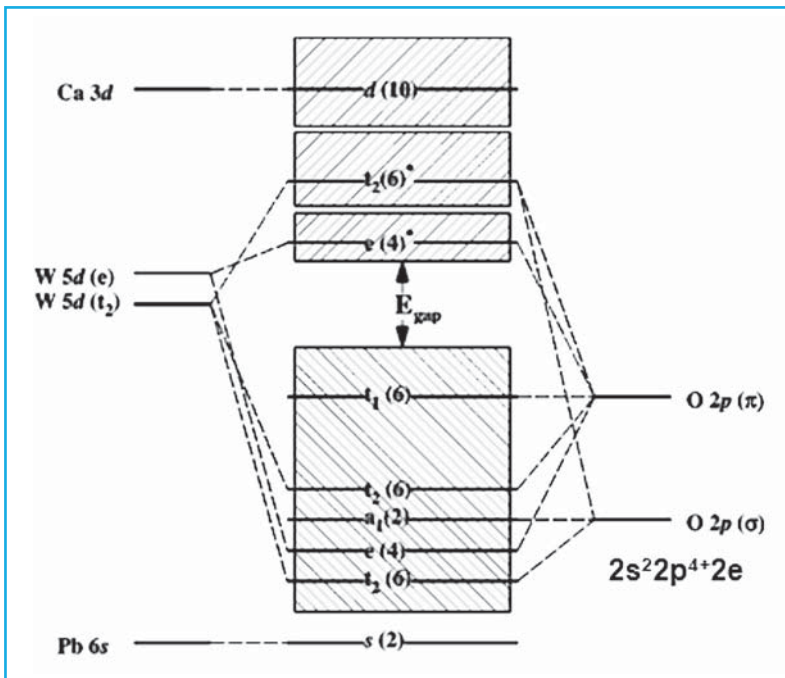
катион становятся ключевым фактором при создании высокоэффективного люминофора на основе LSB.

В процессе проведенных исследований (Sanhai et al., 2021) были получены кристаллы LSB с концентрацией активирующей примеси  $\text{Eu}^{3+}$ , превышающей 80%, и с расстояниями между катионами  $\text{Eu}^{3+}$  6.07–6.22 Å, что позволило существенно улучшить их спектральные характеристики и эффективность люминесцентного излучения (рис. 3.11).

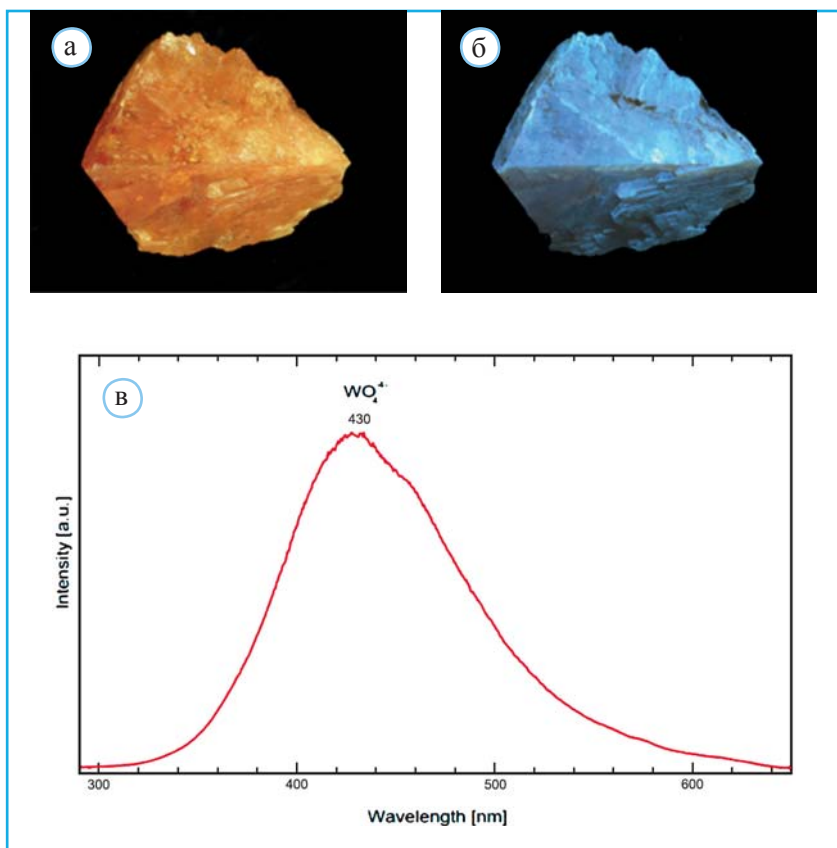


## Люминесценция в рамках теории молекулярных орбиталей

В качестве примера минерала, свечение которого определяется зарядовыми переносами, интерпретирующимися на основе теории молекулярных орбиталей, может служить упомянутый выше шеелит  $\text{CaWO}_4$ . В тетраэдрах  $[\text{WO}_4]^{2-}$  перенос заряда от O к W при перекрытии 2p и 5d-орбиталей осуществляется под действием ультрафиолетовых волн с короткими длинами 266 нм (рис. 3.12). Обратный зарядовый перенос в шеелите сопровождается появлением ярко-голубого флуоресцентного свечения с широкой полосой излучения 425–435 нм и максимум люминесценции 430 нм (рис. 3.13), которое, как показал Томас Эдисон, в шесть раз ярче по сравнению с платино-цианидом Ba, способствовавшим открытию В. Рентгеном X-лучей в 1895 г. Характерное для шеелита замещение Ca на атомы REE сопровождается появлением следующих полос люминесценции: 488 и 575 нм ( $\text{Dy}^{3+}$ ), 609 и 647 нм ( $\text{Sm}^{3+}$ ), 439 нм ( $\text{Tb}^{3+}$ ) и 607 ( $\text{Pr}^{3+}$ ).



▲ **Рис. 3.12.** Кристаллы  $\text{M}^{2+}\text{WO}_4$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Pb}$ ): схема строения энергетических уровней внешних электронных орбиталей в тетраэдрических группировках  $\text{WO}_4$ ; символом \* отмечены энергетические уровни антисвязывающих орбиталей (перекрываются области атомных орбиталей с противоположными знаками волновых функций). Символы  $\pi$  и  $\sigma$  выделяют уровни связывающих орбиталей. В тетраэдре t-орбитали имеют большие значения энергии, а двукратно вырожденные e-орбитали – меньше



▲ **Рис. 3.13.** Кристаллы шеелита из золоторудного месторождения Golden Chest, Айдахо, США (а) и их свечение под действием коротковолновых УФ-квантов длиной 266 нм, ( $T = 300$  К) (б); спектр флуоресценции шеелита при возбуждении волной длиной 266 нм (в)

## Применение люминесцирующих кристаллов

Уже сейчас многие люминофоры находят применение для изготовления светознаков, светящихся красок, усиливающих рентгеновских экранов и т.д. Люминофоры с большим временем затухания используются при изготовлении телевизионных и компьютерных экранов. Особо следует отметить их важную роль в производстве электронно-лучевых приборов и при изготовлении ламп дневного света, коэффициент полезного действия которых намного выше, чем у обычных. Промышленный выпуск свыше 90 различных марок люминофоров (кристаллов, обладающих свойством люминесценции) с каждым годом расширяется, достигая нескольких тысяч тонн в год.

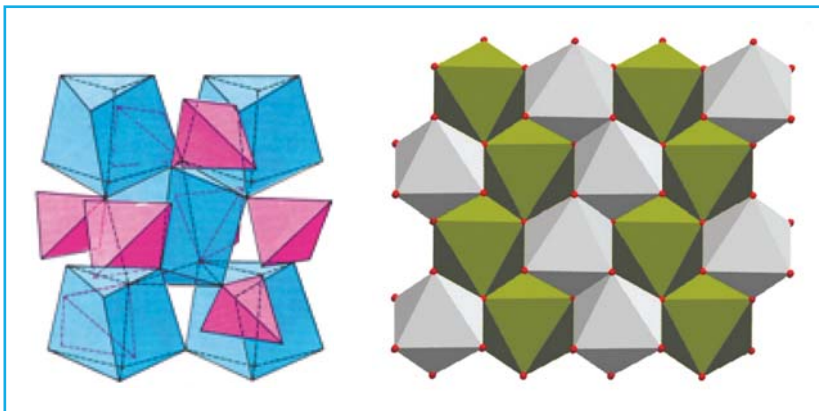
## Монокристалльные сцинтилляторы

Особенности люминесценции шеелита и структурно близких ему материалов привели к их широкому применению в качестве сцинтилляторов. Сцинтиллятор преобразовывает высокоэнергетический фотон рентгеновского или гамма-излучения, а также заряженных элементарных частиц в фотоны УФ- и видимой области, т.е. во вспышку света.

История монокристаллических сцинтилляторов начинается с конца 1940-х и связана с появлением сцинтилляторов NaI:Tl и CsI:Tl, которые продолжают использоваться и в настоящее время. Галоидные сцинтилляторы NaI:Tl (с.т. NaCl) и CsI:Tl (с.т. CsCl), а также сцинтилляторы на основе сложных оксидов  $\text{CdWO}_4$  (с.т. шеелита) и  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO, аналог эвлитина  $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ ) стали широко распространенными соединениями и используются в качестве «стандартных образцов» для определения качества новых материалов.

Сцинтилляторы на основе вольфраматов ( $\text{AWO}_4$ , где А – двухвалентный элемент) имеют длинную историю – более века – практического применения в качестве рентгенолюминофоров. До настоящего времени они являются предметом интенсивного исследования. Один из сцинтилляторов этого типа –  $\text{MgWO}_4$ , люминесцентные свойства которого известны с первой половины XX в., когда материал использовался в качестве кристаллофосфора для флуоресцентных ламп.  $\text{CdWO}_4$  был заявлен в качестве сцинтилляционного материала еще в 1950 г., а интерес к  $\text{PbWO}_4$ , как уже упоминалось, появился в начале 1990-х годов в связи с развитием калориметрических детекторов для ускорителей в физике высоких энергий.

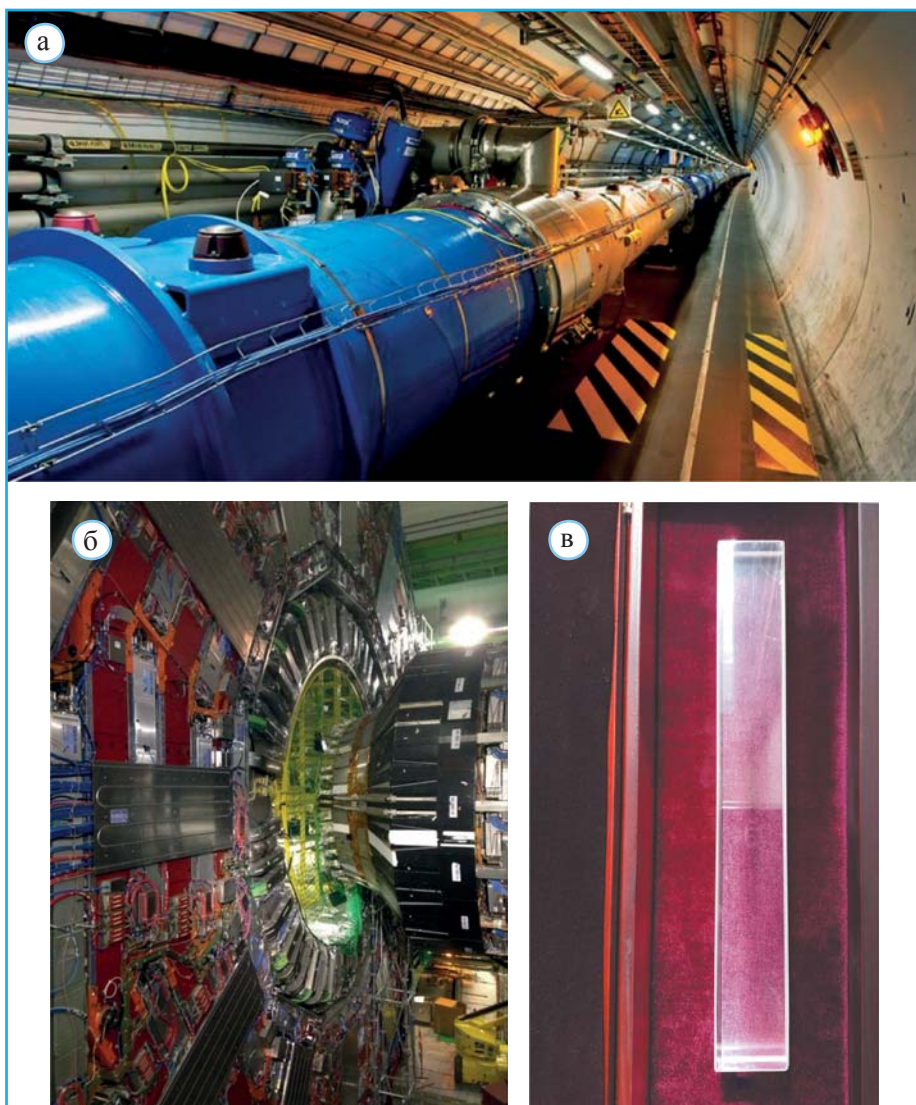
Вольфрамат свинца, обладая сцинтилляционными свойствами, занимает исключительное положение в семействе вольфраматов со структурой шеелита. В природе  $\text{PbWO}_4$  может кристаллизоваться в двух структурных типах (рис. 3.14): шеелита  $\beta\text{-PbWO}_4$  (штольцит, с.т. шеелита) и  $\alpha\text{-PbWO}_4$  (распит, с.т.  $\alpha\text{-PbO}_2$ ). В лабораторных



▲ **Рис. 3.14.** Природные полиморфные формы  $\text{PbWO}_4$ : с.т. шеелита  $\beta\text{-PbWO}_4$  (штольцит) и вольфрамита  $\alpha\text{-PbWO}_4$  (распит)

условиях из расплава получают кристаллы  $\text{PbWO}_4$  исключительно со структурой шеелита, тогда как кристаллы со структурой распита встречаются в природе только в нескольких месторождениях (Broken Hill, Австралия; Шварцвальд, Германия и др.).

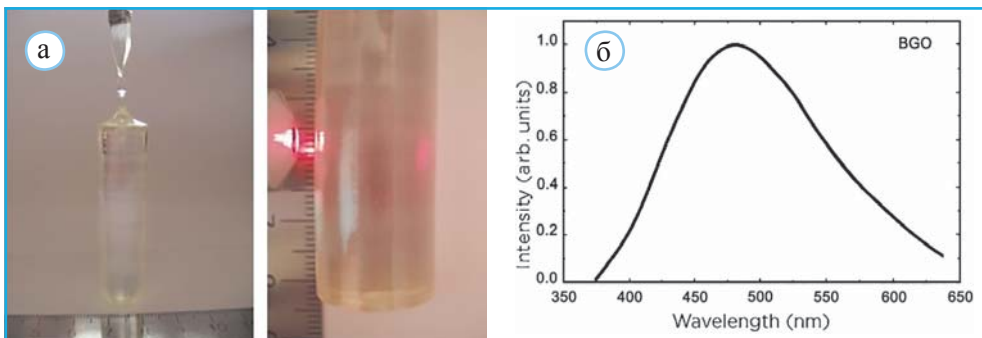
На рис. 3.15 представлены фотографии LHC (large hadron collider) – большого субатомного коллайдера, установленного в европейском центре ядерных исследований (CERN) в Женеве.



▲ **Рис. 3.15.** Фрагмент кольца большого субатомного коллайдера с общей длиной 27 км, проложенного на средней глубине 100 м (а). Часть детектора с кристаллами  $\text{PbWO}_4$  (б). Один из стержней  $\text{PbWO}_4$ , расположенных внутри детектора (в)

В нем создаются встречные пучки протонов и тяжелых ионов (Pb) для изучения продуктов их соударений. Эти частицы ускоряются 1232 дипольными 15-метровыми магнитами. Их столкновения происходят в специальных местах внутри детекторов, которые концентрическими слоями (рис. 3.15, б) окружают место соударения и регистрируют возникающие при этом элементарные частицы. Детектор можно описать как «бочку» диаметром 15 м и длиной 28.7 м, выложенную кристаллами  $\text{PbWO}_4$  (рис. 3.15, в), масса которых  $\sim 100$  т. Внутри такой «бочки» проходит кольцо коллайдера сравнительно небольшого сечения. В процессе столкновения энергия возникающих элементарных частиц внутри детекторов трансформируется в световые кванты. В применяемых в коллайдере детекторах используются стандартные, давно изученные сцинтилляторы, для которых хорошо известно, какая часть от энергии исходной частицы превращается в оптическую вспышку. В зависимости от размера в шеелитоподобных кристаллах  $\text{PbWO}_4$  при регистрации гамма-лучей максимум люминесценции сдвигается с 490 нм в их верхней части до 455 нм в нижней части.

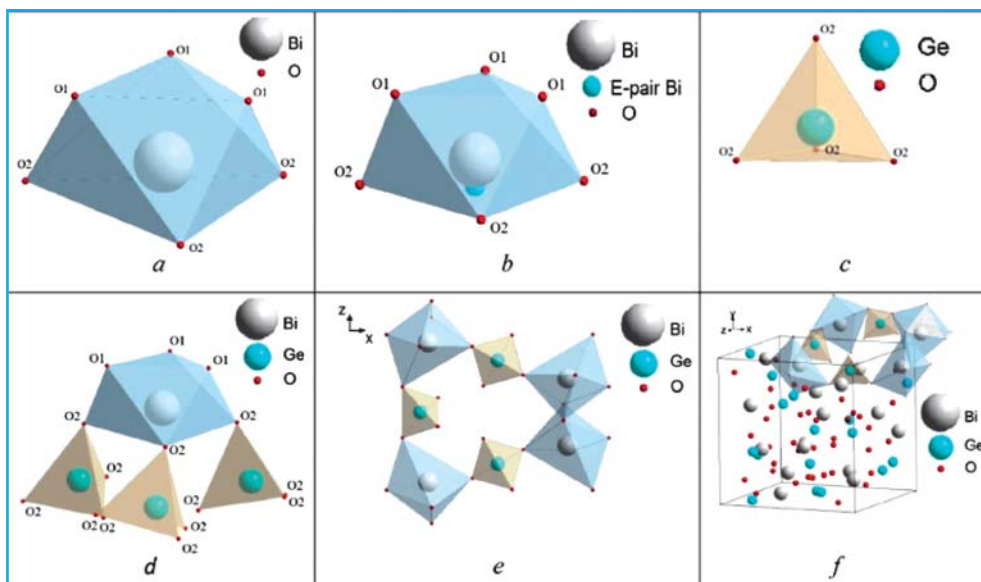
Помимо  $\text{PbWO}_4$  для этих целей применяются кристаллы тяжелого сцинтиллятора германата висмута  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (или, кратко, BGO) – структурного аналога минерала эвлитина  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  с плотностью  $7.13 \text{ г/см}^3$ , сравнимой с плотностью железа  $7.8 \text{ г/см}^3$  (рис. 3.16). Из-за высокого порядкового номера висмута (83) и высокой плотности материала BGO является очень эффективным поглотителем гамма-излучения, а максимум испускаемой сцинтилляции с длиной волны  $\lambda = 480$  нм соответствует видимому диапазону.



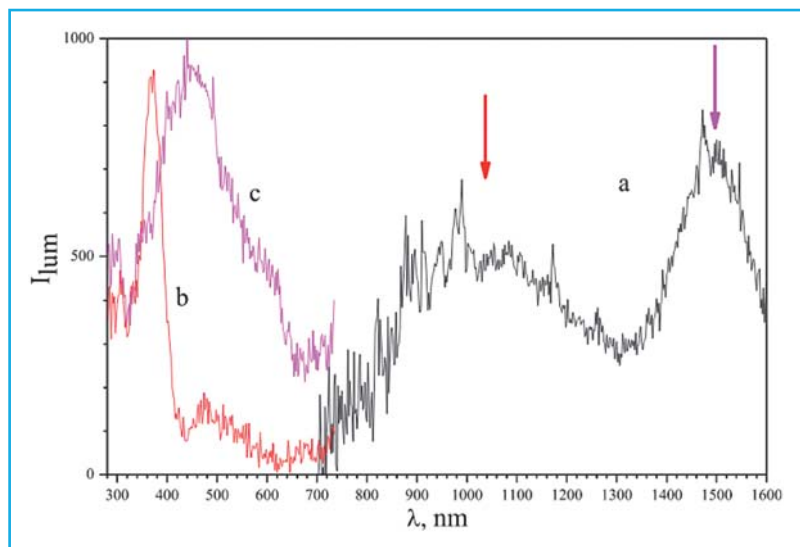
▲ **Рис. 3.16.** Кристаллы  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , выращенные по методу Чохральского (а), и спектр их люминесценции с максимумом при  $\lambda = 480$  нм в видимой области под действием гамма-квантов (б) (по Kuz'micheva et al., 2018)

Фрагменты кубической структуры  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  приведены на рис. 3.17. В ее основе – каркас из искаженных  $\text{Bi}$ -октаэдров с неравными (3+3) расстояниями  $\text{Bi}-\text{O}$  и  $\text{Ge}$ -тетраэдров. Искажение  $\text{BiO}_6$  октаэдров – особенность этой структуры, связанная с не поделенной электронной парой (Е-парой) катиона  $\text{Bi}^{3+}$ . ИК-фотолюминесценция эвлитина, связанная со ступенчатыми электронными переходами в катионах висмута под воздействием внешнего излучения представлена на рис. 3.18.





▲ Рис. 3.17. Элементы структуры  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (по Kuz'micheva et al., 2018)



▲ Рис. 3.18. Спектр люминесценции (а) розовых кристаллов Ge-аналога эвлинита  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (по Kuz'micheva et al., 2018). Красным и фиолетовым цветом (b и c) выделены части спектров возбуждающих ИК-люминесценцию излучений. Черный цвет соответствует спектру люминесценции  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Широкая полоса с интервалом волн 1000–1100 нм и с максимумом 1030 нм (красная стрелка) возникает при поглощении УФ-волны 370 нм. Люминесценция с длиной волны 1500 нм связана с поглощением более широкого набора волн, с длинами, соответствующими полосе 450 нм в спектре возбуждения.



\* \* \*

Природные неорганические люминофоры стали известны более 400 лет назад, когда в 1602 г. Винченцо Кашиароло из Болоньи нагрел барит  $BaSO_4$  в печи на древесном угле (Тарашан, 1978; Zhuo, Brgoch, 2021). Выделившийся углерод способствовал реакции восстановления сульфата бария и образованию сульфида  $BaS$ , который на солнце излучал красный свет. Хотя природа этого свечения оставалась непонятной, начались поиски других минералов, обладавших этим свойством. Их стали называть «фосфорами», что в переводе с греческого означало «носители света». Оказалось, что в Японии эти материалы были известны не менее 1000 лет назад и использовались при создании красок.

Упомянутый выше сульфид бария  $BaS$  оказался очень неустойчив и на воздухе, особенно влажном, он быстро разлагался. Более стабильный сульфидный люминофор был получен в 1866 г. при нагревании  $ZnO$  в потоке сероводорода. Около 120 лет назад химически близкие  $ZnS$  соединения стали применяться для регистрации излучений в катодных газоразрядных трубках. При этом оказалось, что эти сульфиды люминесцируют тогда, когда в их составе присутствует небольшое количество примесей в виде атомов активаторов. Позднее стали известны люминофоры в других классах минералов – оксидах, силикатах, фосфатах и др.

Наиболее значительный прогресс в изучении люминофоров начался в последние 70 лет. Это связано не только со стремлением лучше понять физику процесса излучения и влияние на него особенностей состава кристаллов, но и с расширением возможностей их использования. Практическое применение люминофоров базируется на их способности преобразовывать невидимые формы энергии в видимый свет при регистрации рентгеновского излучения. Теперь же они все шире используются в твердотельных светодиодах для создания более экономичных источников белого света.

Первоначально люминофоры применялись в телевизионных трубках, флуоресцентных лампах, электролюминесцентных мониторах и экранах для регистрации рентгеновского излучения. В настоящее время синтезированы тысячи различных люминофоров, каждый из которых характеризуется определенным цветом и длительностью излучения. Несомненно, что новые люминесцентные материалы с улучшенными свойствами еще больше расширят перспективы для их будущего применения в науке и технике.

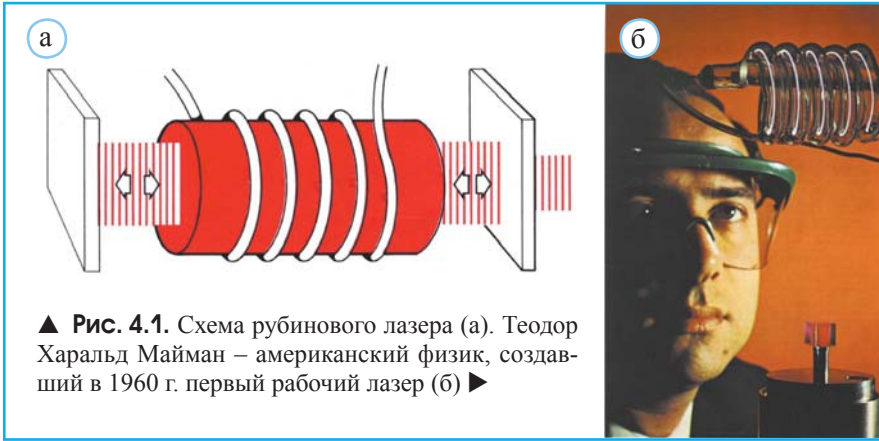
Рассмотренные выше свойства кристаллов, такие как окраска и люминесценция определяются особенностями взаимодействия вещества и попадающего на него излучения. Эти же процессы положены в основу работы приборов, генерирующих электромагнитные волны строго определенной частоты. Подобные источники, создающие стабильные по частоте когерентные радиоволны с длинами в интервале от 1 мм до 30 см, получили название мазеры, которое представляет собой аббревиатуру английских слов «Microwave Amplification by the Stimulated Emission of Radiation» – «Усиление радиоволн вследствие вынужденного испускания излучения». В первом мазере, созданном в 1954 г. Дж.П. Гордоном, Г.Дж. Цейгером и Ч. Таунсом, предложившим само название, использовалось изменение энергетического состояния молекул аммиака для получения радиоволн строго определенной частоты. Так сложилось, что в СССР этими же исследованиями, начиная с 1950 г., независимо занимались будущие академики Н.Г. Басов и А.М. Прохоров. Вместе с Ч. Таунсом все трое были удостоены Нобелевской премии 1964 г. «за фундаментальные работы в области квантовой электроники, которые привели к созданию генераторов и усилителей на лазерно-мазерном принципе».

Спустя шесть лет, в 1960 г. после демонстрации мазера, было опубликовано сообщение американского инженера Т. Маймана об обнаружении мазерного эффекта по отношению к волнам оптической части спектра. Название этих световых источников – лазеры – образовано первыми буквами приведенного выше английского выражения путем замены слова «microwave» на «light». Соответственно по-русски это означает «усиление света вследствие вынужденного испускания излучения». Необходимо помнить, что термин «свет» означает в данном случае излучение не только в видимой области (0.38–0.77 мкм), но также в ультрафиолетовой (0.01–0.38 мкм) и инфракрасной (0.77–340 мкм) областях электромагнитных колебаний.

Плотность энергии в создаваемом лазером световом пучке оказалась в миллиарды раз больше по сравнению с энергией, излучаемой с такой же площади на поверхности Солнца. Однако, несмотря на эту колоссальную мощность, лазерным световым пучком можно управлять с такой точностью, что им стали пользоваться при чрезвычайно сфокусированных и деликатных глазных операциях. Световой пучок, создаваемый лазером, обладает и другими необыкновенными качествами. Например, он способен нагреть стальные листы до температуры, при которой их можно перфорировать. При этом области применения лазеров постоянно расширяются и, как показано ниже, они используются даже для реализации космических программ.

## Принцип устройства лазера

В этом разделе рассмотрены физические принципы, лежащие в основе генерации лазерного света. Впервые летом 1960 г. была продемонстрирована лазерная установка, содержащая в качестве «активной среды» цилиндрический рубиновый стержень длиной около 4 см и диаметром около 0.5 см. Схема этой установки приведена на рис. 4.1.

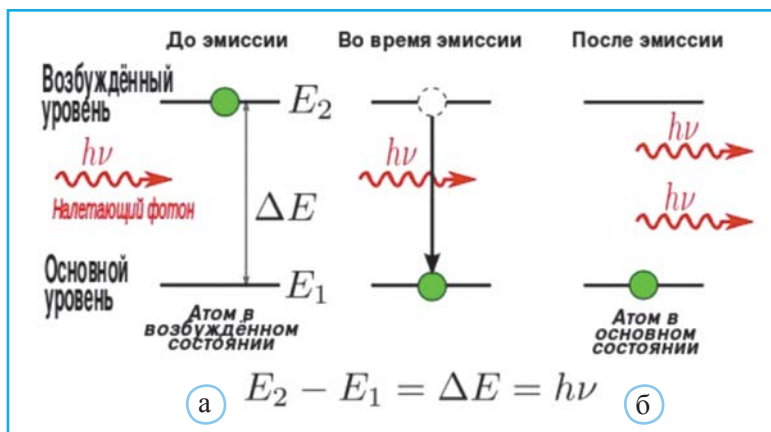


При подключении к мощному источнику тока спиральная газоразрядная трубка, внутри которой находится рубиновый стержень, дает короткую, но очень интенсивную световую вспышку, содержащую волны с широким набором частот (некогерентный свет). Часть энергии этого луча поглощается атомами стержня, в результате чего они переходят из основного в возбужденное состояние. Тем самым в атомах стержня накапливается энергия, а подобный процесс называется накачкой. Когда же атомы возвращаются в свое основное состояние, накопленная в них энергия выделяется в виде световых волн.

До сих пор еще не было сказано ничего нового, так как принцип создания светового пучка во всех источниках практически аналогичен рассмотренному выше. В обычных лампах накаливания атомы, формирующие вещество нити, переходят в возбужденное состояние под действием электрического тока. Возвращаясь на более низкие энергетические уровни, они излучают свет, уносящий часть запасенной ими энергии.

Переходя к особенностям работы лазера, прежде всего следует отметить, что в их основе лежат три фундаментальные идеи, родившиеся в различное время и относящиеся к различным областям физики. Первая из них связана с использованием предсказанного А. Эйнштейном вынужденного излучения света атомными системами.

Как известно, спонтанное излучение квантов электромагнитных волн происходит в тех случаях, когда атом переходит из возбужденного состояния в свое основ-



▲ **Рис. 4.2.** Излучение фотона при самопроизвольном переходе атома из возбужденного в основное состояние (а). Вынужденный переход атома из возбужденного в основное состояние с излучением двух фотонов (б)

ное (рис. 4.2, а). Частота такого излучения будет зависеть от разницы в величинах энергии этих двух уровней ( $\Delta E$ ). Этот процесс происходит с некоторой степенью вероятности, которая пропорциональна  $\exp(-\Delta E/KT)$ , где  $K$  – константа Больцмана, а  $T$  – температура кристалла.

В 1917 г. А. Эйнштейн показал, что этот процесс можно вызвать искусственно, если атом в возбужденном состоянии поглощает фотон с энергией, равной разнице между основным и возбужденным состоянием (рис. 4.2). В этом случае атом излучит два фотона, и они оба будут распространяться в одном направлении и характеризоваться одинаковой фазой. Поскольку в этом случае один фотон вызывает излучение двух, этот процесс рассматривается как основа для усиления световых волн.

Вторая идея, лежащая в основе работы лазера, заключается в использовании термодинамически неравновесных систем, в которых возможно усиление, а не поглощение света. В обычных условиях при термодинамическом равновесии заселенность атомных энергетических уровней подчиняется закону Больцмана, согласно которому на более высоком уровне при любой температуре находится меньше атомов, чем на более низком. Для того чтобы излучение усиливалось, в среде должна иметь место так называемая инверсная заселенность. Это создается различными методами. При оптической накачке – это использование трех и четырех энергетических диаграмм.

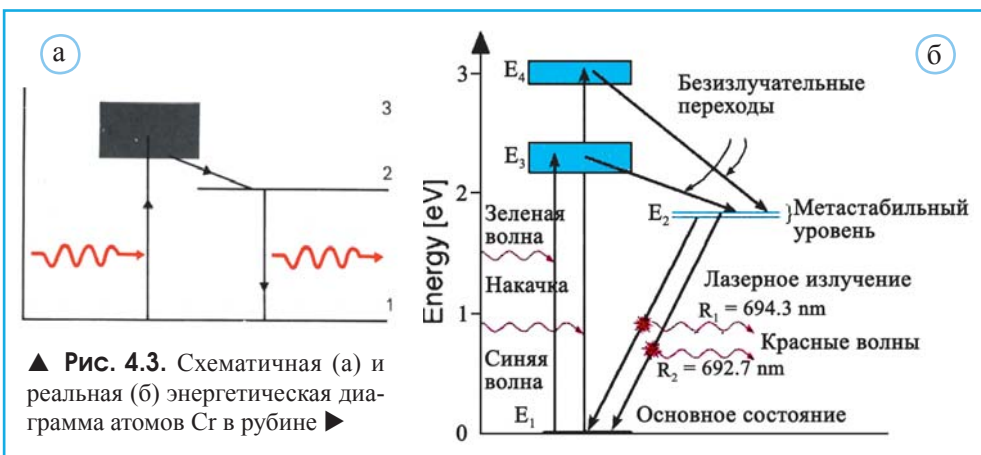
Для создания таких систем подбираются вещества, атомы которых переходят из возбужденного состояния в основное не сразу, а минуя некоторый промежуточный метастабильный уровень. Его особенность связана с тем, что атомы остаются в соответствующем ему состоянии до тех пор, пока они не будут вынуждены вернуться в свое основное состояние. Время, в течение которого атом находится в возбужденном состоянии (обычно его называют «временем жизни соответствующего состояния»), приблизительно равно стомиллионной доле секунды ( $10^{-8}$  с). Метастабильное состояние атома имеет среднее время жизни, приблизительно 1 мс, т.е. в 100 тысяч раз

больше времени жизни атома в возбужденном состоянии. При обдумывании этих данных возникает главный вопрос: какова роль этого особого состояния в формировании лазерного света, состоящего из монохроматических когерентных волн?

Для ответа на этот вопрос необходимо разобраться в некоторых особенностях взаимодействия атомов с электромагнитными волнами. Так, работа рубинового лазера может быть описана с помощью трехуровневой схемы формализованной энергетической диаграммы атомов  $\text{Cr}$  в рубине, представленной на рис. 4.3. В обычных условиях основная часть атомов находится в состоянии, соответствующем уровню 1. Вместе с тем энергия некоторой части атомов  $\text{Cr}$  может соответствовать зоне возбужденных состояний, показанной на рис. 4.3 серым прямоугольником с цифрой 3. Для атомов в таком кристалле характерна постоянная смена состояний. Одни атомы возвращаются в основное состояние, излучая энергию, а другие, наоборот, переходят в возбужденное состояние, поглощая ее. Понятно, что в этих условиях рубин не может работать как усилитель светового излучения.

Чтобы получить его усиление, необходимо создать ситуацию, при которой большинство атомов будут находиться в возбужденном состоянии, т.е. провести инверсию «заселения». С этой целью осуществляют накачку энергии в кристалл. Роль такого «насоса» выполняет световая вспышка газоразрядной трубки (обычно импульсной Хе-лампы). При поглощении волн с длинами в интервале 500–600 нм (зеленый свет) или 350–450 нм (синий свет) энергия ионов  $\text{Cr}^{3+}$  изменяется до уровней  $E_3$  или  $E_4$  соответственно (рис. 4.3, б). «Качания насоса» должны быть весьма быстрыми и частыми, поскольку атом остается в возбужденном состоянии очень короткое время – несколько тысячных долей секунды. Если же энергия накачивается медленно, то первые атомы вернутся в свое основное состояние до того, как другие остающиеся на метастабильном уровне смогут поглотить излучаемые кванты и создать усиленный световой луч.

Накачка световой вспышкой связана с еще одной специфической чертой всего процесса, поскольку она содержит широкий спектр излучения с разными длинами волн. Вместе с тем только волны, соответствующие разности в значениях энергии уровней 1 и 2 (рис. 4.3), могут возбудить атомы нужным образом. Поэтому может



показаться, что большая часть энергии вспышки кажется бессмысленной и предназначенной к потере. На самом деле это не так, поскольку энергетическая зона 3 (рис. 4.3, а), как и зоны  $E_3$  и  $E_4$  (рис. 4.3, б), содержащие большое число различных дискретных уровней, могут поглощать достаточно широкий спектр длин волн. Уровень 2 (рис. 4.3, а) состоит из двух подуровней (рис. 4.4, б) и не расщепляется в зону (на рис. 3.5, а два уровня  $^2E$ ).

В итоге накачка сводится к возрастанию энергии атомов  $\text{Cr}$  до уровня зоны 3. Возбужденные таким образом атомы «переходят» на уровень 2, излучая при этом тепло. Лишь таким образом уровень 2 может приобрести более высокую заселенность по сравнению с уровнем 1, и как только это будет достигнуто, лазер может начать действовать. В какой-то момент один из возбужденных атомов вернется в основное состояние, излучив фотон. При столкновении этого фотона с другим атомом, находящимся в возбужденном состоянии, возникнут два одинаковых фотона. При соударениях с другими атомами эти фотоны вызовут появление четырех новых и т.д. В результате это позволит лазерному лучу быстро достигнуть большой интенсивности. При этом мощность лазерного луча определяется тем, что вынужденное излучение фотонов заставляет возбужденные атомы излучать значительно раньше, чем они бы сделали это спонтанно. Трехуровневая энергетическая диаграмма  $\text{Cr}^{3+}$  в рубине затрудняет получение непрерывного лазерного излучения. Однако в 1962 г. такое излучение удалось создать на основе рубина, применив интенсивную накачку с помощью дуговой ртутной лампы.

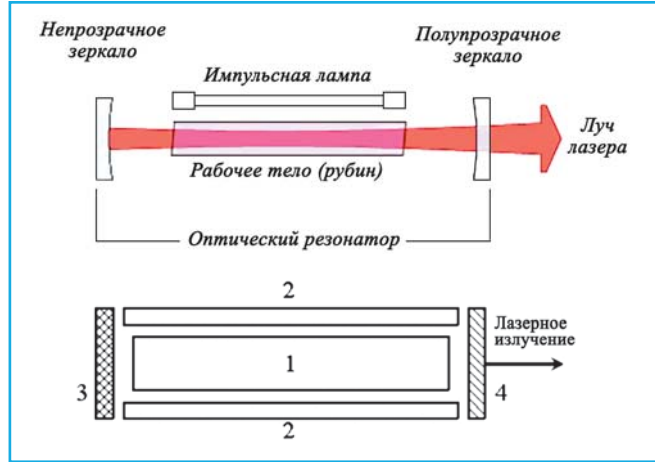
Для получения излучения на выходе усиливающей системы, обладающей инверсной заселенностью, необходимо превратить ее в генератор когерентного излучения. Режим, при котором в отсутствие внешнего излучения на выходе усилительного устройства появляется сигнал, называется генерацией. В основе генерации излучения в процессе работы лазера лежит третья идея, берущая начало в радиофизике и состоящая в использовании положительной обратной связи. Для реализации такой связи активную среду (в данном случае это рубиновый стержень) помещают в оптический резонатор, который обычно состоит из двух плоских или сферических зеркал (рис. 4.4), расположенных по обоим концам лазерного кристалла.

Одно из них обладает почти стопроцентным отражением, а другое – полупрозрачное (рис. 4.4), отражающее от 10 до 80%, и именно из него вырывается лазерный луч. Сам по себе лазерный стержень не может генерировать световое излучение. Для этого к нему нужно подвести энергию (этот процесс называется «накачка»). Причем существует некое пороговое значение энергии, при котором начинается генерация лазерного излучения. Накачка обычно осуществляется специальной лампой. Отражаясь в расположенных на его концах зеркалах, созданный луч перемещается вдоль кристалла, продолжая постепенно усиливаться. После большого числа последовательных отражений, в конце  $\sim 0.05$  доли секунды, благодаря резонаторам не только увеличивается интенсивность возникающих люминесцентных волн, но и происходит их преобразование в когерентный свет, выходящий за пределы лазерной установки. Это означает, что различные волны, формирующие световой пучок, обладают одинаковой фазой. Представление о когерентности волн дает рис. 4.5.

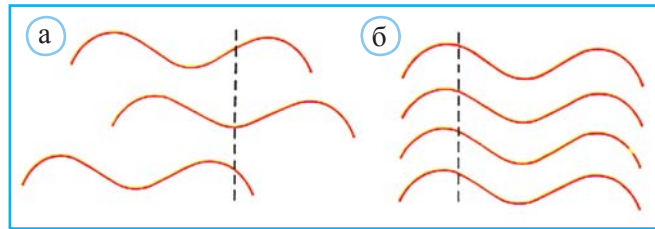
Получить когерентный свет – весьма трудная задача. Проблема заключается в том, что приходится жертвовать  $\sim 95\%$  испускаемого излучения. Очевидно, что



► **Рис. 4.4.** Принципиальная схема лазера: 1 – активный элемент; 2 – устройство накачки; 3 – зеркало со стопроцентным отражением; 4 – полупрозрачное зеркало (по Светцов, 2010)



► **Рис. 4.5.** некогерентные волны обладают неодинаковой фазой (максимумы волн не совпадают (а); у когерентных волн наблюдается совпадение их максимумов (б))



волна, распространяющаяся под углом к оси стержня, покинет установку уже после нескольких отражений или, быть может, даже не попав хотя бы на одно из зеркал. Такая волна не имеет той вероятности усилиться, какой обладает волна, движущаяся вдоль оси стержня. В итоге лазерный луч становится строго направленным. Стоит отметить, что усиление испытают лишь те волны, которые внутри расстояния между зеркалами укладываются целое число раз.

Вышедший свет окрашен в красный цвет, поскольку энергия квантов в излучаемой рубином волне составляет 1.8 эВ, а ее длина равна 6943 Å. Так совпало, что кристалл самого рубина окрашен в тот же цвет. Примесь атомов Cr в октаэдрическом кристаллическом поле приводит к поглощению зеленых и желтых лучей, поэтому только красный и фиолетовый лучи проходят внутри кристалла, а их смесь создает характерный для него красно-фиолетовый цвет. Поэтому красная окраска рубина усиливается флуоресцентным излучением.

## Основные типы лазеров

Существует большое количество типов лазеров, классифицируемых по самым различным признакам – агрегатному состоянию рабочего вещества, рабочей дли-

не волны, способу накачки, мощности излучения, режиму генерации и т.д. Ниже, основываясь на агрегатном состоянии их активной среды, будут рассмотрены три главных типа лазеров: а) твердотельные (импульсные и непрерывные), б) газовые и в) полупроводниковые (инжекторные). Хотя полупроводниковые лазеры по агрегатному состоянию являются твердотельными, они выделяются в особую группу из-за специфического механизма генерации излучаемых ими лучей.

### Твердотельные лазеры

Кристаллические вещества, используемые для генерации лазерного излучения, включают оксиды, гранаты, фториды и ванадаты. Наиболее типичными примерами служат сапфир, иттрий-алюминиевый гранат, гадолиний-галлиевый гранат, иттрий-литиевый фторид и ванадат иттрия, также известный как ортованадат иттрия.

В самом начале их изучения тщательный анализ ансамбля свойств рубина, приведенный Т. Майманом в статье «Оптические и микроволновые опыты в рубине», опубликованной за много месяцев до создания рубинового лазера, вдохновил этого исследователя испытать рубин для получения лазерного эффекта. Впечатляющий опыт Т. Маймана стимулировал поиск других пригодных для этих целей материалов. Принимая во внимание, что активирующие лазерное излучение атомы должны иметь близкую к Cr электронную структуру, логично было допустить, что в первую очередь элементы группы редких земель в определенных структурных типах должны способствовать созданию лазерных лучей.

В дальнейшем это подтвердилось на примере Nd, входящего в структуру (Y,Al)-граната, Dy во флюорите, Nd в шеелите, Nd-стекла и других кристаллов. Некоторые представители лазерных кристаллов этого типа, объединенных под названием твердотельных, представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

#### Основные материалы и характеристики твердотельных лазеров

Материал	Активатор	Концентрация активатора, ат.%	Длина излучаемой волны, мкм	КПД, %
Рубин $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}^{3+}$	0.03–0.05	0.694	1
Nd:YAG $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	$\text{Nd}^{3+}$	1–3	1.06	4
Стекло (с Nd) (с Er)	$\text{Nd}^{3+}$ $\text{Er}^{3+}$	2–6 1	1.06 1.54	8 3
Алюминат Y с Nd $\text{YAlO}_3$	$\text{Nd}^{3+}$	3	1.06	1
Nd:NaLa( $\text{MoO}_4$ ) <sub>2</sub>	$\text{Nd}^{3+}$	2	1.06	2.5
Флюорит Dy:CaF <sub>2</sub>	$\text{Dy}^{3+}$	0.02	2.36	2
Gd,Ga,Sc-гранат $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$	$\text{Cr}^{3+}$		0.7–0.9	2–3
Сапфир $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ti}^{3+}$	0.1	0.7–0.98	3
Александрит $\text{BeAl}_2\text{O}_4$	$\text{Cr}^{3+}$		0.7–0.82	2–3
Щелочные галогениды NaCl, LiF, KBr, RbJ и др.	F-центры		0.5–4 (от LiF до RbJ)	30

Твердотельные лазеры подразделяются на импульсные и непрерывные. Среди импульсных лазеров, а также работающих в свободном режиме, при котором излучение состоит из последовательности нерегулярных по амплитуде и временному положению импульсов (у них большая мощность, оптическая однородность и нет перегрева благодаря высокой теплопроводности), более распространены устройства на рубине, неодимовом стекле и иттрий-алюминиевом гранате с добавками Nd.

Концентрация активных примесей в этих кристаллах составляет от 0.05 до нескольких процентов (по массе). Активные элементы (кристаллическая основа + активные ионы) изготавливаются в виде стержней с отполированными торцевыми поверхностями, с нанесенными на них зеркальными покрытиями или с обработанной поверхностью для эффективного использования первичного возбуждающего излучения в процессе накачки (табл. 4.2) (Светцов, 2010).

Таблица 4.2

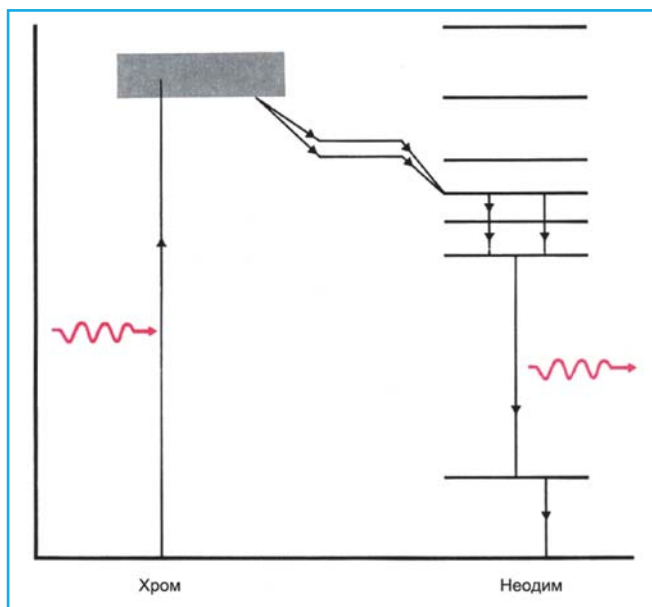
Размеры лазерных стержней

Материал	Длина, мм		Диаметр, мм	
	максимальная	типичная	максимальный	типичный
Рубин	300	100	25	10
Nd-стекло	1000	300	75	14
Nd-ИАГ	150	75	10	5

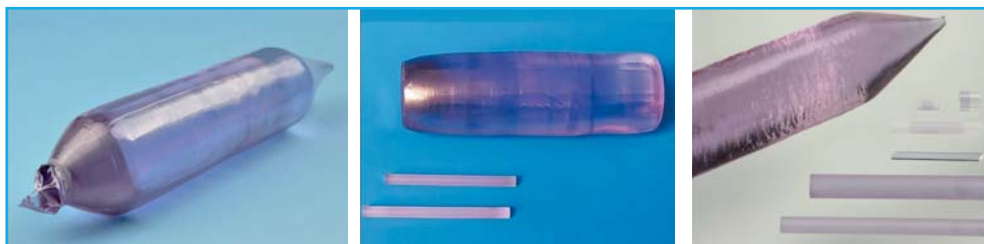
Процессы, связанные с созданием лазерного луча в рубине, достаточно подробно были рассмотрены выше. Стоит добавить, что лазер на рубине (694 нм) отличается большой мощностью импульса. При длительности  $10^{-3}$  с его энергия составляет сотни Дж, а частота повторения импульсов может достигать нескольких кГц.

Длина волны лазера на неодимовом стекле составляет 1.06 мкм и относится к ИК-области спектра. Эти устройства представляют собой относительно большие стержни, длина которых достигает 100 см, а диаметр 4–5 см. Энергия импульса такого стержня 1000 Дж за  $10^{-3}$  с. В лазере на основе стекла могут быть использованы два разных активатора (Nd и Cr), способствующие получению непрерывного излучения (рис. 4.6). При этом Cr играет роль сенсibilизатора, который поглощает энергию возбуждения в широком спектральном диапазоне и передает ее основным (активным) ионам. Введение этих двух ионов обусловлено тем, что на энергетической диаграмме у атомов Nd есть необходимые уровни, электронный переход между которыми обеспечивает создание лазерного излучения. Однако при этом отсутствует энергетическая зона, определяющая поглощение широкого набора волн возбуждающего излучения. Такая зона создается атомами Cr, а накопленная благодаря их присутствию энергия затем передается атомам Nd, излучающим лазерный свет.

Чрезвычайно широкое применение получили лазеры на основе кристаллов иттрий-алюминиевого граната. Это обусловлено тем, что они выгодно отличают-



▲ **Рис. 4.6.** Энергетическая диаграмма атомов Cr и Nd в стекле, поясняющая процесс сенсбилизации: атомы Cr поглощают фотоны возбуждающего излучения, а изменение энергии электронов в атомах Nd сопровождается испусканием квантов видимого света



▲ **Рис. 4.7.** Кристаллы иттрий-алюминиевого граната, выращенные методом Чохральского

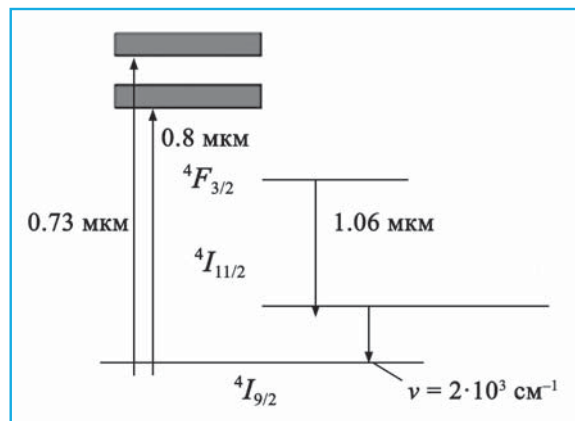
ся от многих других классов лазерных материалов изотропией свойств, высокой механической прочностью и теплопроводностью, а также хорошей оптической однородностью.

Беспримесный иттрий-алюминиевый гранат  $Y_3Al_5O_{12}$  образует бесцветные оптически изотропные кристаллы с кубической кристаллической структурой. Их синтез проводится по методу Чохральского из оксидов, при температурах 1500–1600 °С (рис. 4.7). Концентрация активирующей примеси  $Nd^{3+}$  в YAG ограничена величиной 1.0–1.5 ат.%, а длина излучаемой волны равна  $1.06 \text{ мкм} = 1060 \text{ нм}$ , т.е. относится к ИК-области спектра.

На рис. 4.8 представлена энергетическая диаграмма катионов  $\text{Nd}^{3+}$ .

Изображенные на этой диаграмме энергетические уровни и зоны определяются разными вариантами распределения внешних электронов у катиона  $\text{Nd}^{3+}$ . Атом  $\text{Nd}$  характеризуется их конфигурацией  $4f^4 6s^2$ , а его 3-валентный катион –  $4f^3$ . Значение побочного (орбитального) квантового числа  $l$  у электронов 4f-орбиталей может принимать значения  $+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$ . По правилам Хунда заполнение орбиталей идет с максимальных положительных значений орбитального момента. Символы, характеризующие энергетические состояния электронов у катиона  $\text{Nd}^{3+}$ , представлены на рис. 4.8 в виде термов, подробно рассмотренных в главе 2. Напомним, что в данном случае у катиона  $\text{Nd}^{3+}$  величина  $L = \Sigma l$  в основном состоянии равна 6, что приводит к букве I в символе соответствующего терма. Спиновая мультиплетность  $2S+1$  при трех 4f-электронах равна  $4 \rightarrow {}^4I$ ; полный момент  $J = L \pm S$ ;  $L - S = 12/2 - 3/2 = 9/2$ . Терм в данном случае  ${}^4I_{9/2}$ . Если  $L + S$ , то получим  $12/2 + 3/2 = 15/2$ . Обе ситуации соответствуют антипараллельной (9/2) или параллельной (15/2) ориентации полного орбитального и спинового моментов. Возможны промежуточные квантованные по углам ( $60^\circ$  или  $120^\circ$ ) взаимные ориентации, при которых суммы обоих моментов будут равны  $13/2$  и  $11/2$ . Но кроме того заполнение орбиталей может идти с нарушением правил Хунда, также создавая промежуточные уровни возбужденных состояний. В данном случае  $L - S = 12/2 - 1/2 = 11/2$ , если при  $l = +3, +2, +1, 0 \dots$  электроны на двух орбиталях имеют противоположные спиновые моменты, т.е. терм такого основного уровня запишется как  ${}^2I_{11/2}$  (этот уровень не показан на рис. 4.8). Уровни возбужденных состояний допускают распределение электронов на 4f-орбиталях с пропусками:  $l = +3e, \square, +1e, \square, -1e, \square, \square$ . В этом случае  $\Sigma l = 3 \rightarrow {}^4F$ , а полный момент  $J = L \pm S$  при  $L - S = 6/2 - 3/2 = 3/2$ . Соответственно терм возбужденного состояния в данном случае представлен в виде  ${}^4F_{3/2}$ . На рис. 4.8 показаны также длины волн, поглощение которых меняет энергию электронов у катиона  $\text{Nd}^{3+}$ , переводя их из основного состояния в зоны возбужденных состояний (0.73 и 0.8 мкм), а также длина испускаемой ИК-волны (1.06 мкм) лазерного света и частота испускаемой волны при возврате электрона в первоначальное состояние ( $2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ). Следует подчеркнуть, что переход электрона на метастабильный уровень  ${}^4F_{3/2}$  происходит чрезвычайно быстро, в течение  $\sim 0.1$  мкс. Вместе с тем лазерный переход

► Рис. 4.8. Энергетические уровни катионов  $\text{Nd}^{3+}$



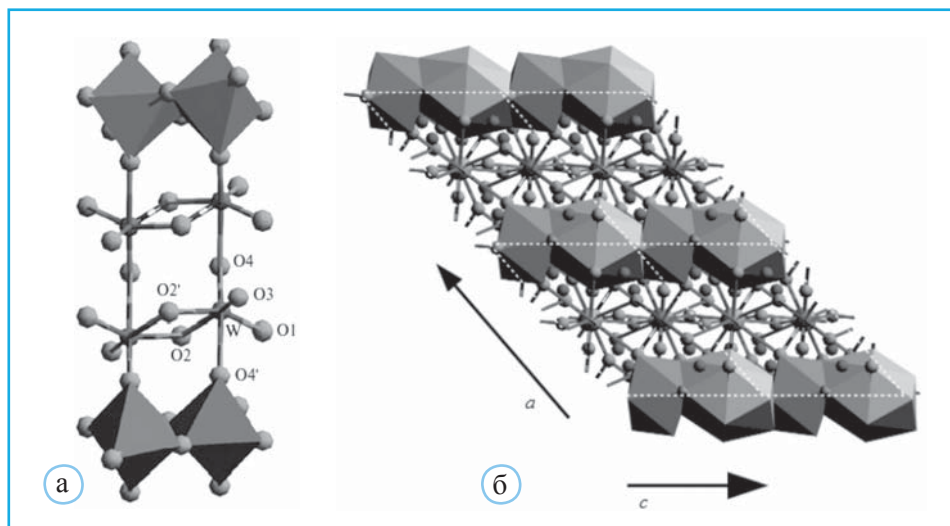
с этого уровня  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$  (3 электрона с  $l = 1, 2, 3$ ) с излучением волны с длиной  $\lambda = 1.06$  мкм происходит с малой вероятностью, поскольку он является вынужденным, и кроме того время жизни уровня  ${}^4F_{3/2}$  относительно велико.

Таблица 4.3

Основные характеристики наиболее распространенных твердотельных Nd-лазеров (данные Demidovich et al., 1998)

	Nd:YAG	Nd:KGW	Nd:BEL	Nd:YVO <sub>4</sub>
Формула	Nd:Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Nd:KGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Nd:La <sub>2</sub> Be <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nd:YVO <sub>4</sub>
Длина, мм	8	5	2.2	1
Концентрация Nd, ат.%	8	5	2.2	1
Время жизни возбужденного состояния, мкс	240	99	106	99
Длина излучаемой волны, нм	1064.15	1067.2	1070–1079	1064.3

Известны и другие твердотельные лазеры, испускающие волны приблизительно той же длины (табл. 4.3), что и кристаллы ИАГ с добавкой Nd. Во всех этих кристаллических матрицах излучение связано с наличием метастабильного уровня внутри энергетической диаграммы катионов Nd и с их особой рассмотренной выше ролью. Кроме YAG:Nd, три других, упомянутые в табл. 4.3 соединения, характеризуются низкосимметричными структурами, благодаря чему они способны создавать поляризованное излучение. Это существенно при дальнейшем его преобразова-



▲ Рис. 4.9. Сдвоенные колонки из WO<sub>6</sub>-октаэдров, параллельные [001] в структуре KGW – Nd:KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (а); колонки из связанных по ребрам квадратных антипризм с атомами Gd в центре и искаженных К-икосаэдров, параллельные [001] (б) (по Pujol et al., 2001)



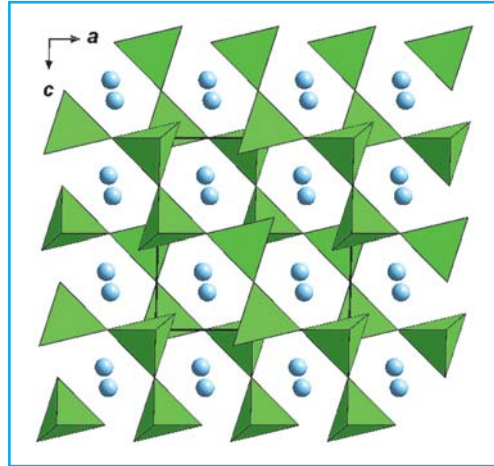
нии во вторую гармонику с удвоенной частотой. Кратко отметим некоторые их структурные особенности.

Из-за низкой теплопроводности кристаллов  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  (Nd:KGW) интервалы между импульсами при их использовании достигают 5 мин ( $\lambda = 1067.2$  нм), что в ряде случаев уменьшает их эффективность, по сравнению с ИАГ. В их структуре (рис. 4.9, а) связанные по ребрам октаэдров  $[\text{WO}_6]$ , формируют двойные колонки вдоль  $[001]$ . Атомы К в искаженных икосаэдрах и Gd в томсоновских кубах (к.ч. 12 и 8 соответственно) расположены между соседними колонками из  $[\text{WO}_6]$  октаэдров. Связанные по ребрам полиэдры  $\text{GdO}_8$  и  $\text{KO}_{12}$  также образуют колонки вдоль  $[001]$  (рис. 4.9, б).

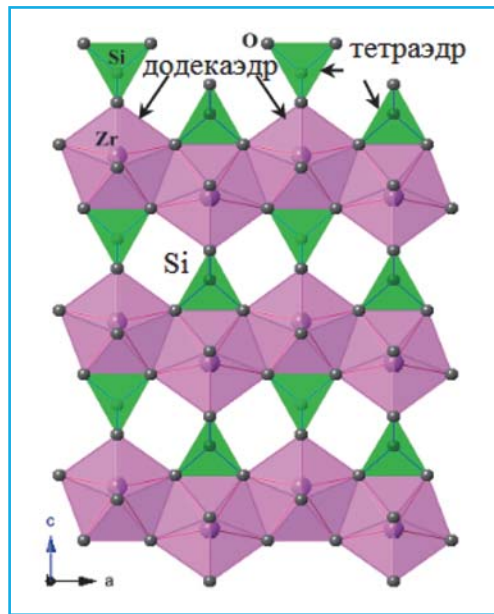
Основу структуры  $\text{Nd}:\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$  (Nd:BEL) образует каркас из Be-тетраэдров, в полостях которого расположены атомы редкоземельных элементов в 10-вершинных полиэдрах с неравными расстояниями РЗЭ – О (рис. 4.10). При этом подчеркнуто, что в отличие от силикатов в этой структуре слой состава  $\text{Be}_2\text{O}_3$  имел бы слишком высокий отрицательный заряд (-6), что привело бы к ее неустойчивости.

Согласно (Jenssen et al., 1976), эффективность излучения  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5:\text{Nd}$  (BEL:Nd) выше, по сравнению с  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$  (YAG:Nd). Энергия импульса BEL:Nd равна 450 мДж при излучаемой волне ( $\lambda = 1.079$  нм), генерируемой стержнем с размерами 6.4 мм в диаметре и 76 мм в длину, тогда как в аналогичных условиях энергия импульса YAG:Nd = 160 мДж. Однако благодаря высокой теплопроводности и по продолжительности импульса YAG:Nd обладает заметным преимуществом перед BEL:Nd.

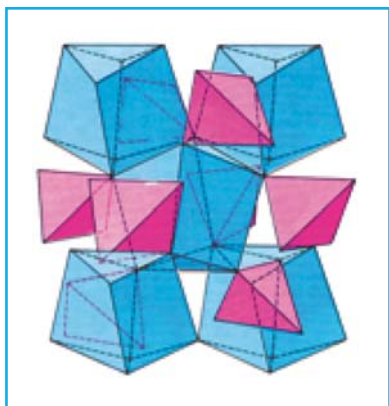
Лазер с составом  $\text{Nd}:\text{YVO}_4$  кристаллизуется в структурном типе циркона (рис. 4.11), в основе которого полиэдрический каркас из (Y, Nd)-восьмивершин-



▲ Рис. 4.10. Структура  $\text{Nd}:\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$  (по Harris, Yakel, 1968). Атомы редких земель отмечены голубыми шарами



▲ Рис. 4.11. С.т. циркона, к которому относится  $\text{Nd}:\text{YVO}_4$



▲ **Рис. 4.12.** Структурный тип шеелита, к которому относится Nd:LiYF<sub>4</sub>

тельной чертой этих кристаллов является высокая прозрачность в УФ-области, что благоприятно для накачки ксеноновыми лампами.

В главе 3 было сказано, что лантановый скандоборат LaSc<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> (LSB) при воздействии УФ-лучей ( $\lambda = 395$  нм) создает люминесцентное свечение с длиной волны 610–630 нм. Интересно, что согласно (Чижиков, 2001), при замене Eu<sup>3+</sup> на Nd<sup>3+</sup> в том же скандоборате LaSc<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup> поглощение ИК-волны длиной 808 нм, выходящей из лазерного светодиода (Light Emission Diode – LED), создает лазерный ИК-луч с длиной 1060 нм. Таким образом, в зависимости от структуры энергетической диаграммы атомов активатора в одном случае La-скандоборат со структурным типом хантита (рис. 3.10) является люминофором, а в другом – генератором лазерного излучения.

Детальный сравнительный анализ основных характеристик твердотельных лазеров, содержащих Nd, представлен в работе (Barnes et al., 1990). Отмечено, что чрезвычайно важным обстоятельством оказывается эффективность поглощения энергии в процессе накачки. Выбор того или иного материала диктуется рядом факторов: импульсным или непрерывным режимом работы, мощностью луча, конструктивными возможностями, дизайном и т.д. Nd:YAG с его высокой теплопроводностью наиболее часто удовлетворяет большинству требований. При оценке применения лазерных кристаллов нужно понимать, что высокая теплопроводность материала способствует более гомогенному распределению в объеме материала теплового поля, а также характеру оптических, электрических и механических свойств. Низкая теплопроводность приводит к перегреву материала и снижению эффективности генерации лазерного излучения.

### Газовые лазеры

Газовые лазеры существенно отличаются от подобных устройств на основе рубина и других материалов, рассмотренных в предыдущем разделе. Начало исто-

ников и VO<sub>4</sub> тетраэдров. Этот материал широко используется для производства микролазеров, хотя энергия излучаемых им импульсов сравнительно невысока. В ряде сообщений обосновывается его применение в рамановской спектроскопии.

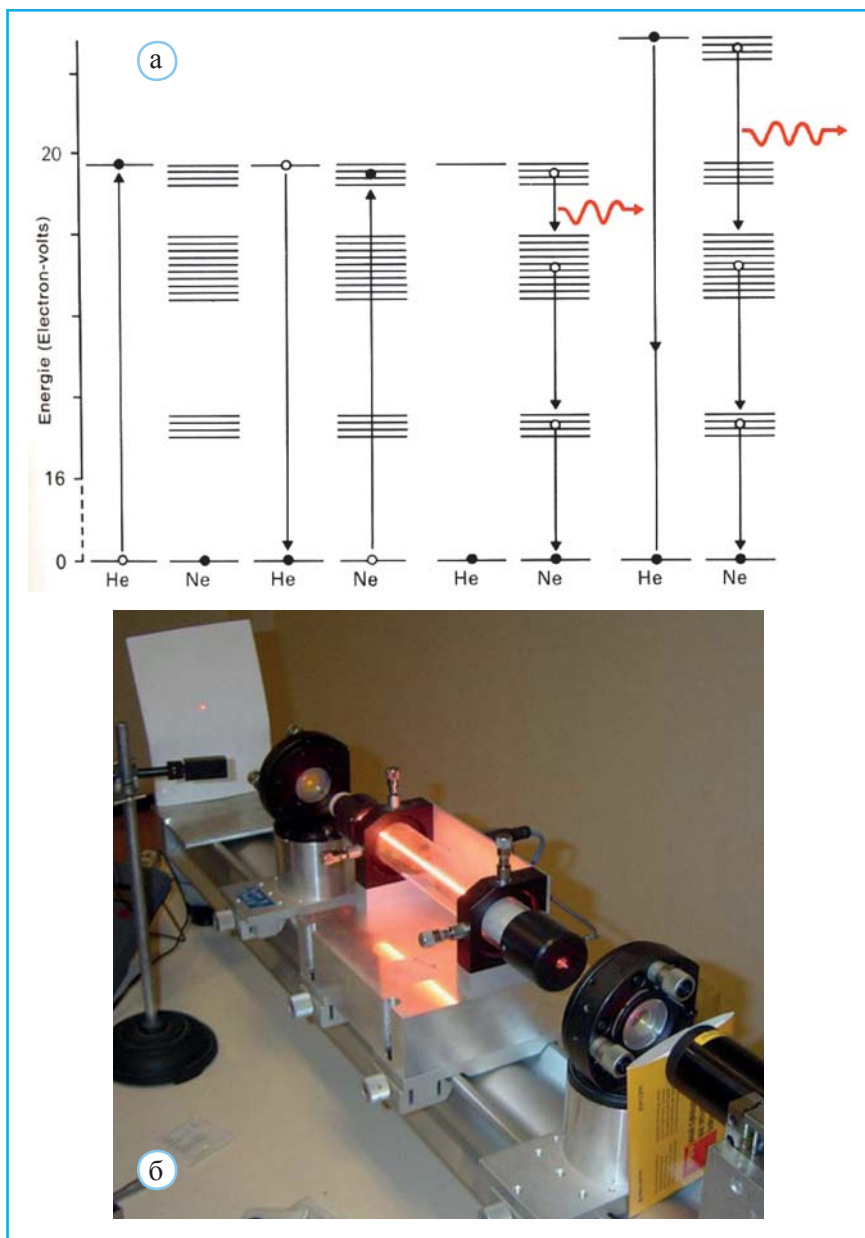
Легированный неодимом фторид иттрия-лития Nd:LiYF<sub>4</sub> (Nd:YLF) со структурным типом шеелита (рис. 4.12) – еще один материал, применяемый для создания твердотельных лазеров. Его кристаллы характеризуются длительным временем жизни энергетического уровня неодима <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> (540 мс). При более низкой, чем у Nd:YAG, теплопроводности тем не менее на этом лазере удается получить хорошее качество выходящего луча (волны ИК-диапазона с длинами 1047 нм и 1053 нм). Еще одной отличительной чертой этих кристаллов является высокая прозрачность в УФ-области, что благоприятно для накачки ксеноновыми лампами.

рии их создания относится к 1958 г., когда Ч. Таунс и А. Шавлов обосновали, что вынужденное излучение может быть связано не только с радиоволнами, но и со световыми. В той же публикации отмечено, что в установках такого рода активной средой могут служить пары калия внутри стеклянной трубки. После этих заключений было довольно неожиданным, когда через два года первый лазер был создан на основе не газа, а рубина. Дело в том, что одним из условий работы лазера является отсутствие взаимодействия между атомами, создающими вынужденное излучение. Это – важное условие, поскольку иначе меняется структура их энергетической диаграммы. В газовой среде атомы или молекулы достаточно удалены друг от друга. Хотя между ними происходят столкновения, все же большую часть времени они изолированы и, таким образом, практически исключается их взаимное влияние.

Уже через несколько месяцев после демонстрации Майманом первого лазера американский физик с азербайджанскими корнями Али Джаван со своими коллегами, работавшие в компании Белл, создали первый газовый лазер (Brown, 1969). В этой установке газовая смесь, состоящая на 90% из гелия и на 10% из неона, помещалась в стеклянную трубку, в которой кварц на краях играл роль зеркальных отражателей (кварц с тонким покрытием из диэлектрика – прозрачный для многих волн, термостойкий материал). В этом случае набор волн, образующих лазерный луч, создается атомами Ne.

Главная проблема при создании газового лазера была связана с поиском способа накачки, позволявшей перевести атомы Ne в возбужденное состояние. Это осуществляется с помощью атомов гелия. При пропускании тока через газовую смесь электронным ударом происходит перевод атомов Ne в возбужденное состояние. Соответствующий ему энергетический уровень совпадает с уровнем возбужденного состояния у Ne. Каждый раз, когда атом Ne в возбужденном состоянии сталкивался с атомом Ne в основном состоянии, происходила передача энергии от Ne к Ne. Многочисленные столкновения в газовой среде приводили к легко достижимой и устойчивой инверсии заселенности энергетических уровней у атомов Ne. В результате они оказывались способны к усилению света вынужденным излучением. В отличие от рубина, который излучал вспышками или импульсами, газовый лазер создает непрерывное излучение, которое обладает меньшей мощностью, но высокой степенью когерентности и монохроматичности. Кроме того, оно модулируется с высокой точностью, что уже в первых установках этого типа было использовано для телекоммуникаций.

Впоследствии и другие газы (например,  $\text{CO}_2$ , Ar и др.) были предложены в качестве активных сред газовых лазеров. Во всех этих устройствах использовались квантовые переходы в атомах или молекулах, с частотами возникающих волн в диапазоне от ультрафиолетовой до далекой инфракрасной частей спектра. Большинство первых из них, включая лазер А. Джавана, создавали излучение с длиной волны, относящейся к ИК-области. Однако потом, меняя параметры установки, с использованием гелий-неонового лазера (рис. 4.13) получили излучение в красной области видимой части спектра. Использование современных способов возбуждения и применение газа под высоким давлением способны повысить мощность лазеров этого типа. Они позволяют осваивать далекий инфракрасный диапазон, а также диапазоны УФ и рентгеновского излучения.



▲ **Рис. 4.13.** Электронные переходы в газовом лазере с составом 90% He и 10% Ne (а). При пропускании тока через газовую смесь в результате столкновения с электроном происходит перевод атомов He в возбужденное состояние на энергетический уровень ~20 эВ. Затем он передает свою энергию атому Ne, энергия которого соответствует зоне возбужденных состояний. Атом неона достигает основного уровня в несколько этапов, первый из которых сопровождается испусканием ИК-квантов. При переходе атомов на более высокие уровни (на рис. а справа) происходит испускание квантов видимого света. Внешний вид He-Ne-лазера (б) (по Светцову, 2010)

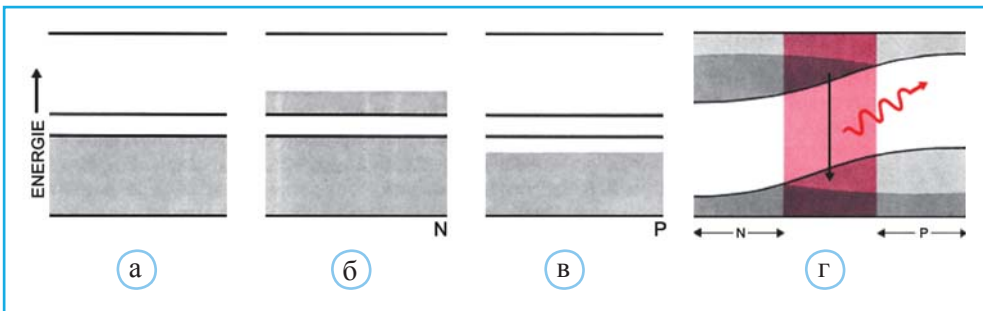
## Полупроводниковые лазеры

Рассмотренные выше лазеры характеризуются сравнительно невысокими значениями КПД. Более высокими значениями КПД обладают полупроводниковые лазеры. К началу 1960 г. стало ясно, что кристаллы некоторых полупроводников могут стать лазерами, если возбуждающий атомы ток будет достаточно сильным. Один из таких кристаллов – фосфид галлия GaP со структурным типом сфалерита ZnS задолго до появления первых рубиновых лазеров привлек внимание физиков тем, что при пропускании через него тока появлялось красное свечение. Затем было найдено, что кристаллы близкого состава GaAs дают инфракрасное свечение. Все это свидетельствовало о том, что полупроводники трансформируют часть электрической энергии в фотоны.

К концу 1962 г. было установлено, что для генерации лазерного луча плотность тока должна составлять  $10\,000\text{ А/см}^2$ , что привело к необходимости охлаждать полупроводник жидким азотом. Принцип работы полупроводникового лазера иллюстрирует рис. 4.14, где приведены энергетические зоны в кристаллах полупроводников с разным типом проводимости.

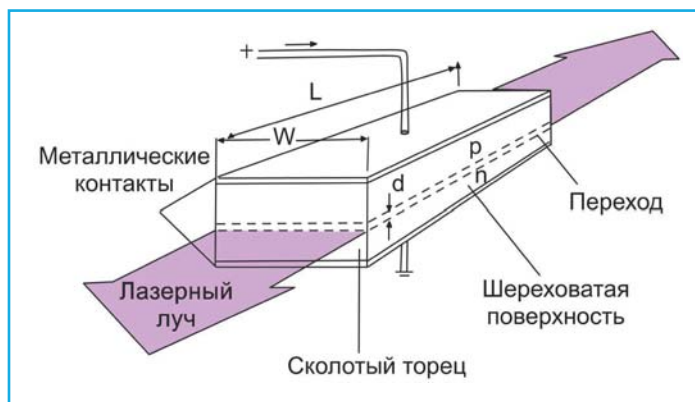
Ситуация, изображенная на рис. 4.14, а, возможна при температуре абсолютного нуля. При обычной температуре, если ширина запрещенной зоны невелика, некоторое количество электронов переходит в зону проводимости, оставляя дырки в валентной зоне. Добавляя в кристалл небольшое количество соответствующих примесей (например, примесь P в кристалле Si), можно добиться того, что зона проводимости будет содержать электроны в преобладающем количестве, по сравнению с дырками в валентной зоне (рис. 4.14, б). Такой полупроводник называется n-типа.

При введении в кристалл примесей другого типа (например, примесь Al в кристалле Si) полупроводник может получить избыток дырок в валентной зоне (рис. 4.14, в). Такой полупроводник называется p-типа. Ситуация, которая в этом разделе представляет интерес, изображена на рис. 4.14, г и отражает контакт полу-



▲ **Рис. 4.14.** Схема получения лазерного луча при контакте полупроводников с разным типом проводимости: а – энергетическая диаграмма полупроводника; б – полупроводник N-типа (электронный) с примесными атомами, избыточные электроны которых занимают низкие энергетические состояния в зоне проводимости; в – полупроводник P-типа (дырочный) с примесными атомами, недостающие электроны которых создают дырки в валентной зоне; г – рекомбинация электронов и дырок, сопровождающаяся излучением световых квантов (по Brown, 1969)





▲ Рис. 4.15. Схема устройства полупроводникового лазера



▲ Рис. 4.16. Полупроводниковые лазеры, генерирующие световые волны разной длины (снизу вверх: 660 нм, 635 нм, 532 нм, 520 нм, 445 нм, 405 нм)

проводников p- и n-типа. При этом возникает переходная область шириной несколько сот ангстрем, в которой электроны из зоны проводимости полупроводника n-типа могут рекомбинировать с дырками валентной зоны полупроводника p-типа, испуская фотоны (рис. 4.15).

Усиление излучаемых волн происходит в узком месте контакта обоих полупроводников, поскольку их гладкие отполированные поверхности работают как зеркала. Причина, по которой эти лазеры более эффективны, заключается в том, что практически каждый электрон, находящийся в зоне проводимости полупроводника n-типа, испускает фотон. В число их преимуществ следует включить и то, что мощность луча контролируется подаваемым электрическим напряжением и



соответственно излучение может быть легко промодулировано при передаче звука или изображения (рис. 4.16).

В 1970 г. практически одновременно Ж. Алферов с Д. Гарбузовым в СССР, а также М. Паниш с И. Хайяши в США продемонстрировали генерацию лазерного луча на контакте  $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$  – полупроводника p-типа с GaAs – полупроводником n-типа. Такого рода лазерные полупроводниковые диоды с непрерывной генерацией излучения при комнатной температуре получили название гетероструктур. Их дальнейшие исследования в сочетании с совершенствованием технологий синтеза позволили получать внутри одного кристалла зоны с разным типом проводимости. В 2000 г. за достижения в электронике Ж.И. Алферов, Дж. Килби и Г. Кремер были удостоены Нобелевской премии по физике.

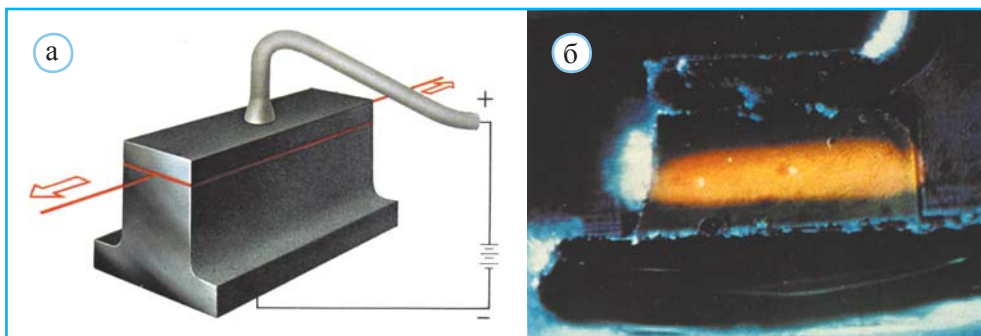
Вскоре после создания лазера на основе GaAs со структурным типом сфалерита ZnS было найдено, что, варьируя температурой, можно менять длину излучаемой волны от 900 нм при комнатных условиях до 840 нм при ее понижении. При замещении в различных пропорциях As на P в структуре GaAs можно получить пучок с длинами волн в интервале от 610 до 840 нм. При использовании смешанных кристаллов с участием Ga, In и As создается лазерное излучение с еще большим диапазоном длин волн: 840–3100 нм, охватывая и дальнюю инфракрасную область.

## Лазерные светодиоды и оптическая накачка

Под термином полупроводникового часто подразумевают гибридный лазер, состоящий из мощного светодиода, который создает накачивающую вспышку, и наклеенного на него твердотельного лазерного кристалла. В таких устройствах механические деформации от нагрева меньше сказываются на излучающем кристалле.

Таким образом, для подкачки энергии в полупроводниковый лазер наряду с электрическим напряжением можно применять и оптическую вспышку. Проблема заключается в том, что световой луч должен быть достаточно интенсивным. Однако даже при этом условии он далеко не всегда может проникать в глубь полупроводника. Академик Н.Г. Басов с соавторами предложили преодолеть эту трудность, воспользовавшись рубиновым лазером в качестве источника энергии для ее подкачки в полупроводниковый лазер на основе GaAs (рис. 4.17). Благодаря этому способу удалось увеличить мощность излучения до 30 кВт.

Позднее для этих целей стали использовать лазерные светодиоды. В твердотельном лазере с диодной накачкой (Diode-pumped solid-state laser, DPSS) в качестве источника оптической накачки используется лазерный диод (рис. 4.18). В лазерном светодиоде полупроводниковый кристалл изготавливают в виде очень тонкой прямоугольной пластинки. Такая пластинка по сути является оптическим светодиодом, где излучение ограничено в относительно небольшом пространстве. Один боковой слой кристалла легируется для создания n-области, а в другом слое соз-

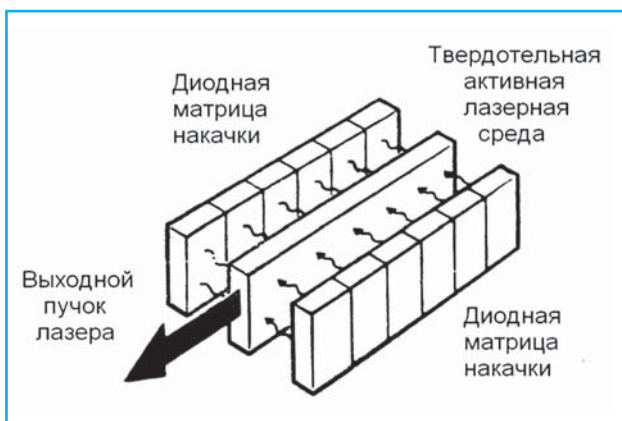


▲ **Рис. 4.17.** Полупроводниковый лазер (а) и созданный в нем световой луч (б). Верхняя часть лазера на рис. а содержит GaAs с примесью фосфора, играя роль р-полупроводника (Brown, 1969). Полупроводник n-типа (GaAs) находится в нижней части. Отполированные поверхности на контакте обоих блоков играют роль зеркал

дают р-область (рис. 4.18). В результате получается плоский р-n переход большой площади. Две стороны (торцы) кристалла полируются для образования гладких параллельных плоскостей, которые образуют оптический резонатор (зеркало) для создания когерентного света.

Лазер с диодной накачкой – разновидность твердотельного лазера (рис. 4.18). Лазеры этого типа характеризуются высокой эффективностью и компактностью по сравнению с газовыми и другими твердотельными лазерами. Их основное преимущество по сравнению с полупроводниковыми лазерами – высокое качество излучения, более высокая степень монохроматичности, более точная фокусировка и уменьшенная на два порядка расходимость выходящего луча (Barnes, 2007). Все эти особенности лазеров с диодной накачкой определяются тем, что частоты волн, используемых для накачки, соответствуют полосам поглощения атомов активирующих примесей в лазерных кристаллах.

Вместе с тем полупроводниковые лазеры проще в использовании и дешевле DPSS, имеют больший КПД. Лазерные полупроводниковые диоды изготавливаются



◀ **Рис. 4.18.** Схема устройства твердотельного лазера с диодной накачкой (из работы Астафурова, 2016)

в виде законченных дискретных элементов, которые требуют только электропитания и фокусировки, в то время как твердотельный лазер DPSS содержит много дополнительных, прецизионных деталей, чувствительных к ударам и вибрациям. Из-за высокой расходимости выходящего из полупроводниковых лазеров луча их основные преимущества могут быть эффективно реализованы лишь при использовании кристаллов с малой (порядка одного миллиметра) длиной.

Остается добавить, что в последние годы DPSS-лазеры приобрели особую популярность как источники излучения в лазерных указках зеленого, желтого и некоторых других цветов.

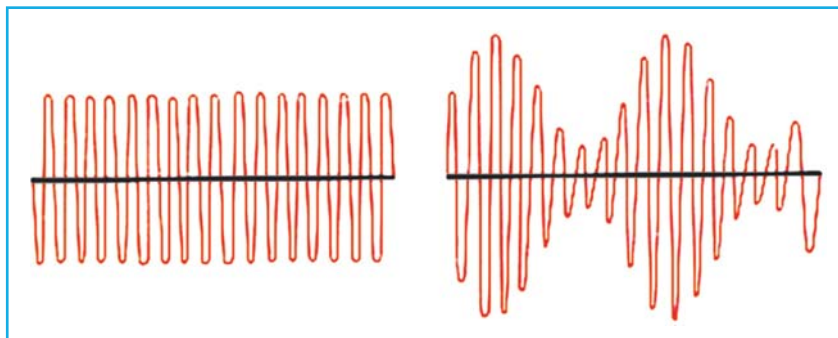
Оптическая накачка лазера подразумевает наличие источника света и оптической системы для концентрации этого света на рабочем теле лазера. Тип накачивающей лампы и лазер должны подходить друг другу по спектрам излучения и поглощения соответственно. Для наиболее эффективного использования энергии излучения лампы для накачки и лазерный стержень находятся в полости с зеркальной поверхностью. Благодаря этому удается направить большую часть света лампы на сам лазер и добиться большей эффективности его работы.

## Применение ИК-лазеров в волоконных линиях связи

С первых лет создания лазеров началось использование создаваемого ими монохроматического излучения для передачи информации. Принцип решения этой проблемы требует некоторых пояснений (Brown, 1969). Предположим, что речь идет о телефонной связи. Понятно, что каждый телефонный аппарат должен быть связан с телефонной станцией. Центральные станции, в свою очередь, связаны между собой и с другими городами. В результате число используемых при этом проводов оказывается огромным.

Человеческий голос охватывает частотный диапазон от 85 до нескольких тысяч Гц. Инженеры нашли, что в телефонии достаточно передавать звук в интервале от 200 до 4000 Гц, чтобы все сказанное можно было понять. Тогда получается, что если первый разговор передается в частотном интервале от 200 до 4000 Гц, то второй может быть передан в интервале между 4200 и 8000 Гц, при условии, что нормальные частоты будут восстановлены перед тем, как дойдут до слушателя. Телефонный кабель может передавать частоты до 12 млн герц. Соответственно по одному кабелю можно вести около 1500 разговоров одновременно. На каждом конце телефонной линии электрические фильтры разделяют транслируемые разговоры и возвращают их частоты к первоначальным значениям.

Теперь уместна еще одна аналогия. Представим себе полую трубу, на одном конце которой две лампы – зеленая и красная – одновременно передают сигналы, используя азбуку Морзе. Если на противоположном конце поставить стеклянную призму, то она разделит эти сигналы и позволит корреспонденту принимать лишь



▲ **Рис. 4.19.** Электромагнитная волна до и после модуляции

те, которые предназначены именно ему. Итак, в основе передачи информации с помощью электромагнитных волн лежит их модуляция (рис. 4.19).

Обычный свет состоит из ряда волн. Их промодулировать и демодулировать довольно сложно, они интерферируют между собой, производя то, что в электронике называется шумами. При использовании лазерного излучения эта проблема решается проще, поскольку лазерный луч монохроматический. Принцип его модуляции соответствует опытам с ячейкой шотландского физика Керра, который в 1875 г. открыл, что оптические характеристики света, который проходит сквозь кристалл, помещенный в электрическое поле, могут быть изменены. Сейчас для этих целей чаще используются кристаллы, обладающие спонтанной поляризацией, которые более подробно будут рассмотрены в главе, посвященной электрическим свойствам диэлектриков. Воздействуя на них упругими волнами, связанными с человеческим голосом, удастся промодулировать проходящий сквозь них лазерный луч.

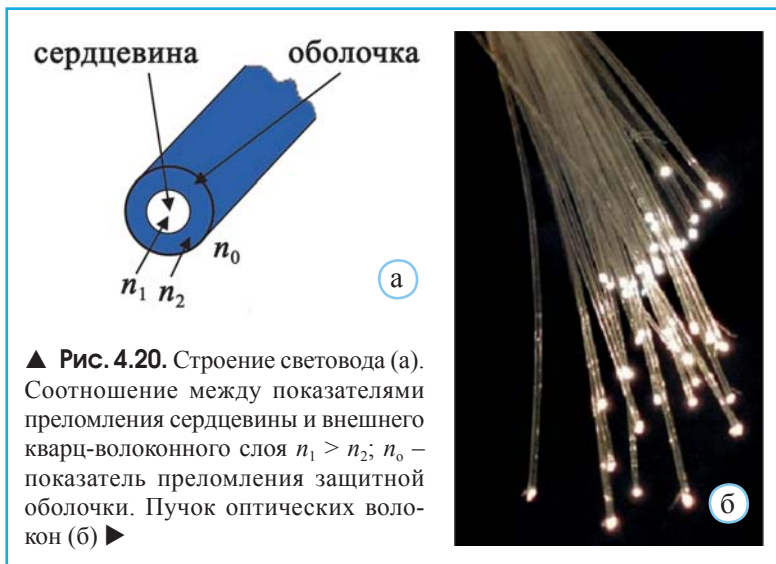
Волны лазерного луча имеют частоту на 3 порядка больше, чем волны, идущие по телефонному кабелю. Соответственно с помощью промодулированного светового луча можно одновременно вести миллионы телефонных разговоров и передавать несколько тысяч телевизионных сигналов. Рассмотрим более подробно, как «управляют» лазерным лучом. Его интенсивность  $\sim 1$  млн кВт на площади  $1 \text{ см}^2$  соответствует электрическому полю с разностью потенциалов 1 В на 1 см. Если этот пучок сфокусировать линзой так, чтобы его диаметр стал равным 0.01 мм, сопутствующее ему электрическое поле будет измеряться разностью потенциалов в 1 млрд В на 1 см. Эта огромная интенсивность соизмерима с электрическим полем в атоме, которое не позволяет электронам оторваться от ядра.

Большие интенсивности лазерного луча позволяют получать гармоники. Это – термин, который хорошо известен в музыке. Достаточно мощная звуковая волна, столкнувшись с препятствием, может заставить его излучать волны с частотами, в кратное число раз большими первоначальной. Например, если частота первоначально волны 1000 Гц, то она может породить гармоники с частотами 2000, 3000 Гц и т.д., которые называются второй, третьей и т.д. При этом реакция материала, излучающего эти гармоники, называется нелинейной, а кристаллы, способные менять эту важнейшую характеристику электромагнитных волн, относятся к кате-

гории нелинейно-оптических. Высокая интенсивность лазерного луча позволяет наблюдать эти нелинейные эффекты в области частот световых волн. Например, подобное преобразование лазерного излучения приводит к тому, что невидимый инфракрасный луч становится видимым.

Как показано в главе 7, управлять лазерным лучом способны ацентричные кристаллы, которые могут сохранять поляризованное состояние, предполагающее возможность присутствия в них полярных векторов, противоположные концы которых не могут быть совмещены операциями симметрии. Раньше других для этих целей начали использовать кристаллы KDP –  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Затем к ним добавились сегнетоэлектрические кристаллы Li-ниобата  $\text{LiNbO}_3$  и Li-танталата  $\text{LiTaO}_3$ , а теперь стали известны и другие технологически важные материалы, обладающие нелинейно-оптическими свойствами.

Процесс передачи информации с использованием лазерного луча помимо его модуляции предполагает необходимость чрезвычайно малых потерь при его распространении. Это достигается применением специальных световодов, способных уменьшить потери интенсивности при движении по ним светового пучка. Их внутренний диаметр равен  $\sim 4$  мкм, а внешний  $\sim 400$  мкм. Технология изготовления этих волокон предполагает формирование сердцевины (в центре) с большим показателем преломления и внешнего слоя с меньшим показателем преломления (рис. 4.20). Разница в их величинах обеспечивает полное внутреннее отражение светового луча на границе обоих слоев. Снаружи волокно окружено защитным покрытием. В процессе производства волокна сначала готовят заготовку, для получения которой через кварцевую трубку продувают газовую смесь  $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2$ . Трубку прогревают газовой горелкой при температуре  $1500^\circ\text{C}$ . При этом на внутренней поверхности трубки осаждается чистый кремнезем  $\text{SiO}_2$ . Это будет внешний слой световода. Затем процесс нанесения следующего слоя повторяется и в газовую смесь добавляется  $\text{GeCl}_4$ , создавая в центре область с более высоким показателем преломления.



Далее трубку прогревают до размягчения, и она за счет сил поверхностного натяжения сжимается в сплошной стержень. После этого стержень помещают вертикально, нагревают нижний конец и вытягивают до стандартного диаметра.

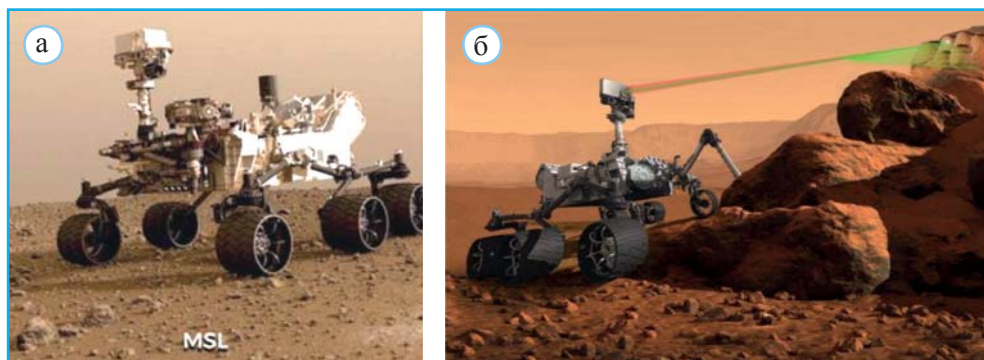
Впервые передачу лазерного луча по оптическому волокну с сильным затуханием осуществили в 1961 г. В 1966 г. характеристики световодов улучшили в 50 раз. Теперь уже информационные сигналы передаются без усилителей на расстояние более 10 тыс. км.

## Лазерные кристаллы в аналитических установках на борту космических аппаратов

Области применения лазерных кристаллов чрезвычайно разнообразны – медицина, оборонная промышленность, голография, рамановская спектроскопия и др. Особый интерес к лазерам определяется их современным использованием в аналитических установках при исследовании планет земной группы (Pushcharovsky et al., 2021).

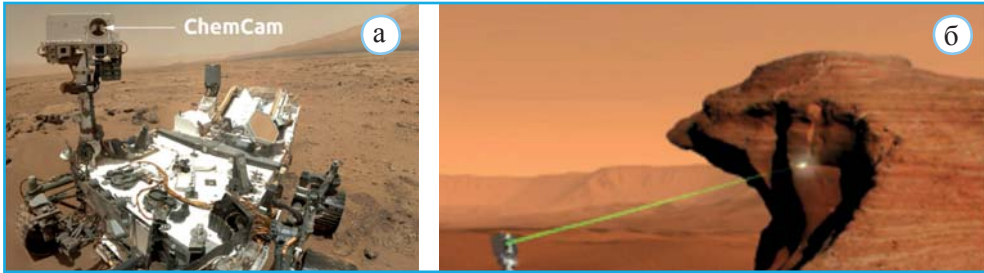
Познание геологии мантии Земли и других планет Солнечной системы – одна из важнейших задач наук о Земле на современном этапе. Ключевые разделы этой проблемы занимают важное место в программах космических исследований. Прогресс в техническом обеспечении экспериментов, направленных на изучение состояния планетного вещества, оказался тесно связан с выращиванием технологически важных лазерных и нелинейно-оптических кристаллов.

В последние годы в рамках миссий НАСА «Марсианская научная лаборатория» и «Марс-2020» на Марс было запущено два марсохода – «Кьюриосити» и «Персеверанс» (рис. 4.21).



▲ **Рис. 4.21.** Марсоходы Curiosity (2012 г.) (а) и Perseverance (2021 г.) (б). На вращающихся мачтах установлены лазерные анализаторы ChemCam (Марс 2012) и SuperCam (Марс 2020) с телескопом

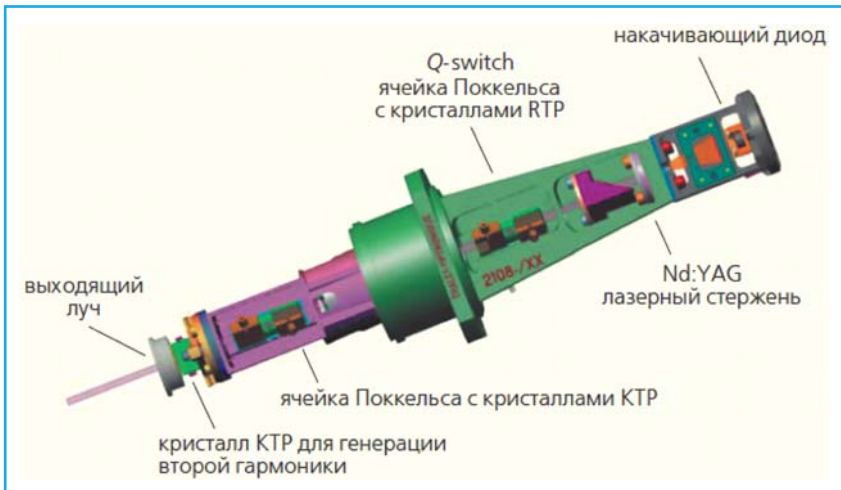




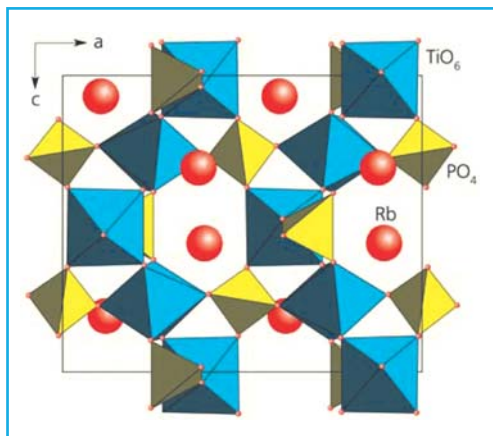
▲ **Рис. 4.22.** Мачта с анализатором ChemCam (а). Лазерный луч ионизирует породу с расстояния 7 м (б) (<https://mars.nasa.gov/msl/spacecraft/instruments/chemcam/>)

Для химического и минерального анализа марсианских пород и почв на марсоходах «Кьюриосити» и «Персеверанс» использованы лазерные установки ChemCam (Марс 2012) и SuperCam (Марс 2020) (Faurel et al., 2012; Maurice et al., 2021). Представление о лазерном дистанционном зондировании дает рис. 4.22.

Первичный лазерный луч с длиной волны  $1.064 \text{ мкм} = 1064 \text{ нм}$  (ИК-область, Nd:ИАГ-стержень) в указанных установках (рис. 4.23) пропускается через электрооптический модулятор на основе кристаллов RTP –  $\text{RbTiO}(\text{PO}_4)$ , который обеспечивает требуемую продолжительность и повторяемость лазерных импульсов и может работать в интервале температур от  $-50$  до  $+80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Характерная особенность структуры RTP, как и всех представителей структурного типа  $\text{K}(\text{Rb})\text{TiOP}(\text{As})\text{O}_4$ , – смешанный каркас, образованный  $[\text{TiO}_6]$ -октаэдрами и  $[\text{P}(\text{As})\text{O}_4]$ -тетраэдрами, в полостях которого размещаются катионы щелочных металлов (рис. 4.24). Положение



▲ **Рис. 4.23.** Схема устройства импульсного лазерного анализатора ChemCam (Maurice et al., 2021). Генерируемый Nd:ИАГ луч направляется на модулятор добротности (*Q-switch*), функцию которого играет ячейка Поккельса. Благодаря этому удается повысить продолжительность и повторяемость лазерных импульсов



▲ **Рис. 4.24.** Структурный тип  $A(\text{TiO})[\text{PO}_4]$ , ( $A = \text{K}, \text{Rb}$ ) (по Novikova et al., 2018)

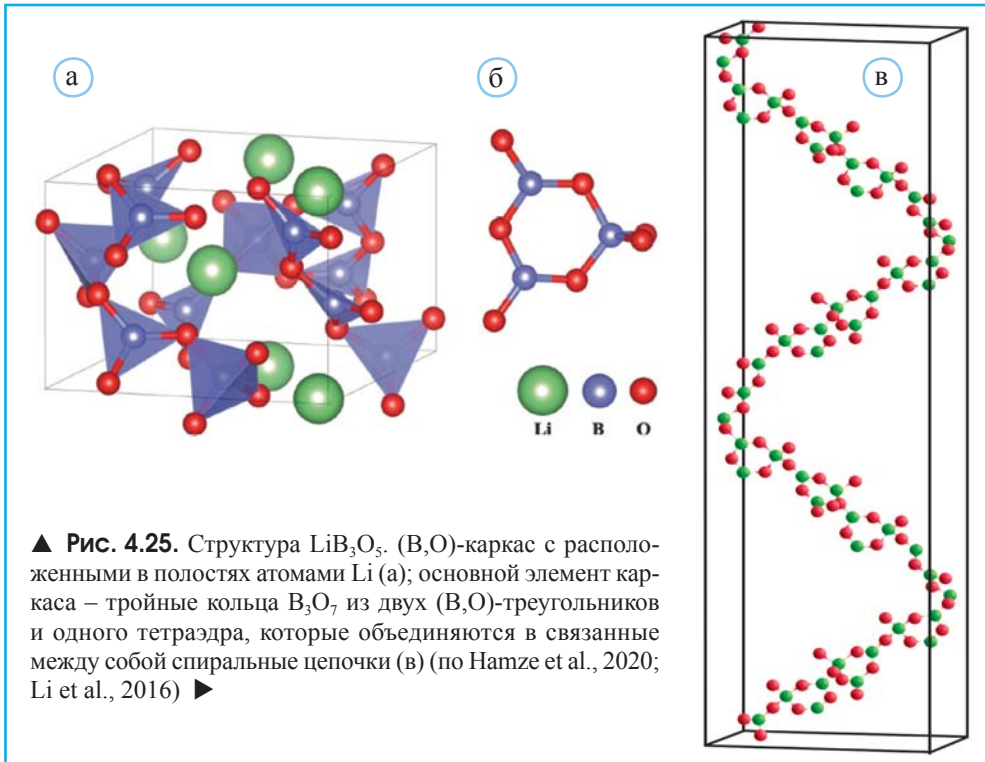
щелочного катиона слегка смещено вдоль оси  $[001]$ , а его химическая связь с соседними атомами относительно слаба. Это позволяет при приложении электрического поля вдоль оси  $[001]$  смещать атом щелочного металла, изменяя многие свойства кристалла, в том числе двулучепреломление, ответственное за прохождение поляризованного света. В качестве электрооптического «затвора» часто используется КТР, поскольку его структура по сравнению с другими изоморфными ему соединениями менее подвержена полидоменизации под воздействием электрического поля.

Кроме того, все соединения из группы титанил-фосфатов обладают нелинейно-оптическими свойствами. Согласно (Novikova et al., 2018), своеобразие нелинейно-оптических свойств в этом структурном типе определяется тремя структурными компонентами –  $\text{TiO}_6$ -октаэдрами,  $\text{P}(\text{As})\text{O}_4$ -тетраэдрами и полиэдрами щелочных катионов. Вместе с тем основной вклад структурных особенностей в изменение характеристик лазерного луча связан с разницей между максимальными и укороченными расстояниями  $\text{Ti}-\text{O}$  (1.716–2.099 Å) в  $\text{TiO}_6$ -октаэдрах.

После того как на выходе из первой ячейки Поккельса достигнуты требуемая продолжительность и повторяемость ИК-импульсов, последующая генерация второй гармоники с удвоенной частотой происходит в два этапа. Промодулированный в первой ячейке Поккельса (*Q-switch*) луч сначала проходит через вторую ячейку Поккельса. Ее задача – обеспечить нужную ориентацию плоскости поляризации лазерного луча для последующей генерации второй гармоники при прохождении через кристалл КТР ( $\text{KTiOPO}_4$ ) в космических системах или  $\text{Li}$ -трибората  $\text{LBO} - \text{LiB}_3\text{O}_5$  в наземных приборах. При тестировании обоих соединений, КТР и  $\text{LBO}$ , выяснилось, что в условиях высоких перепадов марсианских температур лучше работают установки с кристаллами КТР.

Полярная структура  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (пр.гр.  $Pna2_1$ ) (Li et al., 2016) представлена на рис. 4.25. В ее основе – борокислородный каркас (рис. 4.25, а), образованный тройными кольцами  $(\text{B}_3\text{O}_7)^{5-}$  (рис. 4.25, б), содержащими два  $(\text{B},\text{O})$ -треугольника и один  $(\text{B},\text{O})$ -тетраэдр. Связь двух соседних колец через одну общую вершину приводит к созданию в структуре спиральных  $(\text{B},\text{O})$ -цепочек, параллельных оси  $[001]$  (рис. 4.25, в). Далее соседние цепочки соединяются между собой через общую вершину в трехмерный каркас, в полостях которого расположены атомы  $\text{Li}$ .

Оба материала (КТР и  $\text{LBO}$ ) обладают высокими значениями нелинейно-оптических коэффициентов и используются для генерации гармоник – преобразования ИК-излучения лазера с  $\lambda = 1064$  нм в волны второй гармоники с  $\lambda = 532$  нм. Именно волна с этой длиной применяется для анализа состава марсианских пород



▲ **Рис. 4.25.** Структура  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ . (B,O)-каркас с расположенными в полостях атомами Li (а); основной элемент каркаса – тройные кольца  $\text{B}_3\text{O}_7$  из двух (B,O)-треугольников и одного тетраэдра, которые объединяются в связанные между собой спиральные цепочки (в) (по Hamze et al., 2020; Li et al., 2016) ►

в приборах ChemCam. Ее лучшая стабильность при температурных колебаниях достигнута на кристаллах КТП с высокой степенью стехиометрии.

Хорошо известно, что не весь первичный ИК-луч преобразуется во вторую гармонику. В результате на выходе получаются два луча: один с длиной волны ИК-диапазона 1064 нм и второй с длиной волны 532 нм. Первый служит для ионизации материала горных пород и последующего анализа их элементного состава в спектрометре (LIBS), а второй – для изучения молекулярного состава методом рамановской и флуоресцентной спектроскопии (Maurice et al., 2021).

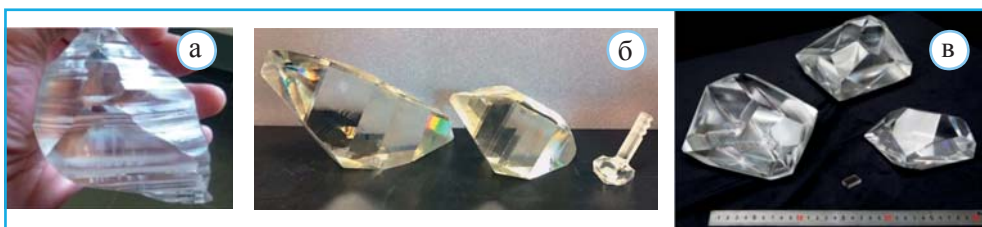
Инфракрасный луч имеет достаточно высокую энергию (24 МДж), что позволяет с расстояния 7 м почти мгновенно в течение нескольких наносекунд нагреть горную породу до очень высоких температур (~10 000 °С) с образованием плазмы. С помощью трех спектрографов (приемники Si, GaAs) анализируется состав испускаемых плазмой фотонов. Этим методом, называемым *Laser induced Breakdown Spectroscopy*, удается определить состав горных пород с точностью, позволяющей уловить мельчайшие примеси на уровне десятков или сотен ppm (мг).

Поставщиком кристаллов RTP, КТП и LBO для использования в анализаторах этого типа является компания CRISTAL LASER S.A. (Франция) (рис. 4.26). Масса выращиваемых кристаллов RTP варьирует от 300 до 1500 г, КТП – до 1 кг, а LBO – до 7 кг (рис. 4.27).

Применяемые в анализаторах ChemCam кристаллы RTP, КТП и LBO выращиваются раствор-расплавным методом (Balitsky et al., 2015; Balitsky et al., 2019).



◀ **Рис. 4.26.** Производственный цех с 86 установками для синтеза кристаллов RTP, KTP и LBO компании CRISTAL LASER S.A. (Франция)



▲ **Рис. 4.27.** Выращенные кристаллы RTP (а), KTP (б) и LBO (в), фото Д.В. Балицкого

Продолжительность синтеза RTP и KTP составляет от 1 до 3 мес в интервале температур 950–800 °С, а в случае LBO – 1–5 мес при температурах 800–700 °С.

С использованием описанной выше лазерной техники уже получены некоторые новые данные о составе марсианских горных пород и возможных геологических процессах на этой планете. На новостном сайте лаборатории ракетных двигателей (JPL), управляемой Калифорнийским технологическим институтом, 13.12.2016 г. сообщалось, что исследовательский аппарат Curiosity в верхней части марсианского холма установил присутствие гематита, глинистых минералов и бора, связанного с Са-сульфатной жилой. По мнению исследователей, эти находки указывают на химическую активность миллиарды лет назад древних марсианских осадочных бассейнов и водосодержащих подземных сред.

Первые анализы состава марсианских пород вблизи места посадки на Марсе космического аппарата Perseverance в марте 2021 г. указали на их подобие земным базальтам и позволили высказать предположение о присутствии воды в некоторых минералах (Witze, 2021).

Подводя итог этому разделу, следует отметить, что на основе нелинейно-оптических кристаллов RTP, KTP и LBO получено излучение с высокой энергией, которое не удастся создать непосредственно с использованием уже известных лазеров (Li et al., 2016) и которое позволяет проводить дистанционный анализ горных пород в рамках различных планетных программ.

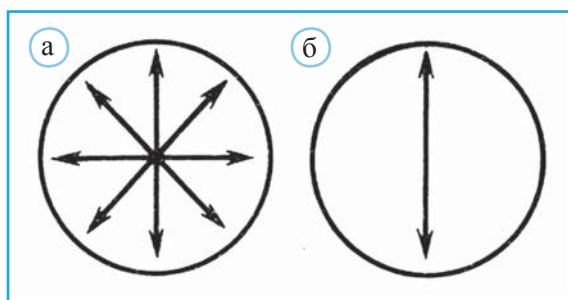
Особенности прохождения световых волн в кристалле зависят от ряда его оптических свойств, которые, в свою очередь, определяются структурой, составом и химическими связями. Основные явления и законы оптической кристаллографии подробно рассматриваются в монографии В.В. Татарского «Кристаллооптика и иммерсионный метод» (Татарский, 1965). Данная глава посвящена краткому анализу оптических свойств кристаллов, которые нередко дают ключ к выяснению особенностей их структуры и химического состава.

## Поляризованный свет

Согласно теории Максвелла, в электромагнитных, а следовательно, и световых волнах происходят периодические изменения электрического и магнитного векторов напряженности во взаимно перпендикулярных плоскостях. При этом в каждый момент времени периодически изменяющиеся векторы окажутся перпендикулярными к направлению распространения луча. В обычном (неполяризованном) свете изменения (колебания) этих векторов происходят во всех плоскостях (рис. 5.1, а).

Плоско-поляризованный луч отличается от обычного тем, что в нем колебания электрического вектора будут происходить лишь в одной плоскости (рис. 5.1, б). Для простоты здесь и далее в рассуждениях будет опущено упоминание о связанном с электрическим магнитном поле. Такая плоскость, параллельная линии распростра-

► **Рис. 5.1.** Схема, изображающая различие между неполяризованным (а) и поляризованным (б) лучами. На обоих рисунках точка в центре – след луча, а стрелки соответствуют плоскостям, в которых происходят колебания векторов напряженности электрического поля

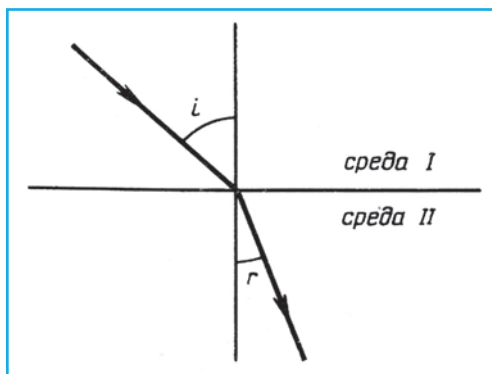




нения луча и направлению периодически изменяющегося вектора напряженности, называется плоскостью колебаний.

## Показатель преломления

При переходе света из одной среды в другую происходит преломление лучей (т.е. их отклонение от первоначального направления, рис. 5.2), которое характери-



▲ Рис. 5.2. Преломление лучей на границах двух сред.  $i$  – угол падения луча,  $r$  – угол преломления

зуется с помощью показателя преломления  $n = c_1/c_2$ , где  $c_1$  – скорость света в первой среде,  $c_2$  – скорость света во второй среде.

Показатель преломления показывает, во сколько раз различаются между собой скорости световых волн в данных средах. Если одной из сред является вакуум, то  $n$ , равный  $c/c_m$ , называется абсолютным показателем преломления ( $c$  и  $c_m$  – скорости света в вакууме и в данном веществе). Для световых волн  $c_m$  всегда меньше, чем  $c$ , соответственно показатель преломления вещества всегда численно превосходит 1.0. Скорость света в воздухе приблизительно равна скорости света в вакууме,

при этом показатель преломления  $n_{\text{воздуха}} = 1.0003$ . Следует отметить, что показатель преломления, представляющий собой отношение скоростей, является безразмерной величиной и он обратно пропорционален скорости света в среде.

Преломление лучей на границе двух сред подчиняется закону Снеллиуса–Декарта, согласно которому  $n_i \sin i = n_r \sin r$ , где  $n_i$  и  $n_r$  – показатели преломления в двух средах,  $i$  и  $r$  – соответствующие углы падения и преломления.

Световые лучи с различными длинами волн проходят сквозь вещество с различными скоростями, т.е. для разных длин волн вещество характеризуется различными показателями преломления. При особо точных измерениях значения  $n$  определяются для трех различных монохроматических лучей с длинами волн  $6563 \text{ \AA}$ ,  $5893 \text{ \AA}$  и  $4861 \text{ \AA}$ , которые обозначаются С, D и F соответственно. В частности, показатели преломления NaCl для указанных лучей составляют  $n_C 1.541$ ,  $n_D 1.544$  и  $n_F 1.553$ <sup>1</sup>. В работах, выполненных с достаточной точностью, приводятся значения  $n$  для D-лучей, а при обычных измерениях используется белый свет (полученные таким образом значения  $n$  даются без подстрочного индекса).

<sup>1</sup> Подстрочные индексы служат для обозначения длин волн Фраунгофера С, D или F.



## Двупреломление кристаллов

Вещества, в которых монохроматический свет по всем направлениям распространяется с одной скоростью, называются оптически изотропными. Оптически изотропными являются кристаллы кубической сингонии, стекла, вакуум, все газы и многие жидкости. В отличие от них прохождение света сквозь анизотропные материалы, к которым относятся кристаллы низшей и средней категории, характеризуется особым явлением, которое называется двупреломлением. Явление двупреломления заключается в том, что свет, попадая в кристалл, разделяется на два луча, поляризованные во взаимно-перпендикулярных плоскостях и идущие под некоторым углом один относительно другого. Обладая различными скоростями, оба луча за одно время проходят разный путь. Поверхность, до всех точек которой свет от данного источника доходит одновременно, называется *волновой поверхностью*.

Этот эффект на прозрачном кальците впервые обнаружил датский ученый Эразм Бартолин в 1670 г. (рис. 5.3). Если на бумагу, где есть точка, положить кристалл, то будет наблюдаться изображение, состоящее из двух точек: при повороте одна точка будет неподвижна, а другая опишет окружность. Неподвижная точка связана с обыкновенным лучом, а подвижная – с необыкновенным. Они проходят с разными скоростями и поляризованы во взаимно перпендикулярных направлениях (Трофимова, 2013).

В кристаллах средней категории волновая поверхность одного луча представляет сферу, а другого – эллипсоид вращения. Лучи, характеризующиеся сферической поверхностью, называются обыкновенными, а эллиптической – необыкновенными<sup>1</sup>. Между обеими поверхностями возможны два соотношения:

а) шар описан вокруг эллипсоида вращения (рис. 5.4, а). Такие кристаллы называются оптически положительными (например, кварц);

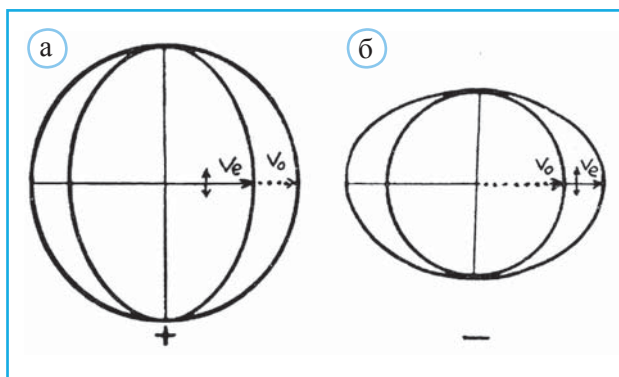
б) шар вписан в эллипсоид вращения (рис. 5.4, б). Кристаллы, в которых волновые поверхности имеют такую форму, называются оптически отрицательными (например, кальцит).

Если от единого начала координат отложить векторы, которые будут соответствовать значениям показателей преломления, то получится поверхность, называемая *поверхностью показателя преломления*. Поскольку  $n \approx 1/c$ , понятны противоположные соотношения между этими и волновыми поверхностями для одних и тех же кристаллов. Так, для оптически отрицательных кристаллов поверхность пока-



▲ Рис. 5.3. Двупреломление в кристалле кальцита

<sup>1</sup> Оптические константы, относящиеся к обыкновенному лучу, сопровождаются подстрочным индексом о, а к необыкновенному – е.



◀ **Рис. 5.4.** Два вида волновых поверхностей в оптически положительных (а) и оптически отрицательных (б) кристаллах средней категории.  $V_o$  и  $V_e$  – скорости обыкновенного и необыкновенного лучей. Стрелками показано направление колебаний необыкновенного луча. Направление колебаний обыкновенного луча, выделенное точками, перпендикулярно плоскости чертежа

зателей преломления имеет форму эллипсоида, вписанного в шар, а для оптически положительных кристаллов – форму шара, вписанного в эллипсоид.

В кристаллах низшей категории и волновая поверхность и поверхность показателя преломления представляют собой два пересекающихся эллипсоида. Направления, вдоль которых скорости обыкновенного и необыкновенного лучей (а следовательно, и показатели преломления) совпадают, называются оптическими осями, в кристаллах средней категории волновые поверхности и поверхности показателей преломления будут характеризоваться одной оптической осью, а те же поверхности у кристаллов низшей категории – двумя. Соответственно анизотропные кристаллы делятся на одноосные и двуосные.

## Оптическая индикатриса

По предложению Г. Френеля, для оптического анализа кристаллов обычно используют более простые одинарные поверхности, выводимые из двойных волновых с учетом направлений колебаний и называемые оптическими поверхностями или индикатрисами кристаллов.

Ранее отмечалось, что колебания электрического вектора каждой световой волны будут происходить в направлениях, перпендикулярных к направлению ее распространения. При этом в перпендикулярных оптическим осям круговых сечениях эллипсоидов волновой поверхности и показателя преломления необыкновенного луча и сферы обыкновенного луча колебания электрических векторов совершаются во взаимно перпендикулярных направлениях: у необыкновенных лучей колебания параллельны оптической оси, у обыкновенных – колебания перпендикулярны оптической оси (рис. 5.5). Если от начала координат отложить векторы, направление которых будет соответствовать ориентации волновых колебаний (перпендикулярным направлениям распространения поляризованных лучей), а величина – значениям показателя преломления соответствующих лучей, то получится поверхность, которая

называется оптической индикатрисой. Таким образом, оптическая индикатриса показывает, как меняется показатель преломления материала для лучей с различным направлением электромагнитных колебаний.

Для изотропных кубических кристаллов показатель преломления не зависит от направления колебаний попадающего в кристалл светового луча, и оптическая индикатриса будет представлять собой сферу радиуса  $n$ .

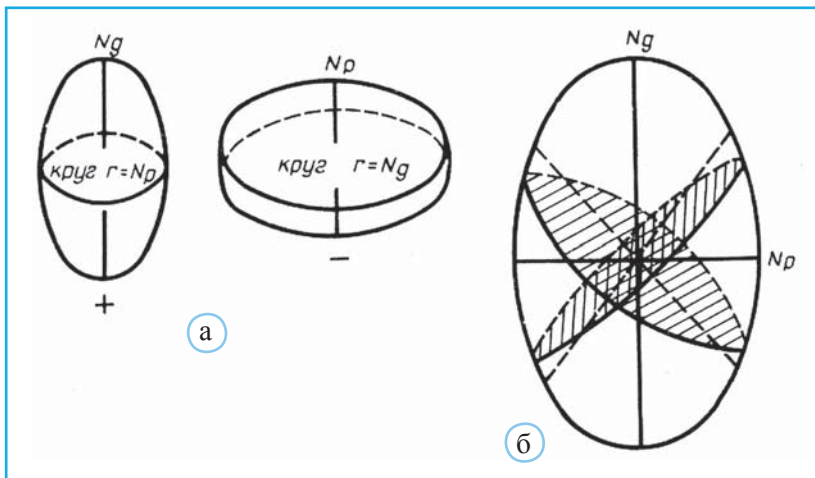
Для анизотропных кристаллов показатель преломления меняется в зависимости от направления колебаний. При этом оптические индикатрисы кристаллов средней категории имеют форму эллипса с одним круговым сечением, а низшей категории – трехосного эллипсоида с двумя круговыми сечениями.

В оптических индикатрисах перпендикулярные этим круговым сечениям направления будут соответствовать оптическим осям.

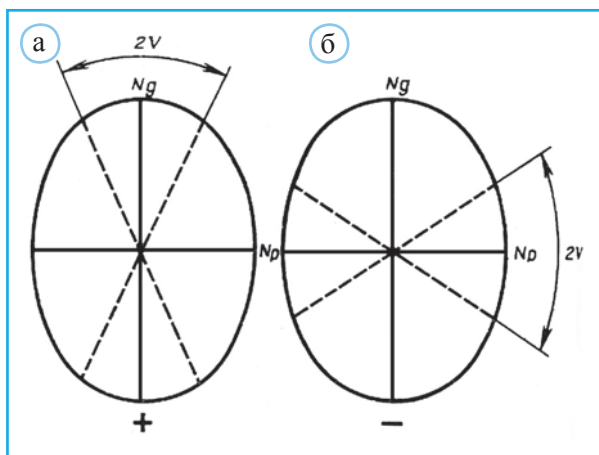
Длинные и короткие оси эллипсоидов оптических индикатрис обозначаются заглавными буквами  $N_g$  и  $N_p$  (в двuosных кристаллах индикатрису обычно характеризуют еще третьей осью  $N_m$ ). Подстрочные индексы  $g$ ,  $m$  и  $p$  – начальные буквы французских слов *grand*, *moyen* и *petit* – большой, средний и маленький. В оптически положительных кристаллах средней категории ось  $N_g$  совпадает с осью  $c$  (рис. 5.5, а), а в оптически отрицательных – с осью  $a$  (рис. 5.5, б).

В одноосной индикатрисе оптически положительных кристаллов волны с колебаниями, параллельными ее оси (перпендикулярной круговому сечению), будут характеризоваться показателем преломления  $n_g$ , а волны с колебаниями, направленными под  $90^\circ$ , –  $n_p$ . Показатель преломления для других волн (с той же длиной), колебания которых составляют произвольный угол  $\theta$  с осью  $N_g$ , может быть рассчитан по формуле

$$n' = \frac{n_g n_p}{\sqrt{n_p^2 \cos^2 \theta + n_g^2 \sin^2 \theta}}$$



▲ **Рис. 5.5.** Одноосные оптические индикатрисы в оптически положительных и оптически отрицательных кристаллах (а). Оптическая индикатриса с двумя круговыми сечениями в двuosных кристаллах (б)



◀ **Рис. 5.6.** Оптическая индикатриса двuosных положительных кристаллов с острой биссектрисой, параллельной оси  $z$  (а); оптическая индикатриса двuosных отрицательных кристаллов с острой биссектрисой, параллельной оси  $x$  (б)

В двuosных оптических индикатрисах острый угол между оптическими осями называется углом оптических осей и обозначается  $2V^1$  (рис. 5.6), а направление, разделяющее этот угол пополам, называется острой биссектрисой<sup>2</sup>.

Знак двuosных кристаллов зависит от этого соотношения. В оптически положительных кристаллах острая биссектриса параллельна  $N_g$  (рис. 5.6, а), а в оптически отрицательных –  $N_p$  (рис. 5.6, б). Для оптически положительных кристаллов значение  $n_m$  ближе к  $n_p$ , а для оптически отрицательных – значение  $n_m$  ближе к  $n_g$ .

## Оптическая дисперсия

Если изготовить препарат из двух склеенных кристаллов и на поверхность их раздела направить пучок белого света, то входящие в него лучи, характеризующиеся разными длинами волн, испытают преломление под разными углами (рис. 5.7). Подобное явление получило название оптической дисперсии. В качестве показателя способности к дисперсии изотропного материала может быть использован коэффициент дисперсии  $(n_F - n_C)$  или сила дисперсии  $(n_D - 1)/(n_F - n_C)$ .

Более крутой наклон дисперсионной кривой, отражающей взаимосвязь  $n$  и  $\lambda$ , характерен 1) для жидкостей, 2) для веществ с высокими показателями преломления, 3) для материалов, в состав которых входят такие природные элементы, как железо и титан.

Кривые дисперсии для  $n_g$  и  $n_p$  одноосных кристаллов редко оказываются параллельны. В частности, на графике кривых дисперсии минерала метаторбер-

<sup>1</sup> При обозначении  $2V$  часто ставится подстрочный индекс  $x$  или  $z$ , показывающий, какая ось делит этот угол пополам.

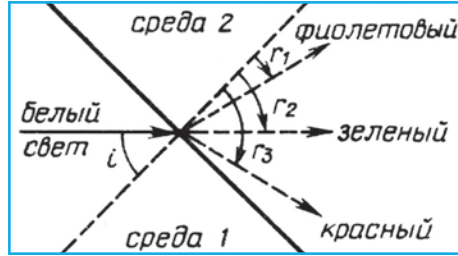
<sup>2</sup> Двuosные индикатрисы принято изображать с осью  $N_g$ , ориентированной вертикально.

нита  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (рис. 5.8)  $n_g$  и  $n_p$  принимают одинаковые значения для  $\lambda = 5120 \text{ \AA}$ . В этом случае кристаллы метаторбернита оказываются оптически изотропными. При  $\lambda < 5120 \text{ \AA}$  эти кристаллы оптически отрицательны, а при  $\lambda > 5120 \text{ \AA}$  – оптически положительны.

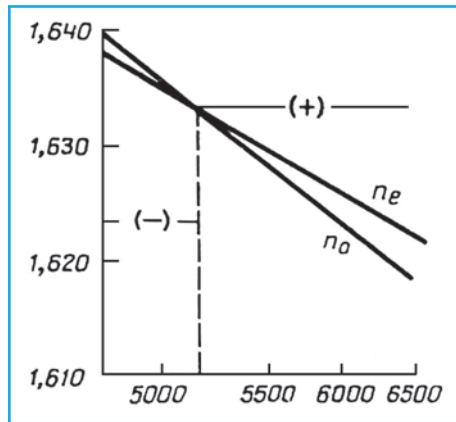
Для двусосных кристаллов дисперсия будет характеризоваться тремя зависимостями:  $n_g$ ,  $n_m$  и  $n_p$  от  $\lambda$ . При этом угол оптических осей  $2V$  также изменяется при измерениях с различными длинами волн, поскольку он может быть выражен через величины  $n_g$ ,  $n_m$  и  $n_p$ :

$$\cos V_z = \frac{n_p}{n_m} \sqrt{\frac{(n_g + n_m)(n_g - n_m)}{(n_g + n_p)(n_g - n_p)}}.$$

Понятно, что положения оптических осей относительно главных направлений в эллипсоидах оптических индикатрис будут различными для разных длин волн. В соответствии с этим двусосные кристаллы делятся на два класса. К первому из них относятся вещества, для которых  $2V$  при измерениях с красными (более длинноволновыми) лучами значительно превышает  $2V$ , значения которых получены при измерениях с более коротковолновыми лучами (фиолетовыми или синими):  $2V_\kappa > 2V_\phi$ . Ко второму классу относятся вещества с обратным соотношением  $2V$ :  $2V_\kappa < 2V_\phi$ .



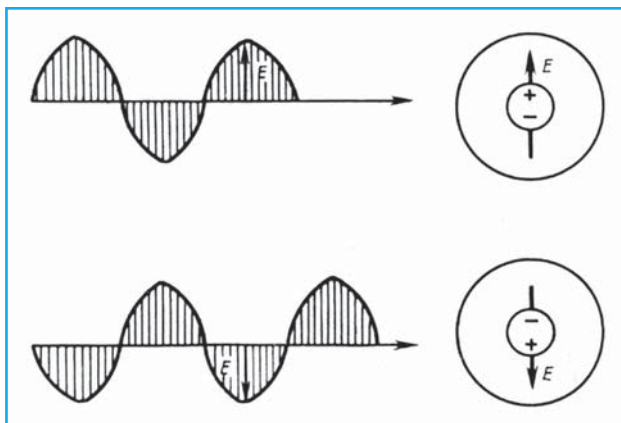
▲ Рис. 5.7. Преломление под разными углами ( $r$ ) на границе раздела двух сред световых лучей с разными длинами волн. Зеленый луч, имея равные значения  $n$  в обеих средах, проходит сквозь них без преломления



▲ Рис. 5.8. Проявление дисперсии (изменение  $n_o$  и  $n_e$ ) для одноосных кристаллов метаторбернита  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . При  $\lambda = 5120 \text{ \AA}$  кристаллы метаторбернита оптически изотропны ( $n_o = n_e$ ), при  $\lambda < 5120 \text{ \AA}$  – оптически отрицательны ( $n_e < n_o$ ), а при  $\lambda > 5120 \text{ \AA}$  – оптически положительны ( $n_e > n_o$ )

## Связь поляризуемости атомов с показателем преломления

Ранее отмечалось, что важной составляющей световых волн является электрическое поле, характеризующееся изменяющимся по синусоидальному закону вектором напряженности. При попадании в кристалл на пути таких волн окажутся



◀ **Рис. 5.9.** Поляризованный луч, взаимодействуя с атомом, вызывает периодически изменяющиеся смещения в нем центров положительных и отрицательных зарядов

атомы, в которых под действием электрического поля начнет происходить смещение центров отрицательных зарядов электронов относительно центров положительно заряженных ядер<sup>1</sup> (рис. 5.9). В результате в атоме может возникнуть поляризация электронного смещения, зависящая не только от напряженности электрического поля, но также от способности данного атома или иона к такой поляризации, которая характеризуется так называемой атомной поляризуемостью. Атомная поляризуемость  $\alpha$ , измеряемая в  $\text{Å}^3$  или  $10^{-24} \text{ см}^3$ , является константой для данного типа атомов или ионов и связывает изменение энергетических состояний электронов с величиной напряженности (точнее ее квадратом) электрического поля, под действием которого происходит это изменение. Высокие значения  $\alpha$  присущи атомам с более слабыми связями между электронами и ядрами, к которым относятся: 1) атомы с высокими порядковыми номерами и, следовательно, большим числом электронных оболочек и 2) атомы, способные в результате образования химических связей присоединять электроны, т.е. переходить в анионное состояние. Избыток их отрицательных зарядов приведет к тому, что электроны в анионах менее прочно связаны, чем в катионах. В частности, анион Г, удовлетворяющий обоим условиям, характеризуется высоким значением  $\alpha$ .

На примере многих веществ установлено, что значение показателя преломления  $n$  возрастает с увеличением содержания атомов или ионов с высокой поляризуемостью. Количественная связь между обеими величинами для инертных газов выражается уравнением

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi N' \alpha,$$

где  $N'$  – число атомов в единице объема,  $\alpha$  – поляризуемость атомов данного газа. Таким образом, для инертных газов увеличение двух факторов – плотности упаков-

<sup>1</sup> Подобные смещения определяются почти целиком мобильностью электронного облака, поскольку ядра атомов слишком массивны, чтобы реагировать на почти мгновенные изменения электрического поля в световых лучах (период световой волны с  $\lambda = 6000 \text{ Å}$  составляет  $2.0 \cdot 10^{-15} \text{ с}$ ).



ки атомом и их атомной поляризуемости – приводит к росту значений показателя преломления.

Данное уравнение не удалось в полной мере применить к кристаллам главным образом из-за того, что поляризуемости атомов или ионов могут сильно изменяться в условиях их тесной укладки, имеющей место в твердых телах. При этом, однако, на изменение показателя преломления в кристаллах влияют те же факторы, что и для инертных газов. В частности, установлено, что более плотные полиморфные формы одного вещества имеют более высокие значения показателя преломления (табл. 5.1). Кристаллы силикатов и оксидов, в структурах которых анионы  $O^{2-}$  образуют плотнейшую упаковку, характеризуются обычно средним значением  $n \sim 1.7$ . Вместе с тем  $n$  уменьшается в близких по составу минералах с более открытыми каркасными структурами (в кварце или полевых шпатах значения  $n$  не превышают 1.6). Замещение катиона с меньшим радиусом  $Mg^{2+}$  на более крупный и легко поляризуемый  $Fe^{2+}$  вызывает увеличение показателя преломления во многих минералах. Так, например, в оливинах, представляющих собой в магматических породах смесь двух минералов – форстерита  $Mg_2SiO_4$  и фаялита  $Fe_2SiO_4$ , все оптические характеристики находятся в линейной зависимости от их состава:

$$n_g = 1.670 + 0.197 (1 - X_{Mg_2SiO_4}),$$

$$n_m = 1.650 + 0.212 (1 - X_{Mg_2SiO_4}),$$

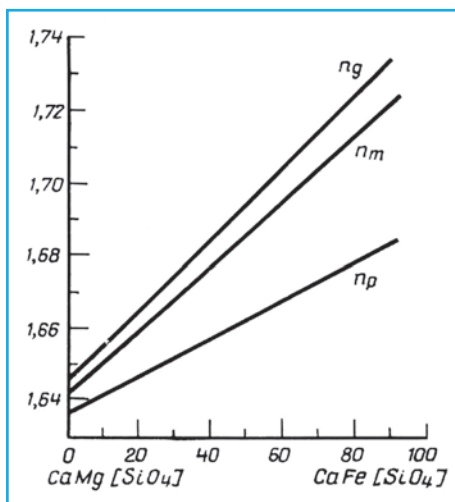
$$n_p = 1.637 + 0.186 (1 - X_{Mg_2SiO_4})$$

( $X_{Mg_2SiO_4}$  – содержание форстеритовой составляющей в долях от 1).

Таблица 5.1

**Плотность и показатели преломления  
для полиморфных модификаций  $SiO_2$ ,  $Al_2SiO_5$ ,  $CaCO_3$  и  $TiO_2$   
(по Костов, 1965)**

Модификация		Плотность	Средний показатель преломления
$SiO_2$	тридимит (н.темп.)	2.26	1.471
	кristобалит (н.темп.)	2.32	1.486
	кварц (н.темп.)	2.65	1.549
$Al_2SiO_5$	андалузит	3.15	1.639
	силлиманит	3.23	1.666
	дистен	3.60	1.720
$CaCO_3$	кальцит	2.72	1.572
	арAGONит	2.94	1.632
$TiO_2$	анатаз	3.84	2.524
	брукит	3.95	2.637
	рутил	4.24	2.760



▲ **Рис. 5.10.** Изменение показателей преломления в ряду  $\text{CaMg}[\text{SiO}_4] - \text{CaFe}[\text{SiO}_4]$  (по Костов, 1965)

световой волны. Благодаря столь высокой поляризуемости этих атомов, подобные вещества характеризуются высокими значениями показателя преломления, значительной электропроводностью и металлическим блеском.

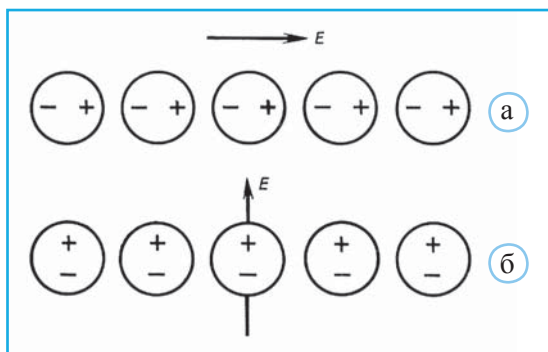
Влияние ионов  $\text{Fe}^{2+}$  на показатели преломления соединений, относящихся к изоморфному ряду  $\text{CaMg}[\text{SiO}_4] - \text{CaFe}[\text{SiO}_4]$ , иллюстрирует рис. 5.10.

Кроме  $\text{Fe}^{2+}$  присутствие в структурах таких катионов, как  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  и др. также приводит к увеличению показателей преломления. Так, показатели преломления корунда ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )  $n_e = 1.760$  и  $n_o = 1.768$ , а изоструктурного с ним гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )  $n_e = 2.87$  и  $n_o = 3.15$ . Для бемита ( $\text{AlOOH}$ ) и лепидокрокита ( $\text{FeOOH}$ ) показатели преломления  $n_m$  равны соответственно 1.64 и 2.20.

В атомах металлов, входящих в структуры различных кристаллов, с преимущественно металлическими связями, внешние электроны настолько удалены от ядра, что они могут быть смещены даже под действием слабого электрического поля

## Анизотропия поляризуемости

Поляризуемость атомов или ионов внутри кристаллической структуры ( $\alpha'$ ) будет отлична от поляризуемости тех же атомов с неупорядоченным окружением, как это свойственно газам. Кроме того,  $\alpha'$  и, следовательно, показатель преломления  $n$  численно изменяются в зависимости от ориентации вектора напряженности электрического



◀ **Рис. 5.11.** Поляризуемость атомов в рядах, параллельных вектору напряженности электрического поля, усиливается благодаря контакту разноименных зарядов (а). Одностороннее расположение центров положительных и отрицательных зарядов в атомных рядах, перпендикулярных вектору напряженности электрического поля, ослабляет поляризацию (б)

поля  $E$  светового луча внутри вмещающей структуры. Если вектор напряженности внешнего электрического поля ориентирован параллельно какому-либо атомному ряду, то контакт смещаемых положительных и отрицательных зарядов вызовет усиление поляризации (рис. 5.11, а). Для вектора  $E$ , направленного перпендикулярно к атомному ряду, этого благоприятствующего поляризации фактора не будет, а наоборот, одностороннее расположение противоположных по знаку зарядов приведет к уменьшению поляризации (рис. 5.11, б). Связь между  $\alpha'$  и  $\alpha$  следует из формулы

$$\alpha' = \frac{\alpha}{1 - [(3 \cos^2 \Phi - 1)/d^3]\alpha},$$

где  $d$  – расстояние между центрами атомов и  $\Phi$  – угол наклона электрического вектора напряженности  $E$  к линии, соединяющей атомные центры. В табл. 5.2 приведены значения  $\alpha'$  при  $\alpha = 1 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup> и последовательно изменяющихся значениях  $d = 2, 3, 4$  и  $5 \text{ \AA}$ .

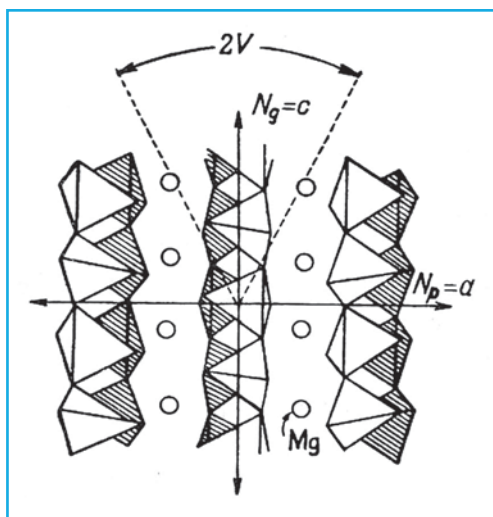
Таблица 5.2

**Изменение поляризуемости атомов в кристаллической структуре ( $\alpha'$ ) по сравнению с поляризуемостью тех же атомов с неупорядоченным окружением ( $\alpha = 1 \text{ \AA}^3$ ) при последовательном увеличении расстояний между центрами атомов ( $d$ ), а также параллельной ( $\Phi = 0^\circ$ ) и перпендикулярной ( $\Phi = 90^\circ$ ) ориентации электрического вектора  $E$  к линии, соединяющей атомные центры (по Bloss, 1971)**

Поляризуемость атомов в кристаллической структуре, $\alpha'$				
	$d = 2 \text{ \AA}$	$d = 3 \text{ \AA}$	$d = 4 \text{ \AA}$	$d = 5 \text{ \AA}$
$\Phi = 0^\circ$	1.33	1.08	1.03	1.02
$\Phi = 90^\circ$	0.89	0.96	0.98	0.99

## Влияние структурных особенностей на оптические свойства

В кристаллических структурах со слоями из плотноупакованных атомов расстояния между атомами внутри слоя превышают расстояния между ближайшими атомами, расположенными в соседних слоях. Подобная упорядоченность приводит к более легкой поляризации атомов  $\alpha'$ , когда вектор напряженности  $E$  электрического поля световой волны будет параллелен плоскости слоев. Следовательно, параллельно этой плоскости будет ориентирована ось  $N_g$  оптической индикатрисы, а оптический знак подобных кристаллов скорее всего будет отрицательным. В структурах с одномерными мотивами особое кристаллографическое направление обычно совпадает с осью цепочки. Если рассматривать оптическую индикатрису таких кристаллов, понятно,



▲ **Рис. 5.12.** Структура энстатита  $Mg_2(Si_2O_6)$ . Показана ориентация осей оптической индикатрисы по отношению к цепочкам из кремнекислородных тетраэдров

болох та же ось ориентирована параллельно лентам из кремнекислородных тетраэдров, а в слоистых минералах, как, например, в слюдах, она лежит в плоскости (Si, O) слоев. В этом отношении показательным примером может служить структура малахита  $Cu_2CO_3(OH)_2$  (Филатов и др., 2018), в которой атомы Cu расположены в двух типах октаэдров:  $CuO_2(OH)_4$  и  $CuO_4(OH)_2$ , связанных через ребра в слои, параллельные  $[20\bar{1}]$  (рис. 5.13). В поперечном направлении эти октаэдрические слои соединяются группами  $CO_3$ .

Если же в структуре нельзя выделить направления, отличающиеся большей плотностью упаковки расположенных параллельно им атомов, то такие кристаллы будут оптически изотропными или анизотропными, но с невысоким значением двупреломления.

В силикатах подобные свойства характерны для структур с островными и каркасными (Si, O)-мотивами. Однако, если в таких мотивах выделяются преобладающие структурные элементы, то их ориентация определит соответствующую привязку осей оптической индикатрисы. Так, в (Si, O)-каркасе силиката натролита выделяются характерные тетраэдрические цепочки, параллельно которым расположена ось  $N_g$ .

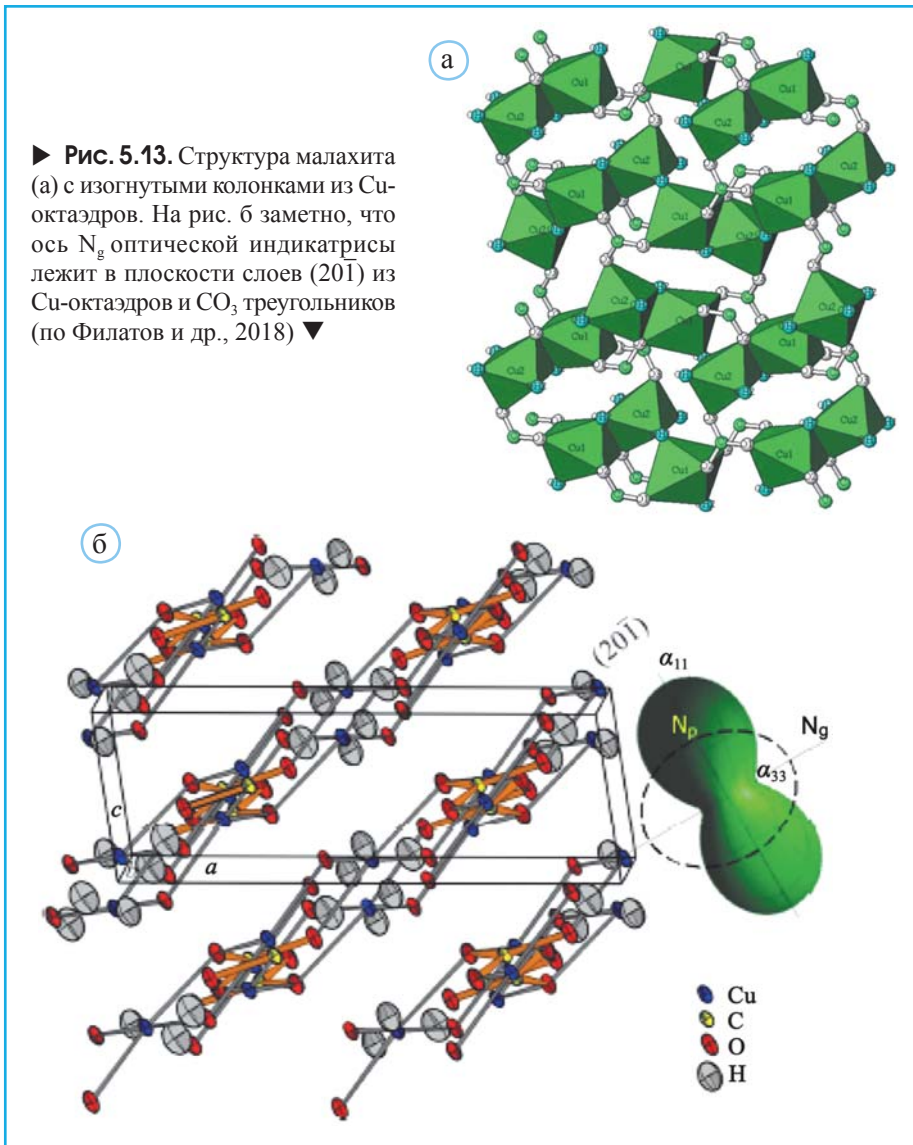
В ортосиликате сфене  $CaTiSiO_5$  основные оптические свойства будут определяться косо идущими цепочками из Ti-октаэдров: почти параллельно осям этих цепочек ориентирована ось  $N_g$  индикатрисы.

Согласно правилу Полинга, два атома кислорода, образующие общее для двух катионных полиэдров ребро, должны находиться на укороченных расстояниях. Следовательно, они должны характеризоваться более легкой поляризуемостью, и вдоль соединяющего их ребра окажется ориентирован наибольший показатель преломления. Дж. Гиббс и Дж. Смит связывают высокие плотности и значения

что их оптический знак в большинстве случаев должен быть положительным, поскольку направление оси  $N_g$  должно совпасть с осью цепочки.

Подобный анализ позволил академику В.С. Соболеву сформулировать правило (Соболев, 1956), согласно которому световые волны, колебания которых параллельны направлению кратчайших межатомных связей, имеют меньшие скорости и характеризуются большими показателями преломления, чем волны с другими направлениями колебаний. Это правило позволяет выявить взаимное расположение осей оптической индикатрисы и структурных элементов в кристалле. Так, в большинстве пироксенов (Пушаровский, 1982) ось  $N_g$  оптической индикатрисы совпадает с направлением кремнекислородных цепочек (рис. 5.12). В амфи-

► **Рис. 5.13.** Структура малахита (а) с изогнутыми колонками из Cu-октаэдров. На рис. б заметно, что ось  $N_g$  оптической индикатрисы лежит в плоскости слоев (201) из Cu-октаэдров и  $\text{CO}_3$  треугольников (по Филатов и др., 2018) ▼



показателей преломления гранатов и, в частности, пиропа  $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$  со значительной реберной конденсацией катионных полиэдров в их структурах. В стишовите – рутилоподобной полиморфной форме  $\text{SiO}_2$ , образующейся при высоком давлении, большая часть общих для Si-октаэдров ребер параллельна оси  $c$ , что приводит к ориентации вдоль этого направления показателя преломления  $n_g = 1.845$ , превышающего перпендикулярно расположенный  $n_p$  на 0.045. Подобная разница в значениях максимального и минимального показателей преломления  $n_g - n_p$  является важной характеристикой оптической анизотропии в кристаллах и называется силой двупреломления.

Величина двупреломления связана с рядом структурных особенностей. Так, например, кристаллы, структуры которых содержат комплексные треугольные анионы  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$  и др., характеризуются значительным двупреломлением (в кальците разница  $n_g - n_p$  составляет 0.172). Подобная оптическая анизотропия определяется взаимно параллельным расположением треугольных анионов с более прочными связями между образующими их атомами. Как и в большинстве слоистых структур, параллельно плоскости треугольных анионов располагается ось  $N_g$ , а перпендикулярно –  $N_p$ , и соответственно оптический знак подобных кристаллов отрицательный.

Характерно, как показало недавно выполненное исследование оптических свойств соединений, относящихся к структурному типу кальцита и арагонита, что величина двупреломления, как правило, уменьшается с увеличением длины связи С–О внутри треугольных анионов. Это, очевидно, приводит к более слабой поляризации анионов  $\text{O}^{2-}$ .

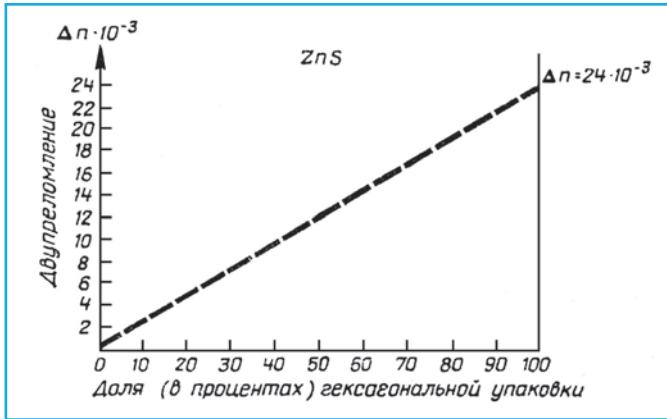
Расположение плоских групп  $\text{CO}_3$  вдоль какого-либо одного направления часто приводит к аналогичным цепочечным структурам. Подобные структурные детали определяют смену оптического знака кристаллов соответствующих карбонатов на положительный при сохранении высокого двупреломления. К этой группе относятся кристаллы бастнезита  $\text{CeFCO}_3$  – тригональные, подобно кальциту, но с группами  $\text{CO}_3$ , расположенными параллельно оси  $c$ .

В силикатах наибольшая анизотропия химической связи характерна для структур со слоистыми мотивами, что вызывает высокое двупреломление подобных кристаллов. При этом двупреломление зависит от «силы» катиона в межслоевом пространстве. Катионы с более высоким зарядом и меньшим радиусом усиливают связи между слоями, понижая тем самым величину двупреломления. Так, в пиррофиллите, структура которого содержит (Si,O)-слои, связанные лишь остаточными силами,  $n_g - n_p = 0.048$ . В структуре мусковита (Si,O)-слои связаны катионами К и двупреломление снижается до 0.038, а при замене К на меньшего радиуса  $\text{Ca}^{2+}$  получается химическая формула, соответствующая минералу маргариту, двупреломление которого составляет 0.012.

Подобно большинству соединений со слоистыми структурами перечисленные минералы характеризуются отрицательным оптическим знаком, т.е. показатель преломления  $n_g$  ориентирован перпендикулярно к плоскости слоев. Вместе с тем присутствие в структуре групп [ОН] нередко изменяет оптический характер подобных кристаллов на положительный, что подтверждается сравнением между собой следующих гомеотипных минералов со слоистой структурой: оптически положительных брусита ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) и гидраргиллита  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , с одной стороны, и оптически отрицательных хлормagnesита  $\text{MgCl}_2$  и молибденита  $\text{MoS}_2$  – с другой. Такое изменение оптического знака кристалла, по мнению И. Костова, может быть связано с поляризующим действием водородных катионов на анионы кислорода в группах [ОН], которые вытягиваются параллельно оси  $c$ .

Влияние гидроксильных групп на изменение оптического знака кристалла наглядно иллюстрируется путем сравнения величин двупреломления минералов группы слюд и минералов группы хлоритов. В структурах слюд группы ОН входят в катионные Al (или Mg)-октаэдры, образующие сердечник трехслойных пакетов,





▲ **Рис. 5.14.** Зависимость величины двупреломления ZnS от типа плотнейшей упаковки атомов S при переходе в ряду политипов от сфалерита (кубическая упаковка) к вюрцититу (гексагональная упаковка)

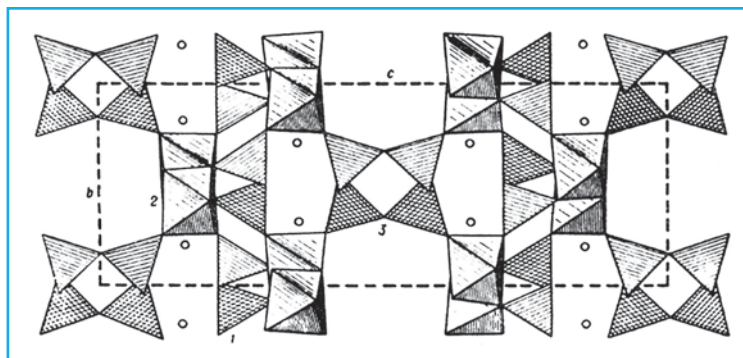
и не оказывают существенного влияния на оптический знак (отрицательный) соответствующих минералов.

В минералах группы хлоритов межпакетное пространство заполняется бруситово-гидрагиллитовыми слоями, многочисленные гидроксильные группы которых изменяют оптический знак этих минералов (большинство минералов группы хлоритов оптически положительны).

На величину двупреломления сильно влияет тип плотнейшей анионной упаковки, содержащейся в конкретной структуре. Это положение можно наглядно проиллюстрировать на примере политипов ZnS.

Крайними членами в ряду этих политипов будут сфалерит, в структуре которого атом S образует кубическую плотнейшую упаковку, и вюрцит, где те же атомы укладываются целиком по закону гексагональной упаковки. По мере перехода от одной модификации к другой наблюдается последовательное увеличение двупреломления и приведенный на рис. 5.14 график используется для определения характера анионной упаковки в различных политипах.

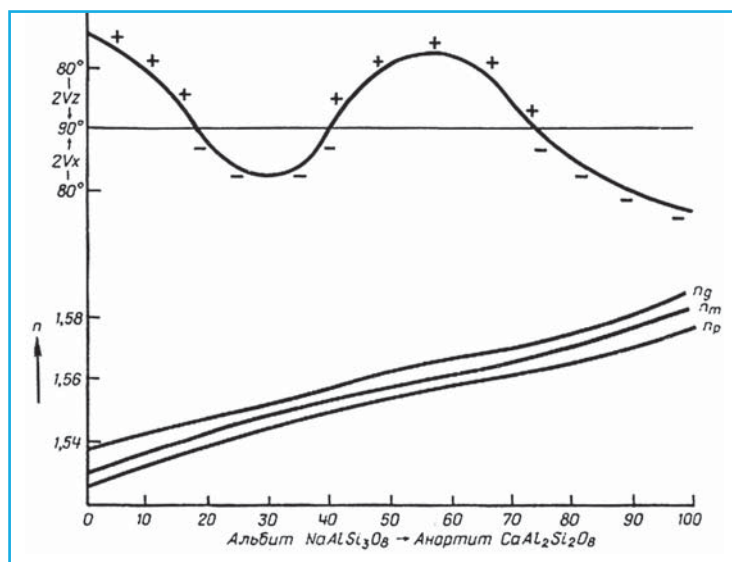
Следует отметить, что в минералах со сложными структурами связь оптических и кристаллохимических особенностей не всегда носит столь однозначный характер, как в рассмотренных выше примерах. В этой связи Н.В. Белов приводит в качестве примера структуру виноградита с послойным чередованием трех основных архитектурных мотивов: пироксеновых цепочек  $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , колонок из связанных боковыми ребрами Ti-октаэдров и диметацепочек  $[\text{Si}_2\text{O}_5]$  (рис. 5.15). Эти цепочки трех сортов, параллельные  $[100]$ , должны были бы сделать виноградит оптически положительным (т.е. с ориентацией оси  $N_g$  вдоль оси цепочек). Однако в действительности при конденсации метацепочек  $[\text{Si}_2\text{O}_6]$  с помощью Ti-колонок образуются мощные стенки, в плоскости которых параллельно  $b$ -оси располагается ось  $N_g$ , что позволяет рассматривать виноградит как оптически отрицательный минерал со сравнительно небольшим двупреломлением  $n_g - n_p = 0.030$ .



▲ **Рис. 5.15.** Структура виноградовита с послойным чередованием пироксеновых цепочек [Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] (1), колонок из сконденсированных Ti – октаэдров (2) и диметалент [Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>] (3) (по Белов, 1976)

## Оптические свойства твердых растворов

Если изучение оптических свойств проведено для серии изоструктурных соединений близкого состава, то в ряде случаев определение оптических констант по-



▲ **Рис. 5.16.** Изменение показателей преломления и угла оптических осей 2V для плагиоклазов промежуточного между альбитом (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) и анортитом (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) состава (по Bloss, 1971)

зволяет уточнить состав исследуемых кристаллов. На рис. 5.16 показано изменение оптических свойств в ряду плагиоклазов с крайними членами альбитом  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  и анортитом  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . По мере изменения состава значения показателей преломления  $n_g$ ,  $n_m$  и  $n_p$  меняются в различной степени. При этом показатель  $n_m$  приближается к  $n_g$  или  $n_p$ , вызывая изменение угла  $2V$ . Для составов  $\text{An}_0$ – $\text{An}_{16}$  и  $\text{An}_{38}$ – $\text{An}_{70}$  значение  $n_m$  ближе к  $n_p$ , чем к  $n_g$ , острая биссектриса параллельна оси  $z$  и кристаллы будут оптически положительными. Остальные составы характеризуются отрицательным оптическим знаком

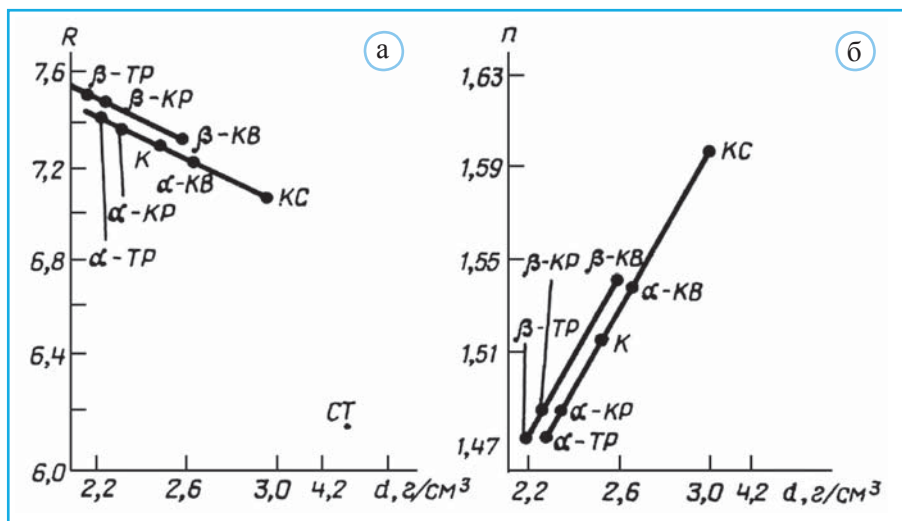
## Плотность и показатель преломления

Подобно показателю преломления увеличение плотности кристаллов вызывается: а) более плотной упаковкой атомов в структуре; б) замещением атомов или ионов с меньшими порядковыми номерами на большие. Существует ряд уравнений, связывающих обе величины между собой, из которых самыми известными являются: Лорентц–Лорентца  $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)\rho} = R$ , Ньютона–Дрюда  $\frac{n^2 - 1}{\rho} = R$ , Глэдстона–Дэйла  $\frac{n - 1}{\rho} = R$ , Аллена  $\frac{n^3}{\rho} = R$ . Во всех случаях константа, стоящая в правой части, называется удельной рефракцией.

Для анизотропных веществ в первых двух уравнениях в качестве  $n$  обычно используется среднее арифметическое из главных показателей преломления  $(n_g + 2n_p)/3$  или  $(n_g + n_m + n_p)/3$ . В третьем уравнении вместо  $n^3$  обычно подставляется  $n_g \cdot n_p^2$  или  $n_g \cdot n_m \cdot n_p$ .

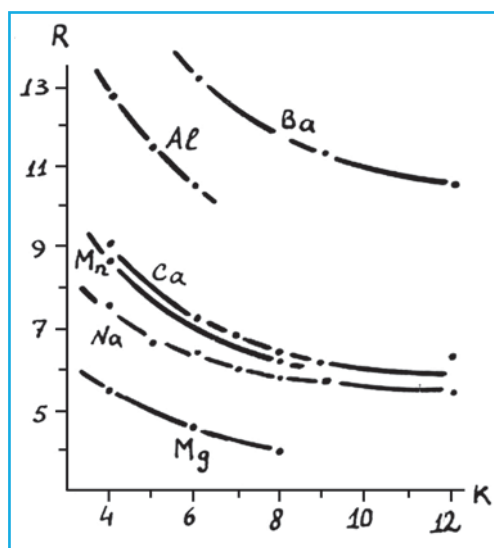
Возможность использования различных уравнений для разных минералов можно уточнить с помощью величины  $M/\rho$ , называемой средним атомным весом. Большинство минералов земной коры и мантии имеют значения  $M/\rho \approx 21$ . Установлено, что для кислородосодержащих минералов, чей средний атомный вес  $\approx 21$ , а плотность сравнительно невысока, связь плотности и показателя преломления выражается линейным уравнением  $\frac{n - 1}{\rho} = R$ .

Ряд работ последнего времени направлены на изучение зависимости рефракции от типа координации катионов, содержащихся в конкретной структуре, формы отдельных архитектурных деталей и т.д. Подобные исследования особенно важны с целью прогнозирования структуры порошкообразных соединений, для расшифровки которых классические методы рентгеноструктурного анализа малоприменимы. Приведенный на рис. 5.17 график характеризует изменение рефракции и показателя преломления для различных модификаций  $\text{SiO}_2$ , показывая, как рост плотности упаковки атомов в структуре, плотности и показателя преломления сопровождается уменьшением рефракции конкретной полиморфной формы. При этом особое положение на графике значений констант стишовита, по-видимому, определяется сменой тетраэдрической координации Si на октаэдрическую.



▲ Рис. 5.17. Значения рефракции (а) и показателя преломления (б) для различных полиморфных форм  $\text{SiO}_2$  (тр – тридимит, кр – кристобалит, к – кеатит, кв – кварц, кс – коэзит, ст – стишовит) (по Порошина, 1979)

Еще в начале XIX в. на обширном экспериментальном материале Ж. Био и Д. Араго нашли, что рефракция смеси аддитивно складывается из рефракции состав-



▲ Рис. 5.18. Изменение рефракции катионных полиэдров в зависимости от координации центральных катионов в различных структурах (по Порошина, 1979)

ных частей:  $Z_{AB}100 = Z_A X + Z_B(100 - X)$ . Для большой группы кислородосодержащих соединений разработан рефрактометрический метод определения типа координационных катионных полиэдров. Метод основан на сопоставлении экспериментально найденной рефракции соединения с аддитивной рефракцией, рассчитанной как сумма составляющих ее рефракций оксидов, сочетание которых может дать эмпирическую формулу данного вещества. Зависимость рефракции катионных полиэдров с анионами  $\text{O}^{2-}$  в вершинах от координации центрального катиона имеет нелинейный характер (рис. 5.18).

Приведенная выше формула Глэдстона для расчета рефракции была существенно модифицирована Джозефом Мандарино (Mandarino<sup>a</sup>, 1981) и теперь представляется в виде:  $(n - 1)/\rho =$

$(\sum \text{мас.}\%) \cdot K_j$ , где состав минерала передается через сумму мас.% его составных частей, а  $K_j$  – их молярные рефракции (эмпирические коэффициенты). Эти величины для 106 молекул впервые были даны в публикации Дж. Мандарино в 1976 г. (Mandarino, 1976) и далее уточнялись в его последующих работах. Проиллюстрируем этот подход на примере кальцита  $\text{CaCO}_3$ .

Состав кальцита можно представить как сумму  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$ . Молекулярный вес равен сумме  $M_{\text{CaO}} + M_{\text{CO}_2} = 56 + 44$ , а мас.%  $\text{CaO}$  0.56 и  $\text{CO}_2$  0.44. Эмпирические коэффициенты  $K_j$  для  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$ , по данным Дж. Мандарино, равны 0.210 и 0.217 соответственно. Введенный Дж. Мандарино индекс сравнения (comparative index)  $\text{CI} = 1 - (K_p/K_c)$ , где  $K_p = (n - 1)/\rho$ , а  $K_c = \sum K_j \cdot W_j$ , где  $K_j$  – молярные рефракции компонентов состава минерала (эмпирические коэффициенты) и  $W_j$  – их мас.% (Mandarino<sup>b</sup>, 1981).

Для кальцита средний показатель преломления и плотности:  $n = 1.572$ ,  $\rho = 2.72 \text{ г/см}^3$ . Соответственно  $K_p = 0.210$ , а  $K_c = 0.213$ . Теперь можно рассчитать значение индекса сравнения  $\text{CI} = 0.014$  и по табл. 5.3 оценить качество использованных величин. Результаты подобных расчетов в настоящее время в большинстве случаев сопровождают заявку на открытие нового минерала.

Таблица 5.3

**Интервалы значений индекса сравнения (CI) и оценка их качества, по Дж. Мандарино**

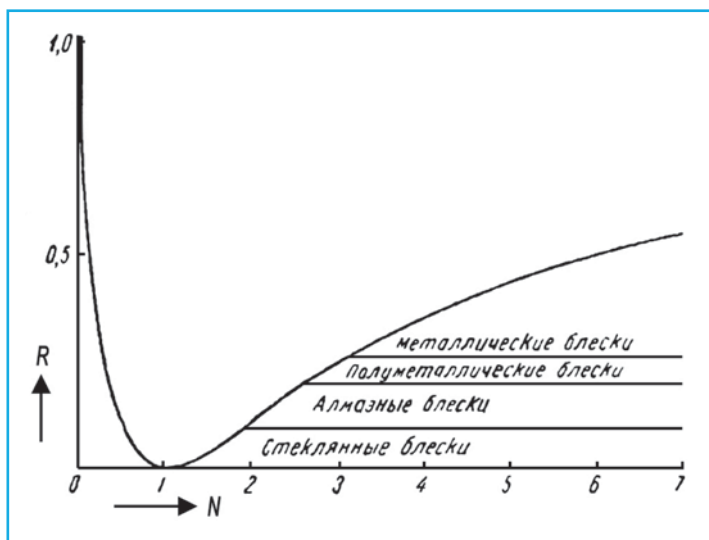
Compatibility Index	Category	Compatibility Index	Category
$\pm 0.000$ to $\pm 0.019$	Superior	$\pm 0.060$ to $\pm 0.079$	Fair
$\pm 0.020$ to $\pm 0.039$	Excellent	$> \pm 0.079$	Poor
$\pm 0.040$ to $\pm 0.059$	Good		

## Блеск минералов

В заключение этого раздела следует отметить, что показатель преломления определяет такое важное диагностическое свойство минерала, как его блеск. Эта важная физическая характеристика оценивается частью отраженного светового потока, падающего на минерал. Блеск минерала зависит от среднего показателя преломления  $N$ , с которым для прозрачных материалов показатель отражения  $R$  связан уравнением, предложенным О.Ж. Френелем в начале XIX в.:  $R = (N - 1)^2 / (N + 1)^2$ , где  $R$  – отражательная способность минерала, а  $N$  – его средний показатель преломления. Соответственно отражательная способность растет с увеличением показателей преломления (рис. 5.19; табл. 5.4).

Отмечено, что обладающие стекляннм блеском минералы (кварц, кальцит, флюорит, полевой шпат) с отражательной способностью  $R \sim 0.15$  обычно плохо

проводят электрический ток. Минералы с металлическим блеском (самородные металлы, сульфиды – пирротин, сфалерит, пирит, халькопирит и др.) характеризуются более высокой отражательной способностью  $R > 0.40$ , обусловленной присутствием в их структурах с металлическим типом межатомных взаимодействий свободных электронов.



▲ Рис. 5.19. Зависимость показателя отражения  $R$  от показателя преломления  $N$  у минералов (по Бетехтин, 2008)

Таблица 5.4

**Изменение блеска минералов  
в зависимости от их показателей преломления**

Минерал	Показатель преломления	Блеск	Минерал	Показатель преломления	Блеск
Флюорит	1.433–1.435	Стекланный	Циркон	$N_o = 1.923–1.960$ , $N_e = 1.968–2.015$	Алмазный
Кварц	1.544–1.553		Алмаз	2.4	
Топаз	1.606–1.638		Киноварь	2.91	

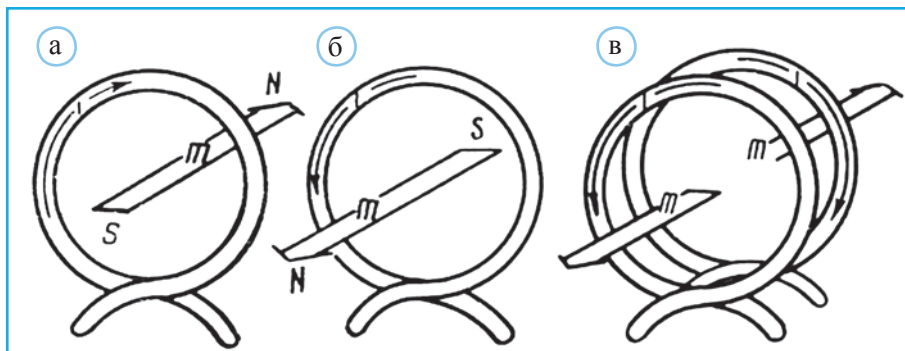


**В** настоящее время вещества, обладающие магнитными свойствами, чрезвычайно широко используются во многих областях современной техники. Важнейшие детали электромоторов, генераторов, трансформаторов, аппаратов магнитной звукозаписи, электронных вычислительных машин и т.д. создаются из различных магнитных материалов. Развитие энергетики, радиоэлектроники, ядерной и космической техники невозможно без магнитных материалов, характеризующихся новыми свойствами. В связи с этим в последние годы интенсивно ведутся экспериментальные и теоретические исследования по физике магнитоупорядоченных веществ (ферромагнитных, ферримагнитных и антиферромагнитных), на базе которых создаются новые более совершенные магнитные материалы.

Основа современного магнитного материаловедения – элементы группы железа (Mn, Fe, Ni, Co); из них изготавливаются различные металлические и полупроводниковые магнитные материалы (ферриты). Однако совершенствование подобных материалов недостаточно вести только на основе элементов группы Fe.

В результате исследований, проведенных в 60–70-е годы XX в. в значительной части усилиями российских ученых, было показано, что на основе элементов, входящих в группу лантана, возможно создание новых, весьма эффективных магнитных материалов (Белов, 1975). Основная задача этой главы заключается в выяснении природы магнитных свойств в кристаллах и влияния на них особенностей структуры, состава и химических связей.

Магнитное поле возникает при движении электрически заряженных частиц. Так, например, электрический ток в замкнутом контуре создает магнитное поле с двумя полюсами (N и S), расположенными по разные стороны от плоскости контура. Подобный свободно висящий контур развернется таким образом, что полюс N окажется направленным в сторону северного магнитного полюса Земли, а полюс S – в сторону южного. Таким образом, контур с током превратится в магнитный диполь с двумя магнитными полюсами противоположного знака (рис. 6.1, а), а создаваемое им магнитное поле будет характеризоваться вектором магнитного момента  $m$ , направленным в сторону северного полюса и равным произведению  $I \cdot S$ , где  $I$  – сила тока в замкнутом контуре с площадью  $S$ . При перемене направления тока положения магнитных полюсов изменятся на противоположные (рис. 6.1, б), а магнитные моменты двух контуров с противоположно ориентированными токами окажутся взаимно компенсированными (рис. 6.1, в).



▲ **Рис. 6.1.** Электрический ток в замкнутом контуре превращает его в магнит с двумя полюсами N и S и магнитным моментом  $m$ , направленным в сторону северного полюса N (а). Перемена направления тока вызывает переориентировку полюсов N и S (б). Магнитные моменты двух параллельно расположенных одинаковых контуров равны по величине и направлены в противоположные стороны (в), по (Bloss, 1971)

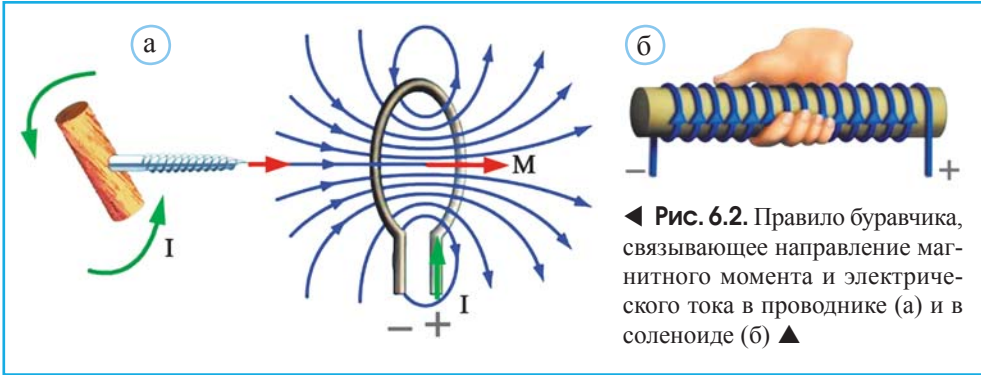
## Магнитные моменты электрона и атома

Изолированные атомы или ионы характеризуются тремя замкнутыми электрическими микротоками, связанными с: 1) относительно медленным вращением протонов в ядрах; 2) орбитальным движением электронов вокруг ядер; 3) спиновым вращением электронов. При этом основной вклад в атомный магнитный момент определяется орбитальным и спиновым вращением электронов.

При вращении электрона вокруг ядра сила тока  $I = -\frac{e}{T}$ , или  $I = -e\vartheta$ , где  $e$  – заряд электрона,  $T$  – период его вращения,  $\vartheta$  – частота вращения электрона (знак минус подставляется в выражение, поскольку направление силы тока определяется перемещением положительных зарядов), а площадь описываемого при этом контура  $S = \pi r^2$ , где  $r$  – расстояние между электроном и ядром. Таким образом, орбитальный магнитный момент электрона

$$M_{\text{орб}} = -e\vartheta\pi r^2.$$

Направление магнитного момента обычно находится по правилу буравчика: если вращать ручку буравчика в направлении тока (противоположном движению электронов), то направление магнитного момента будет совпадать с направлением поступательного движения буравчика (рис. 6.2, а). В соленоиде – разновидности катушки индуктивности с намотанным на цилиндр проводником связь между направлением тока и магнитным моментом может быть также найдена по правилу правой руки: если согнутые в кулак пальцы совпадают с направлением тока, то отогнутый большой палец укажет направление магнитного момента (рис. 6.2, б).



◀ Рис. 6.2. Правило буравчика, связывающее направление магнитного момента и электрического тока в проводнике (а) и в соленоиде (б) ▲

Момент количества движения электрона  $L$ , обусловленный его вращением вокруг ядра, равен произведению  $m \cdot V \cdot r$ , где  $m$  – масса электрона,  $r$  – радиус орбиты движения электрона с линейной скоростью  $V$  вокруг ядра. При этом  $V = \frac{2\pi r}{T}$  или  $V = 2\pi r\nu$ , откуда

$$L = 2\pi r^2 m \nu.$$

Сопоставление выражений для  $M_{\text{орб}}$  и  $L$  показывает, что  $\frac{M_{\text{орб}}}{L} = -\frac{e}{2m} = \gamma$ . Величина  $(-e/2m)$ , связывающая орбитальный магнитный и механический моменты электрона, называется гиромагнитным отношением. Знак минус означает, что оба момента направлены в противоположные стороны.

В 1925 г. С. Гаудсмит и Дж. Уленбек высказали предположение, что электрон помимо орбитального момента количества движения обладает дополнительным моментом, обусловленным его вращением вокруг собственной оси, с которым связано возникновение спинового магнитного момента. В результате магнитный момент электрона будет равен векторной сумме орбитального и спинового моментов.

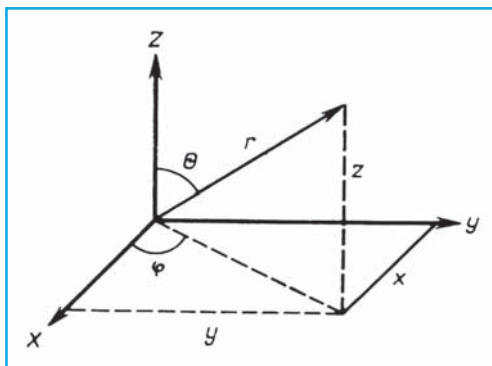
Как отмечено в главе 2, введя систему координат  $x, y, z$  (рис. 6.3), можно охарактеризовать положение электрона в пространстве с помощью трех переменных:  $r$ ,  $\theta$  и  $\varphi$ :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi).$$

Функция  $\Psi$  называется волновой функцией, квадрат ее характеризует вероятность нахождения электрона в той или иной части пространства. Существует способ преобразования уравнения трех переменных в три уравнения с одной переменной в каждом, содержащие в виде постоянных целые числа  $n$ ,  $l$  и  $m$ , которые называются квантовыми. Открытие спинового вращения электрона сделало необходимым для полной характеристики его состояния добавление четвертого квантового числа  $s$ .

Обоснование спинового вращения электрона совпало по времени с формулировкой В. Паули фундаментального закона квантовой механики: в одном атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковы.

Из принципа В. Паули следует, что два электрона, характеризующиеся равенством квантовых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m$ , т.е. принадлежащие одной орбитали, должны иметь



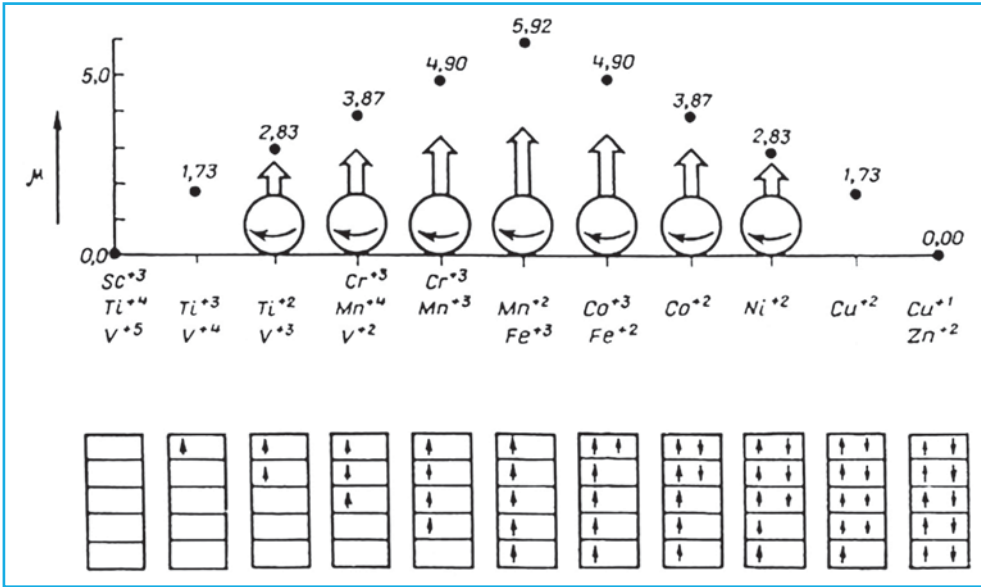
▲ Рис. 6.3. Задание положения электрона в пространстве с помощью трех переменных  $r$ ,  $\theta$  и  $\varphi$

закономерность, называемая правилом Ф. Хунда, связана с тем, что энергия атома будет тем меньше, чем дальше друг от друга будут расположены электроны. Электроны, находящиеся в одной подоболочке и имеющие одинаковые направления спиновых моментов, должны иметь разные значения орбитальных магнитных моментов  $M_{\text{орб}}$ . Соответственно они должны описываться волновыми функциями  $\Psi$  с разными значениями аргументов  $r$ ,  $\theta$  и  $\varphi$ . Подобные электроны с параллельными спинами разнесены в пространстве дальше, чем «спаренные» электроны, и их сочетание, обладая меньшей энергией, будет устойчиво.

Спиновый магнитный момент изолированного неспаренного электрона называется магнетоном Бора ( $0.92732 \cdot 10^{-23} \text{ А} \cdot \text{м}^2$ ) и служит единицей измерения атомных магнитных моментов. Сравнительно большое число «неспаренных» электронов, характерное для  $d$ - и  $f$ -подоболочек элементов группы железа и редких земель, является основным фактором, определяющим высокие значения их эффективных магнитных моментов, которые могут рассматриваться как мера способности соответствующих элементов создавать магнитное поле. По этой причине наиболее намагниченными ионами оказываются  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  с пятью неспаренными электронами. Такие ионы, как  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , входя в структуру кристалла, способны резко усилить его способность к намагничиванию (в приведенном ряду ионов магнитный момент уменьшается при переходе от  $\text{Fe}^{3+}$  к  $\text{Cu}^{2+}$  (рис. 6.4). Среди редкоземельных ионов большой вклад в намагниченность кристалла способны давать  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{2+}$ , а также  $\text{U}^{4+}$ .

Следует отметить, что магнитные свойства перечисленных ионов, «помещенных» в кристаллическую решетку, как правило, ухудшаются, т.е. для них наблюдается уменьшение эффективного магнитного момента. Причина этого обусловлена тем, что электрическое поле внутри кристалла, воздействуя на электроны, как бы фиксирует их положение на орбитах, в результате чего орбитальный магнитный момент электронов подавляется. Подобное явление принято называть «замораживанием»  $M_{\text{орб}}$ . В связи с этим магнетизм кристаллов, в которых участвуют переходные элементы, почти полностью определяется спиновыми магнитными моментами их электронов.

противоположно ориентированные спиновые моменты. При этом магнитные моменты таких «спаренных» электронов окажутся взаимно скомпенсированными (наподобие двух контуров на рис. 6.1, в). Следовательно, эффективный магнитный момент  $M_{\text{эф}}$  атомов или ионов будет пропорционален количеству неспаренных электронов их внешних орбит:  $M_{\text{эф}} = \sqrt{p(p+2)}$ , где  $p$  – число неспаренных электронов. Заполнение электронных оболочек в атомах происходит таким образом, при котором сами электроны стремятся оказаться «неспаренными», т.е. иметь параллельные спиновые моменты. Эта

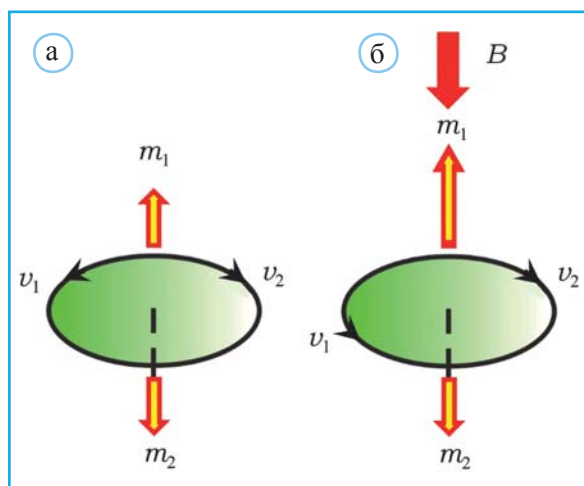


▲ **Рис. 6.4.** Эффективные магнитные моменты различных ионов переходных металлов группы железа. Пять  $d$ -орбиталей изображены в нижней части рисунка в виде прямоугольников, стрелки в которых соответствуют ориентации электронных спиновых моментов (по Bloss, 1971)

Наоборот, у редкоземельных элементов, входящих в состав кристалла, «замораживание»  $M_{орб}$  очень мало, в результате чего магнитные свойства таких кристаллов проявляются значительно сильнее по сравнению с веществами, содержащими переходные элементы. Все сказанное позволяет заключить, что строение электронных оболочек атомов или ионов, образующих структуру кристаллов, в значительной мере определяет их магнитные свойства, основные виды которых рассмотрены ниже.

## Диамагнетизм

Диамагнетики – вещества, намагничивание которых происходит в направлении, противоположном действующему на них внешнему магнитному полю. Поэтому диамагнетики выталкиваются из магнитного поля. К ним относятся такие металлы, как Cu, Ag, Au, Zn, Cd, в состав которых входят элементы, содержащие лишь «спаренные» электроны. Диамагнетики среди минералов – кварц, полевые шпаты, мусковит, кальцит, Al, Si, Ca, Mg и др. «Спаренные» электроны имеют также атомы различных элементов в соединениях с преобладанием ковалентной связи. «Спаренные» электроны ( $e_1$  и  $e_2$  на рис. 6.5, а) обладают равными и противоположно



◀ **Рис. 6.5.** Схематическое изображение противоположно направленных магнитных моментов двух спаренных на одной орбитали электронов (а); в магнитном поле с напряженностью  $B$  усиливается электронный магнитный момент противоположной к внешнему полю ориентации (б), в результате чего происходит выталкивание атома из внешнего поля, характерное для диамагнетиков. На обоих рисунках для наглядности показаны противоположно направленные микротоки, обозначенные буквами  $v$  и связанные с вращением электронов вокруг ядер

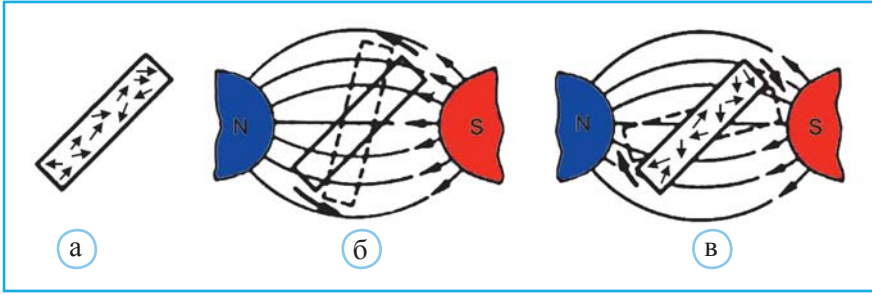
направленными магнитными моментами  $m_1$  и  $m_2$ , которые взаимно компенсируют друг друга. Однако, если атом, содержащий такие пары электронов, ввести в магнитное поле с индукцией  $B$ , то согласно закону электромагнитной индукции Фарадея при изменении магнитного потока, пронизывающего электрический контур, в нем возбуждается ток, называемый индукционным. Направление индукционного тока определяется по **правилу Ленца**: индукционный ток, возбуждаемый в замкнутом контуре при изменении магнитного потока, всегда направлен так, что создаваемое им магнитное поле препятствует изменению магнитного потока, вызывающего индукционный ток.

Таким образом, рассматривая каждую электронную орбиту на рис. 6.5, б как замкнутый контур, можно заключить, что внешнее поле замедлит  $e_1$ , но ускорит  $e_2$ , вызвав уменьшение магнитного момента  $m_1$  и увеличение магнитного момента  $m_2$ . Результирующая обоих моментов будет ориентирована противоположно напряженности  $B$  внешнего поля. Подобный эффект в той или иной степени характерен для всех веществ, однако в других классах магнетиков диамагнетизм полностью подавляется более мощными эффектами магнитного воздействия.

## Парамагнетизм

Если сравнить два стержня, один из которых выполнен из диамагнитного вещества, а другой – из вещества, в состав которого входят атомы с произвольно ориентированными магнитными моментами (рис. 6.6, а), то окажется, что оба стержня не создают вокруг себя магнитное поле. Если теперь поочередно поместить оба стержня в магнитное поле, напряженность которого выше вблизи полюсов, то диамагнитный стержень развернется перпендикулярно к линии, соединяющей оба





▲ **Рис. 6.6.** Стержень, построенный из атомов с произвольной ориентацией магнитных моментов (а). Взаимодействие магнитного поля со стержнем из диамагнитного вещества (б), все атомы в котором содержат неспаренные электроны. Результирующий момент приведет к повороту стержня в сторону показанного пунктиром положения, т.е. к удалению от магнитных полюсов, где силовые линии магнитного поля наиболее интенсивны. В парамагнитном стержне во внешнем поле (в) магнитные моменты атомов будут стремиться к ориентации вдоль силовых линий, благодаря чему стержень развернется в сторону магнитных полюсов

магнитных полюса (рис. 6.6, б), а второй – будет стремиться занять параллельное положение в результате притяжения к магнитным полюсам (рис. 6.6, в).

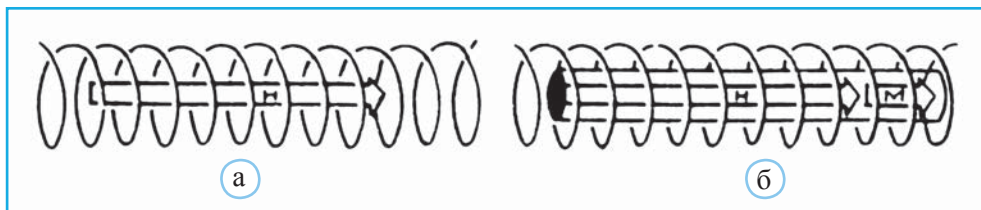
Это слабое притяжение концов стержня к полюсам магнита является следствием его парамагнетизма, т.е. способности произвольно ориентированных атомных магнитных моментов принимать более или менее параллельную ориентацию в магнитном поле, которая, в свою очередь, способна привести к появлению в стержне магнитного момента  $m_p$ . Величина этого индуцированного благодаря парамагнетизму магнитного момента может быть оценена по значению минимальной силы, необходимой для предотвращения поворота стержня к полюсам магнита. У стержня с увеличенным вдвое объемом это противодействие будет в два раза больше и, следовательно, сила, поворачивающая стержень в магнитном поле, также удвоится.

## Магнитная восприимчивость

Нетрудно представить, что разные вещества обладают разной способностью к намагничиванию. Ее важной характеристикой служит величина магнитной восприимчивости  $\chi$ , равная отношению намагниченности единицы объема  $M$  к напряженности внешнего поля  $H$ :

$$\chi = M/H.$$

Ее можно рассматривать как количественную меру отклика вещества на внешнее магнитное поле. Поскольку размерности обеих величин  $M$  и  $H$  совпадают, магнитная восприимчивость является безразмерной величиной. Однако ее значение, опреде-

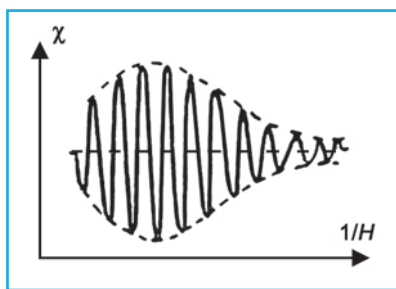


▲ **Рис. 6.7.** Соленоид с током, внутри которого создается магнитное поле с напряженностью  $H$  (а). Введение внутрь вещества приведет к частичному упорядочению атомных магнитных моментов и результирующей намагнитченности  $M$  (б). Таким образом, суммарная напряженность магнитного поля  $B$  в центре соленоида окажется равной векторной сумме  $H$  и  $M$  (по Bloss, 1971)

ленное из эксперимента, обычно относят к единице массы (массовая восприимчивость  $\chi_c$ ) или к молю (молярная восприимчивость  $\chi_{\text{моль}}$ ). Во многих таблицах или на графиках изменения магнитной восприимчивости можно встретить в качестве размерности восприимчивости  $\text{emu/mol}$  ( $\text{emu}$  – сокращение от электромагнитных единиц) (Келлерман, 2008).

Магнитная восприимчивость может быть как положительной, так и отрицательной. Магнитная восприимчивость диамагнетиков мала и составляет  $\sim 10^{-4}$ – $10^{-8}$ . Магнитная восприимчивость  $\chi$  парамагнетиков лежит в пределах  $\chi = 10^{-6}$ – $10^{-3}$ .

В 1885 г. П. Кюри эмпирически вывел формулу для магнитной восприимчивости:  $\chi = C \cdot B/T$ , где  $C$  – константа Кюри для данного материала,  $B$  – магнитная индукция – силовая характеристика магнитного поля, а  $T$  – абсолютная температура. Смысл магнитной индукции станет понятен, если представить соленоид<sup>1</sup>, сквозь который пропущен ток, вызывающий внутри него магнитное поле с напряженностью  $H$  (рис. 6.7, а). Кристалл парамагнетика, введенный внутрь соленоида, приобретает намагнитченность  $M$ , а напряженность магнитного поля в центре соленоида (магнитная индукция) станет равной  $B = \mu_0 H + M$ , где  $\mu_0$  – константа, называемая магнитной проницаемостью вакуума и равная  $4\pi \cdot 10^{-7}$  Г/м (рис. 6.7, б).



▲ **Рис. 6.8.** Зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$  от  $1/H$  ( $H$  – напряженность внешнего поля) для аномальных диамагнетиков

В соответствии с законом Кюри повышение температуры приводит к уменьшению магнитной восприимчивости, поскольку тепловые колебания стремятся разориентировать атомные магнитные моменты.

Увеличенные значения  $\chi$  характерны для веществ с более легким намагничиванием. Для диамагнитных веществ величины  $\chi$  отрицательны. Таким образом, введение диамагнитного стержня в соленоид приведет к ослаблению

<sup>1</sup> Соленоид – катушка с намотанным проводом, при подаче в которую электрического тока создается магнитное поле.

магнитного поля внутри него. Наоборот, парамагнитный стержень внутри соленоида вызовет усиление магнитного поля.

Для обычных диамагнетиков  $\chi$  не зависит от напряженности внешнего поля. Для группы веществ, называемых аномальными диамагнетиками, в области низких температур (верхняя граница температурного интервала  $\sim 4\text{--}50\text{ К}$ )  $\chi$  периодически меняется с изменением поля (рис. 6.8). Подобный эффект носит название Де Хааза – Ван Альфена. К аномальным диамагнетикам относятся висмут, сурьма, графит и др.

Удельной магнитной восприимчивостью называют восприимчивость единицы массы вещества. Значения удельной магнитной восприимчивости группы технологически важных минералов представлены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

**Значения удельной магнитной восприимчивости  
некоторых минералов**

Минерал	Уд. магнитная восприимчивость ( $\text{м}^3/\text{кг}$ )	Минерал	Уд. магнитная восприимчивость ( $\text{м}^3/\text{кг}$ )
Сильномагнитные:		Немагнитные:	
Магнетит	6300–12000	Кварц	0.05
Титаномагнетит	5000–6000	Апатит	0.1
Пирротин	60–1000	Пирит	0.1
		Рутил	0.2–0.5
Слабомагнитные:		Кальцит	0.3–2
		Касситерит	0.02–0.3
Гематит	8–22	Биотит	0.3–0.7
Лимонит	2–3	Молибденит	0.05
Сидерит	6–7	Повеллит	0.01–0.03
Ильменит	14–35	Шеелит	0.01–0.03
Пирролюзит	1–4		
Вольфрамит	8–12		

В анизотропных кристаллах магнитная восприимчивость меняется в зависимости от направления. Некоторые кристаллы при намагничивании вдоль определенных направлений могут вести себя как парамагнетики, а вдоль других – как диамагнетики. Иными словами, стержень, вырезанный вдоль одного кристаллографического направления и введенный в соленоид, может иметь положительное значение  $\chi$ , а вырезанный вдоль другого направления может характеризоваться отрицательной величиной  $\chi$ . В общем случае вектор напряженности внешнего магнитного поля  $H$  и вектор намагниченности помещенного в него анизотропного кристалла  $M$  не

параллельны один другому и связаны между собой тензором магнитной восприимчивости:  $M_i = \mu_0 \chi_{ij} H_j$ . Введя систему трех взаимно перпендикулярных осей  $(xyz)$ , это выражение можно развернуть следующим образом:

$$M_1 = \mu_0 (\chi_{11} H_1 + \chi_{12} H_2 + \chi_{13} H_3)$$

$$M_2 = \mu_0 (\chi_{21} H_1 + \chi_{22} H_2 + \chi_{23} H_3)$$

$$M_3 = \mu_0 (\chi_{31} H_1 + \chi_{32} H_2 + \chi_{33} H_3),$$

где  $M_1, M_2, M_3$  – компоненты вектора намагниченности кристалла вдоль осей  $x, y$  и  $z$ , помещенного в магнитное поле с напряженностью  $H$ , имеющего компоненты вдоль тех же осей  $H_1, H_3, H_2$ , а  $\mu_0$  – магнитная проницаемость вакуума. Компонента тензора  $\chi_{12}$  равна магнитной восприимчивости кристалла вдоль оси  $x$  в магнитном поле с напряженностью  $H_2$ , ориентированной вдоль оси  $y$ , и т.д. Парамагнитными веществами являются такие металлы, как Pt, Ti, Sc, Pd, Dy, а также минералы – биотит, роговая обманка, оливин, пироксены и др.

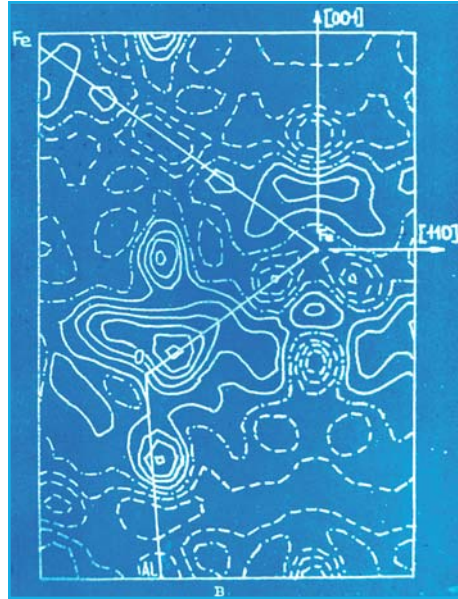
Комбинируя уравнение магнитной индукции  $B = \mu_0 H + M$  и уравнение намагниченности парамагнетиков  $M = \mu_0 \chi H$ , получим  $B = \mu_0 H(1 + \chi)$ . Величина  $(1 + \chi)$  обозначается  $\mu$  и называется магнитной проницаемостью вещества. Она показывает, во сколько раз проницаемость силовых линий магнитного поля в данном веществе выше (или ниже), чем в вакууме. Таким образом, можно заключить, что магнитная проницаемость отражает, насколько массово магнитные моменты отдельных атомов или молекул данной среды ориентируются параллельно приложенному внешнему магнитному полю.

## Ферромагнетизм

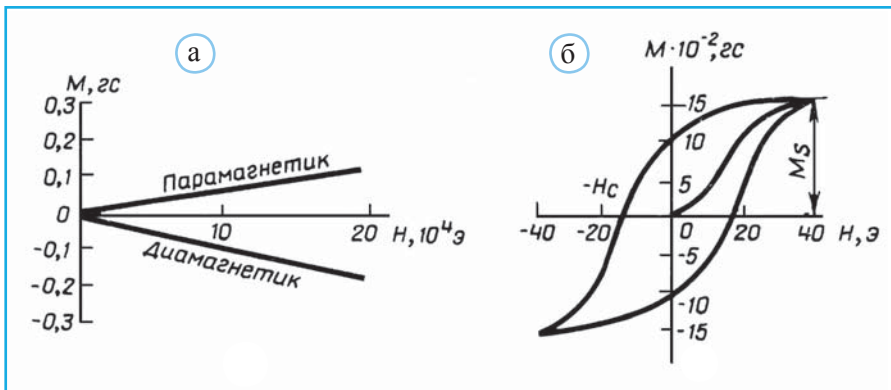
Существуют вещества, которые в отличие от парамагнетиков способны усиливать внешнее магнитное поле в миллионы раз. Соответствующая величина магнитной восприимчивости  $\chi$  подобных материалов лежит в интервале  $10^2$ – $10^6$ . Поскольку среди этих веществ находится железо, данная группа получила название ферромагнетиков, а многие их особенности были охарактеризованы в начале XX в. П. Вейссом и В. Гайзенбергом. Особенность ферромагнитных веществ заключается в том, что после удаления из внешнего магнитного поля их атомы сохраняют параллельную ориентацию магнитных моментов, т.е. становятся постоянными магнитами. Как было показано Я.И. Френкелем, подобное явление возможно благодаря особому взаимодействию между электронами внутренних незаполненных подуровней у атомов в ферромагнитных кристаллах, которое может усиливаться, если вблизи соответствующей связи локализуется анион (рис. 6.9). Это квантовомеханическое взаимодействие называется «обменным», так как взаимодействующие электроны перестают быть связанными с определенными атомами и, так сказать, «коллективизируются».

Если для диамагнетиков и парамагнетиков зависимость намагниченности от напряженности внешнего поля носит линейный характер (рис. 6.10, а), то для ферромагнетиков связь между этими двумя величинами нелинейная. При этом характерная особенность ферромагнетиков связана с тем, что при их намагничивании наблюдается своеобразное отставание изменения намагниченности от изменения напряженности внешнего поля. Подобное явление называется гистерезисом, а кривая, изображающая зависимость  $M$  от  $H$  (рис. 6.10, б), – петлей гистерезиса.

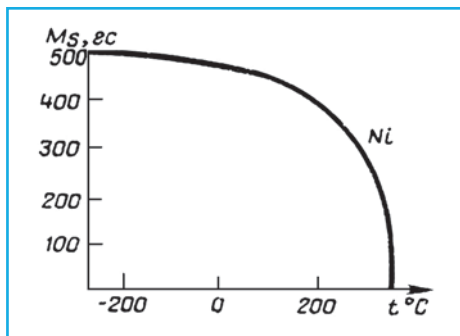
В кристаллах ферромагнетиков после удаления внешнего поля сохраняется остаточная намагниченность  $M_r$ . Напряженность поля противоположного знака ( $H_c$ ), в которое нужно поместить ферромагнетик, чтобы снять в нем остаточную намагниченность, называется коэрцитивной напряженностью. При перемагничивании за один цикл расходуется энергия, пропорциональная площади петли гистерезиса  $\approx M_r \cdot H_c$ , причем, чем больше величина этого произведения, тем больше данный материал пригоден для изготовления постоянных магнитов. Достигаемое максимальное значение намагниченности, которое не меняется при дальнейшем увеличении  $H$  внешнего поля, носит название намагниченности насыщения  $M_s$ .



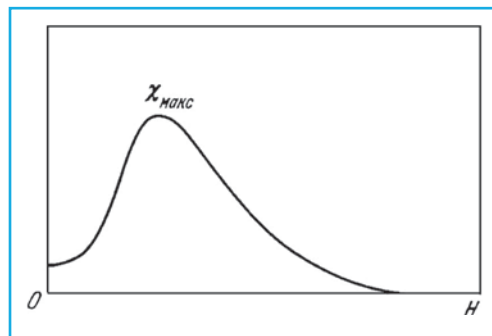
▲ Рис. 6.9. Карта электронной деформационной плотности  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  со структурой типа шпинели. Обменные взаимодействия между катионами  $\text{Fe}^{2+}$  усилены анионом  $\text{O}^{2-}$ , с поляризованными электронами в сторону связей Fe–Fe



▲ Рис. 6.10. Различный ход кривой намагниченности диамагнетиков, парамагнетиков (а) и ферромагнетиков (б) при повышении напряженности внешнего поля



▲ Рис. 6.11. Температурная зависимость намагниченности насыщения для никеля



▲ Рис. 6.12. Зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$  от напряженности магнитного поля  $H$ , открытая А.Г. Столетовым в 1872 г.

При нагревании постоянного магнита из ферромагнитного вещества обменное взаимодействие между соседними атомами ослабляется и происходит разориентация их магнитных моментов, что иллюстрируется графиком зависимости намагниченности насыщения от температуры (рис. 6.11).

С повышением напряженности поля магнитная восприимчивость ферромагнетика сначала растет, достигая в некотором поле значения  $\chi_{\text{макс}}$ , а затем вновь уменьшается. Эта зависимость называется кривой Столетова (рис. 6.12).

Выше некоторой температуры – температуры Кюри – ферромагнетик полностью превращается в парамагнетик. Ниже приводятся значения температуры Кюри для кристаллов некоторых элементов, а также сплавов: Fe (770 °C); Co (1127 °C); Ni (358 °C); Gd (16 °C); Dy (–168 °C); MnBi (357 °C); MnSb (314 °C). Соответственно кристаллы диспрозия парамагнитны при комнатной температуре и лишь ниже –168 °C становятся ферромагнетиками.

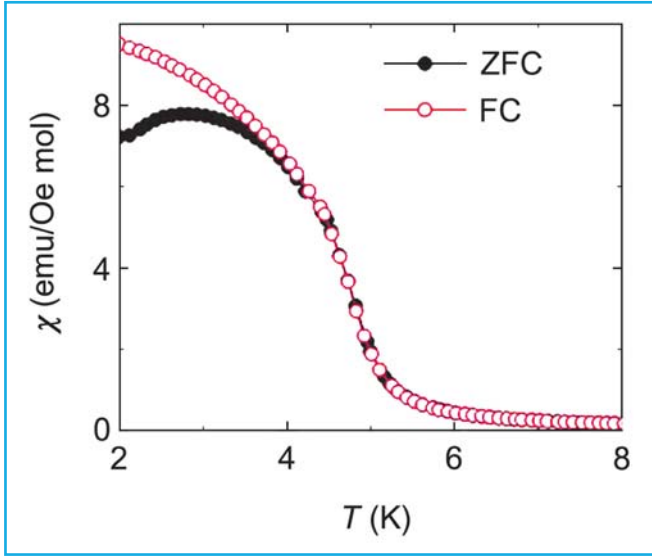
Точка Кюри или температура Кюри – температура фазового перехода II рода, связанного со скачкообразным изменением симметрии и свойств вещества (например, магнитной – в ферромагнетиках или электрической – в сегнетоэлектриках). При температуре ниже точки Кюри ферромагнетики обладают спонтанной намагниченностью и определенной магнитно-кристаллической симметрией. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры передается математической формулой, носящей название закона Кюри–Вейсса:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta},$$

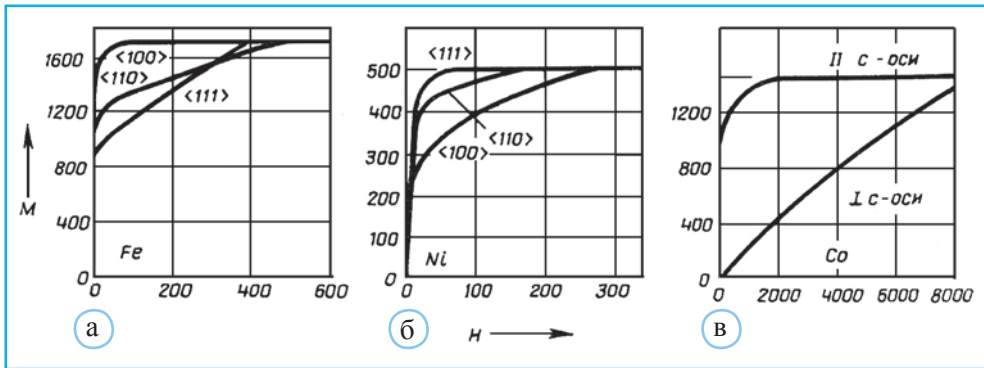
где  $T$  – абсолютная температура,  $\Theta$  – температура фазового перехода ферромагнетик – парамагнетик ( $T \gg \Theta$ ), а  $C$  – постоянная Кюри. Этот закон описывает магнитную восприимчивость ферромагнетика в области температур выше точки Кюри ( $\Theta$ ), т.е. в парамагнитной области. Температурная зависимость магнитной восприимчивости у ферромагнетика  $\text{CeZnAl}_3$  представлена на рис. 6.13.

Проведенные исследования ферромагнетиков показали, что для каждого материала намагниченность насыщения является величиной постоянной, не зависящей





▲ **Рис. 6.13.** Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\text{CeZnAl}_3$ , полученная в процессе охлаждения без воздействия магнитного поля (ZFC) и под воздействием магнитного поля (FC). Размерность магнитной восприимчивости  $\text{emu/Oe mol}$  означает число электромагнитных единиц одного моля вещества при воздействии магнитного поля в 1 эрстед, по (Liu et al., 2018)



▲ **Рис. 6.14.** Характер изменения намагниченности кристаллов Fe (а), Ni (б) и Co (в) при ориентации напряженности внешнего поля вдоль различных кристаллографических направлений

от направления намагничивания, и теряется при одной и той же температуре Кюри. Однако при этом ход кривой зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля вдоль различных кристаллографических направлений оказывается различным (рис. 6.14). Так, для кубической объемно-центрированной ячейки железа направлением «легкого» намагничивания (вдоль этого направления атомы

Fe «предпочитают» ориентировать свои магнитные моменты) будет  $\langle 100 \rangle$ , включающее  $[100]$ ,  $[\bar{1}00]$ ,  $[010]$ ,  $[0\bar{1}0]$ ,  $[001]$  и  $[00\bar{1}]$ .

Следующим «предпочтительным» направлением будет  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$ . Оказалось, что размагниченный монокристалл ферромагнетика содержит микроскопические области, называемые доменами и состоящие из достаточно большого числа атомов с одинаково направленными магнитными моментами. Доменная структура ферромагнетиков была обоснована П.Э. Вейссом в 1907 г. Спустя 25 лет рисунок, образуемый порошками на поверхности ферромагнетика, экспериментально подтвердил это заключение. В 1935 г. Л.Д. Ландау и Е.М. Лившиц разработали количественную теорию доменов, отметив, что стенки между ними имеют макроскопические размеры, превышающие межатомные расстояния в их структурах.

В кристалле железа магнитные моменты атомов в одном домене могут быть ориентированы вдоль  $[100]$ , в другом – вдоль  $[010]$ , в третьем – вдоль  $[\bar{1}00]$ , в четвертом – вдоль  $[001]$  и т.д. Реже могут встретиться домены с ориентацией магнитных моментов вдоль  $\langle 110 \rangle$ . В результате в кристалле не проявится магнетизм, поскольку магнитные моменты различных доменов взаимно скомпенсируют друг друга. Переходные между доменами зоны включают сотни ячеек, различающихся небольшим (порядка десятых долей градуса) поворотом магнитных моментов. В сильном магнитном поле домены с магнитными моментами близкой ориентации по отношению к напряженности внешнего поля начнут как бы расширять свои границы за счет соседних доменов и кристалл окажется намагниченным. При этом переходные зоны начнут отодвигаться от растущего домена в сторону уменьшающегося. Подобная миграция границ доменов нередко наблюдается под микроскопом.

Форма и размер частиц оказывают существенное влияние на ферромагнитные свойства вещества. В частицах удлиненной формы магнитные моменты ориентированы параллельно удлинению, даже когда это направление не совпадает с направлением напряженности внешнего поля. В частицах с диаметром меньше  $10^{-3}$  см из-за малых размеров невозможно образование различных доменов с переходными зонами между ними, и такие зерна представляют собой монодомены. Намагничивание агрегатов из подобных частиц требует достаточно сильного внешнего поля, чтобы одновременно развернуть все атомные моменты внутри таких доменов (постепенная их переориентация, имеющая место в переходных зонах, в данном случае оказывается невозможной). Следует подчеркнуть, что в подобных материалах разупорядочение магнитных моментов, связанное с тепловыми колебаниями, практически отсутствует, и таким образом они становятся постоянными магнитами после удаления внешнего поля.

При нагревании ферромагнетика ослабляется роль обменного взаимодействия, что приводит к постепенной тепловой разориентации спиновых магнитных моментов и уменьшению спонтанной намагниченности. Выше точки Кюри происходит распад доменной структуры, т.е. спонтанная намагниченность исчезает и ферромагнетик переходит в парамагнитное состояние. Вблизи точки Кюри наблюдается ряд особенностей и в изменении немагнитных свойств ферромагнетиков, таких как удельное сопротивление, удельная теплоемкость, температурный коэффициент линейного расширения и др.

## Антиферромагнетизм

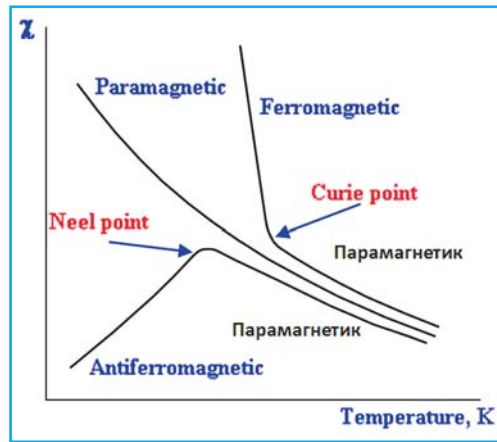
Сила обменного взаимодействия, приводящего к появлению у вещества ферромагнитных свойств, зависит от расстояний между атомами в структуре: при значительных расстояниях она равна 0, а с уменьшением этих расстояний она растет. При значительном уменьшении межатомных расстояний обменное взаимодействие приводит к тому, что магнитные моменты соседних атомов устанавливаются антипараллельно друг другу и, следовательно, макромагнитный момент кристалла оказывается равным 0. Вещества, обладающие этим свойством, называются антиферромагнетиками.

В их изучение значительный вклад внес французский физик Луи Неель, который за работы в области антиферромагнетизма и ферромагнетизма был удостоен Нобелевской премии 1970 г. В 1958 г. он был избран иностранным членом АН СССР. У антиферромагнетиков выше некоторой температуры, носящей название температуры Нееля ( $T_N$ ), происходит нарушение антипараллельного упорядочения атомных магнитных моментов, и вещество превращается в парамагнетик. Соответственно область существования антиферромагнитного состояния  $T_N - 0$  К. Различия в изменении магнитной восприимчивости между парамагнетиками, ферромагнетиками и антиферромагнетиками при повышении температуры иллюстрирует рис. 6.15.

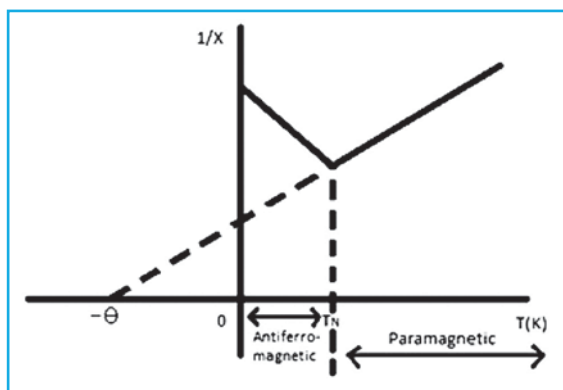
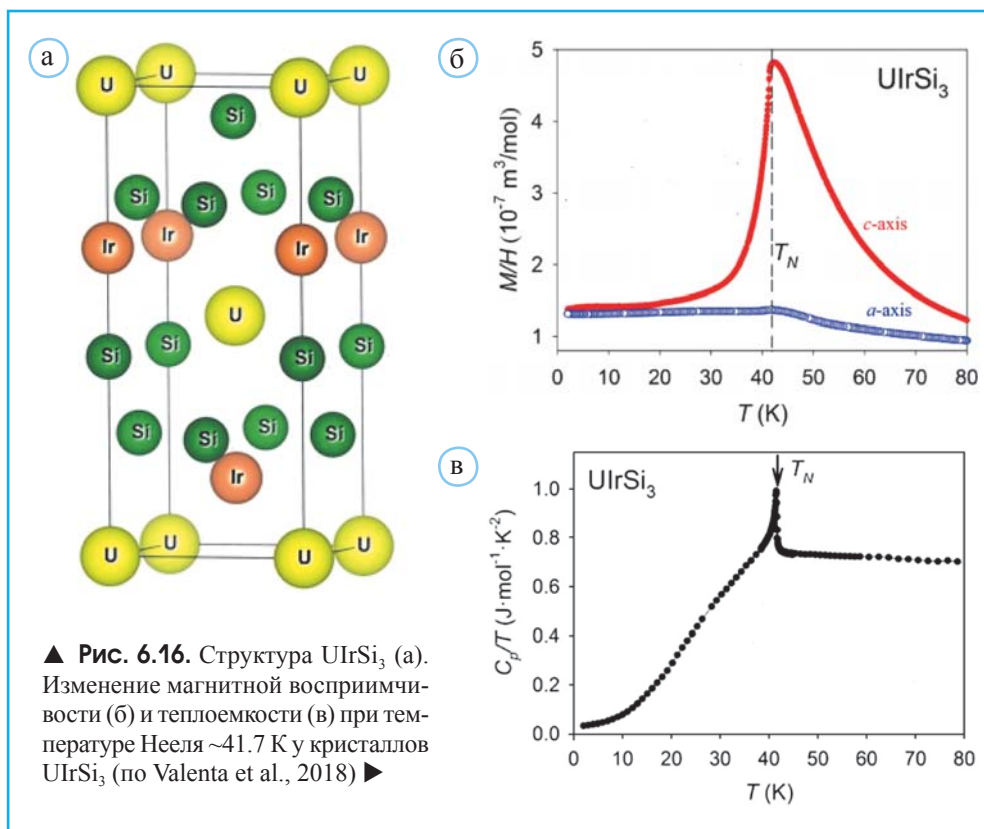
Перестройка антиферромагнетик – парамагнетик относится к фазовым переходам II рода, при которых в процессе изменения температуры и давления происходит изменение свойства: теплоемкости, коэффициента теплового расширения, различных восприимчивостей и т.д. В отличие от них наиболее распространенные примеры фазовых переходов первого рода связаны со сменой агрегатного состояния: плавлением и кристаллизацией; испарением и конденсацией; сублимацией и десублимацией. Рис. 6.16 иллюстрирует фазовый переход второго рода, сопровождающийся изменением магнитной восприимчивости и теплоемкости у ацентричных кристаллов  $U\text{IrSi}_3$  (рис. 6.16, б и в) (Valenta et al., 2018). В этой структуре атомы U расположены в узлах тетрагональной объемно-центрированной ячейки, тогда как субъединица, содержащая Ir и Si, оказывается нецентросимметричной (рис. 6.16, а).

Зависимость магнитной восприимчивости от температуры у антиферромагнетиков передается модифицированной формулой Кюри–Вейсса:

$$\chi = \frac{C}{T + \Theta}.$$



▲ Рис. 6.15. Изменение магнитной восприимчивости с температурой у парамагнетиков, ферромагнетиков и антиферромагнетиков



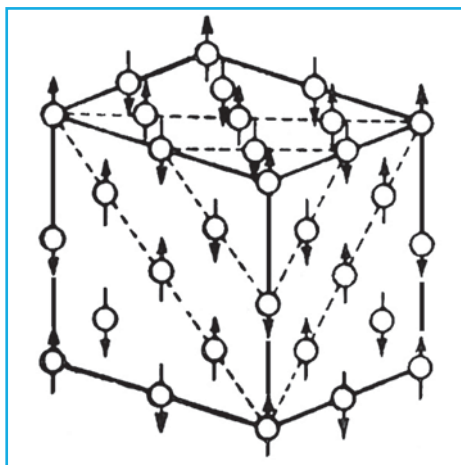
При этом уменьшение магнитной восприимчивости у антиферромагнитных материалов выше температуры Нееля сопровождается отрицательными значениями  $\Theta$ , которые в данном случае не несут конкретного физического смысла. Это заключение подтверждает задача, приведенная в подписи к рис. 6.17. Температуры Нееля ряда соединений приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Температуры перехода (температуры Нееля ( $T_N$ ))  
в антиферромагнитное состояние представителей классов  
сульфатов, карбонатов, оксидов и фторидов

Соединение	$T_N$ , К	Соединение	$T_N$ , К	Соединение	$T_N$ , К	Соединение	$T_N$ , К
MnSO <sub>4</sub>	12	MnO	120	MnCO <sub>3</sub>	32,5	MnF <sub>2</sub>	72
FeSO <sub>4</sub>	21	FeO	190	FeCO <sub>3</sub>	35	FeF <sub>2</sub>	79
CoSO <sub>4</sub>	12	CoO	290	CoCO <sub>3</sub>	38	CoF <sub>2</sub>	37,7
NiSO <sub>4</sub>	37	NiO	650	NiCO <sub>3</sub>	25	NiF <sub>2</sub>	73,2

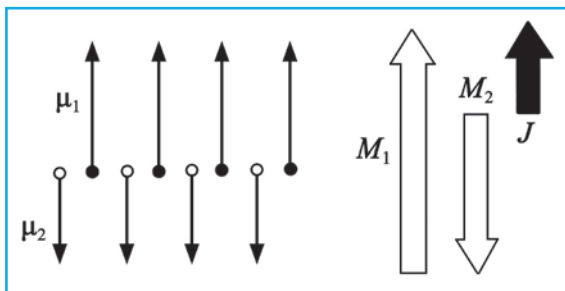
► **Рис. 6.18.** Структура манганозита MnO. Антиферромагнитное упорядочение атомов Mn, расположенных в плоскостях (111), с последовательным чередованием магнитных моментов вдоль  $[001]$  и  $[00\bar{1}]$



Большинство ферромагнитных и антиферромагнитных веществ состоят из элементов с порядковыми номерами между 23 и 29: ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля и меди или их сплавов. В атомах этих элементов значения энергии электронов 3d- и 4s-уровней весьма близки, что должно способствовать усилению обменного взаимодействия. К антиферромагнетикам относятся такие вещества, как MnO, FeO, NiS, FeS, MnF<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др. Антиферромагнитное упорядочение атомов Mn в структуре манганозита MnO показано на рис. 6.18.

## Ферримагнетизм

Явление, называемое ферримагнетизмом, можно рассматривать как компромисс между антиферромагнетизмом и ферромагнетизмом. В ферримагнетиках антипараллельные магнитные моменты атомов оказываются не полностью скомпенсированными в результате преобладания моментов одной ориентации или их большей величиной по сравнению с моментами противоположной ориентации. При этом у



◀ **Рис. 6.19.** Формализованное представление двух магнитных подрешеток в кристалле ферримагнетика:  $\mu$  – магнитные моменты атомов,  $M$  – магнитные моменты подрешеток, образованных атомами двух типов,  $J$  – результирующий магнитный момент кристалла

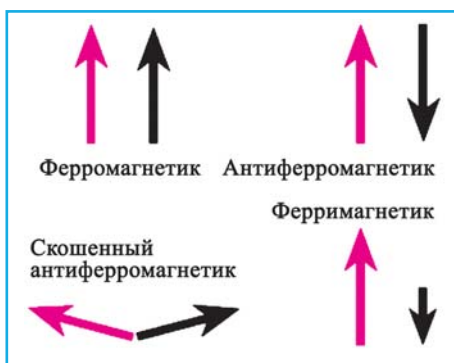
кристалла появляется магнитный момент и, следовательно, ферромагнитные свойства. Таким образом, самопроизвольная намагниченность вещества в ферримагнитном состоянии  $J$  равна векторной сумме намагниченностей всех магнитных подрешеток (рис. 6.19).

Положение ферримагнитных кристаллов среди магнетиков с другими типами магнитного упорядочения иллюстрирует рис. 6.20.

Среди магнетиков, представленных на рис. 6.20, слабым ферромагнетизмом обладают скошенные антиферромагнетики и ферримагнетики. Их необычные магнитные свойства проявляются в том, что при определенных условиях они могут не вытягиваться, а выталкиваться из магнитного поля. Именно в этих условиях происходит обращение намагниченности или смена магнитных полюсов.

Отдельные магнитные подрешетки, образующие ферримагнетик или скошенный антиферромагнетик, могут содержать ионы одного и того же d- или f-элемента с разными валентностями, ионы разных металлов, или одинаковые ионы в различном кристаллографическом окружении. Взаимодействие между ионами соседних подрешеток в ферримагнетике стремится, как правило, установить их магнитные моменты антипараллельно. Часто такое взаимодействие осуществляется путем обмена через промежуточные немагнитные анионы, например ионы кислорода (рис. 6.21).

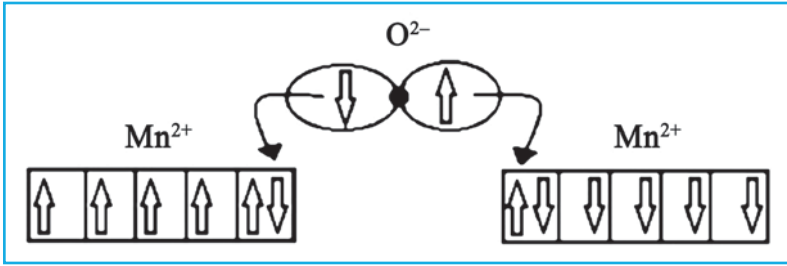
Наиболее многочисленными соединениями этой группы являются ферриты, относящиеся к структурному типу шпинелей, формула которых в общем виде  $A^{2+}B_2^{3+}O_4$  (Бляссе, 1968). Характерная особенность этого структурного типа – кубическая плотнейшая упаковка анионов  $O^{2-}$ , расположенных в узлах гранцентрированного куба. Двухвалентные катионы (A) занимают 1/8 тетраэдрических пустот, а трехвалентные (B) – 1/2 октаэдрических пустот (рис. 6.22).



▲ **Рис. 6.20.** Различные типы магнитного упорядочения

Большинство ферритов обладают структурой обратной шпинели, в которой все тетраэдрические и одна половина октаэдрических пустот заняты катионами  $Fe^{3+}$ , а вторая половина октаэдрических пустот – двухвалентными катионами  $A^{2+}$ . Магнитные моменты  $Fe^{3+}$  в тетраэдрических пустотах и в октаэдрических пусто-

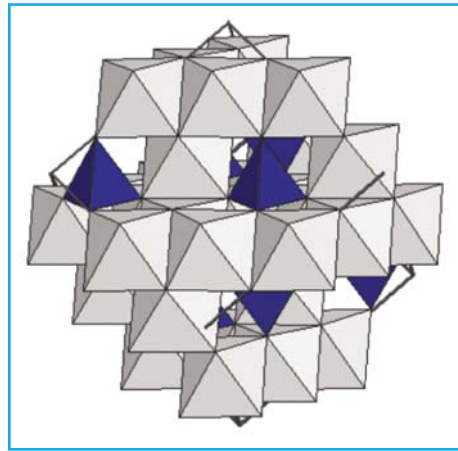




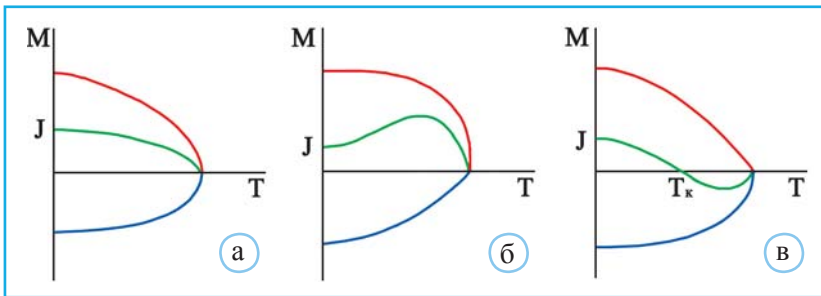
▲ **Рис. 6.21.** Взаимодействие между двумя магнитными ионами  $\text{Mn}^{2+}$  с наполовину заполненными d-орбиталями с промежуточным немагнитным ионом  $\text{O}^{2-}$ , приводящее к антиферромагнетизму в кристалле  $\text{MnO}$

тах имеют противоположную ориентацию, взаимно компенсируя друг друга. Таким образом, результирующий магнитный момент будет создаваться двухвалентными катионами, величина которого пропорциональна числу их «неспаренных» электронов, указанному в скобках:  $\text{Mn}^{2+}(5)$ ,  $\text{Fe}^{2+}(4)$ ,  $\text{Co}^{2+}(3)$ ,  $\text{Ni}^{2+}(2)$ ,  $\text{Cu}^{2+}(1)$ ,  $\text{Zn}^{2+}(0)$ ,  $\text{Mg}^{2+}(0)$ . Если в качестве  $\text{A}^{2+}$  в феррите участвуют катионы  $\text{Mn}^{2+}$ , ферромагнитные свойства проявляются сильно. Наоборот, в ферритах цинка, кадмия или магния ферромагнитные свойства отсутствуют.

Различный характер изменения намагниченности с ростом температуры в ферримагнитных кристаллах представлен на рис. 6.23.



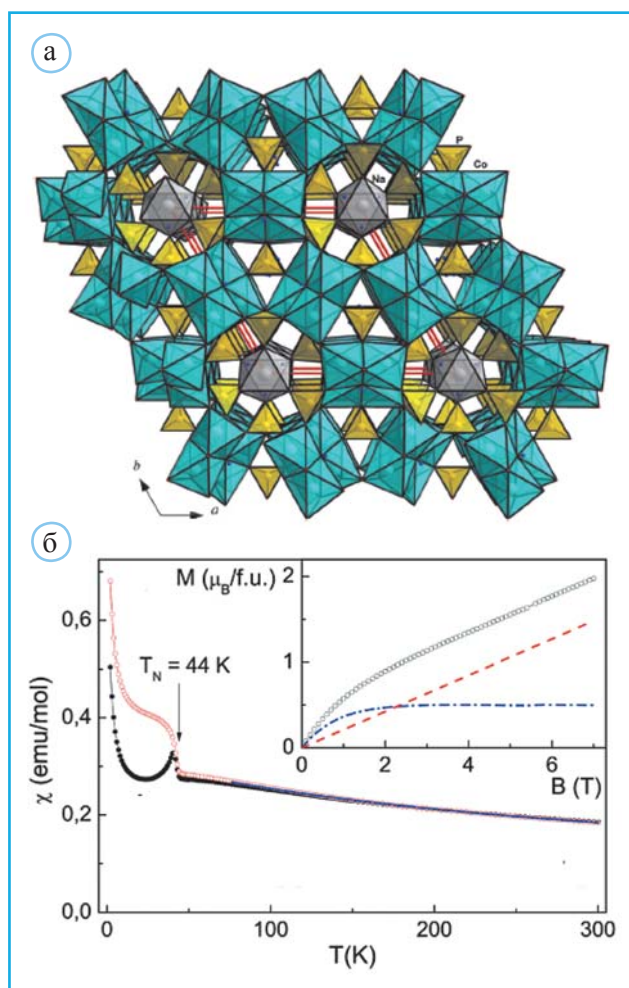
▲ **Рис. 6.22.** Структурный тип шпинели  $\text{A}^{2+}\text{B}_3^+\text{O}_4$  с двухвалентными катионами  $\text{A}^{2+}$  в тетраэдрах и трехвалентными катионами  $\text{B}^{3+}$  в октаэдрах



▲ **Рис. 6.23.** Монотонное (а) и немонотонное (б) изменение намагниченности у ферримагнетиков. Справа (в) – намагниченность ферримагнетика с изменением знака. Зеленым цветом выделен результирующий магнитный момент ферримагнетика  $J$ , красным и синим – магнитные моменты  $M$  двух подрешеток

## Некоторые минералы, иллюстрирующие связь магнитных свойств и структуры

Структурный тип силиката алюминия элленбергита  $(\text{Mg}, \text{Ti})\text{Mg}_3(\text{Mg}, \text{Al})_3(\text{OH})_3[\text{HSiO}_4][\text{H}_{0.33}\text{SiO}_4]_3$  и боросиликата дюмортьерита  $\text{Al}_7(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_3\text{O}_3$  (рис. 6.24, а) содержит каркас, образованный связанными по граням и по ребрам Mg- (элленбергит) или Al- (дюмортьерит) октаэдрами. Благодаря таким контактам с укороченными связями между катионами эти структуры стали рассматриваться как матрицы для получения новых магнитных материалов. Среди них – кристаллы  $\text{Na}_{2-x}\text{Co}_6(\text{OH})_3[\text{HPO}_4][\text{H}_{x/3}\text{PO}_4]_3$  ( $x \approx 1.1$ ), с сильным антиферромагнитным взаимодействием Co–O–Co с температурой Нееля  $T_N = 44$  К (рис. 6.24, б). У близких по составу арсената  $\text{Co}_{1-x}\text{Co}_6(\text{OH})_3[\text{H}_{2x/3}\text{AsO}_4]_3[\text{HAsO}_4]_8$  и ванадата  $\text{Co}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})[\text{VO}_4]_4$  температуры Нееля равны 51 и 71 К соответственно.

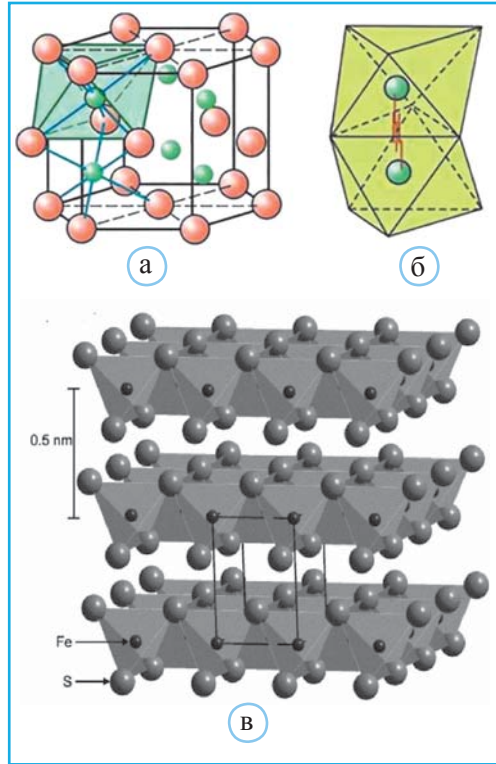


◀ **Рис. 6.24.** Структура  $\text{Na}_{2-x}\text{Co}_6(\text{OH})_3[\text{HPO}_4][\text{H}_{x/3}\text{PO}_4]_3$  ( $x \approx 1.1$ ) – аналог элленбергита (а): голубым цветом выделены Co-октаэдры. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi = M/H$ : антиферромагнитное упорядочение зарегистрировано при  $T_N = 44$  К (б) (по Yakubovich et al., 2015). Черный цвет – при охлаждении в отсутствии магнитного поля, красный цвет – под воздействием магнитного поля. Во врезке – зависимость намагниченности  $M$  от внешнего магнитного поля  $B(T)$  при температуре 2 К, представленная как сумма линейной парамагнитной (красный пунктир) и ферромагнитной (синий цвет) составляющих

В этих структурах в обменные взаимодействия вовлечены магнитно-активные катионы переходных металлов, связанные не только через общие анионы  $O^{2-}$ , но и через тетраэдрические оксогруппы (Yakubovich et al., 2015).

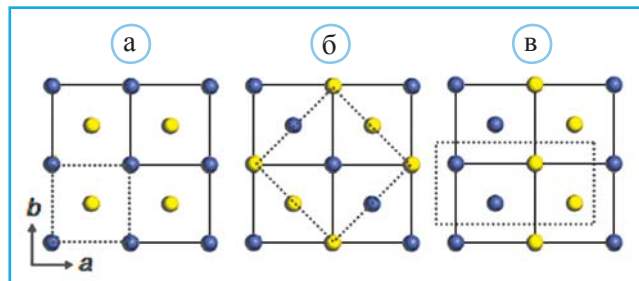
В ряде сульфидов полиэдры атомов металла группируются в кластеры. В результате непосредственный контакт атомов металла (рис. 6.25, а и б) приводит к образованию между ними металлических связей, в которые вовлекаются электроны, дополняющие их внешние валентные атомные оболочки и определяющие полупроводниковые и магнитные свойства таких халькогенидов. Этот тип связи характерен для пирротина  $Fe_{1-x}S$  – сложной производной никелина  $NiAs$ , в которой часть октаэдров, образованных расположенными по закону гексагональной плотнейшей упаковки атомами S, оказывается не заселенной атомами Fe.

По составу пирротин близок к тетрагональному макинавиту  $FeS_{1-x}$ . В структуре макинавита атомы Fe расположены в тетраэдрах с необычайно короткими расстояниями Fe–Fe, равными  $2.602 \text{ \AA}$  внутри образованных ими тетраэдрических слоев, сближению которых препятствуют крупные анионы  $S^{2-}$  (рис. 6.25, в). В (Kwon et al., 2011) рассмотрены три варианта антиферромагнитного упорядочения атомов Fe в структуре макинавита (рис. 6.25). Результаты проведенных расчетов указывают на большую вероятность антиферромагнитного упорядочения по схеме б на рис. 6.26, б.



▲ **Рис. 6.25.** Структура пирротина  $Fe_{1-x}S$  (структурный тип  $NiAs$ ) с полностью занятыми атомами Fe октаэдрическими пустотами (а). Колонки из связанных по граням октаэдров с атомами Fe, непосредственно обменивающимися электронами в структуре пирротина (б). Структура макинавита  $FeS_{1-x}$  со слоями из связанных по ребрам Fe-тетраэдров (в)

► **Рис. 6.26.** Три варианта антиферромагнитного упорядочения атомов Fe в структуре макинавита  $FeS_{1-x}$ . Разный цвет шаров обозначает противоположную ориентацию магнитных моментов атомов Fe (по Kwon et al., 2011)



## Магнитокалорический эффект

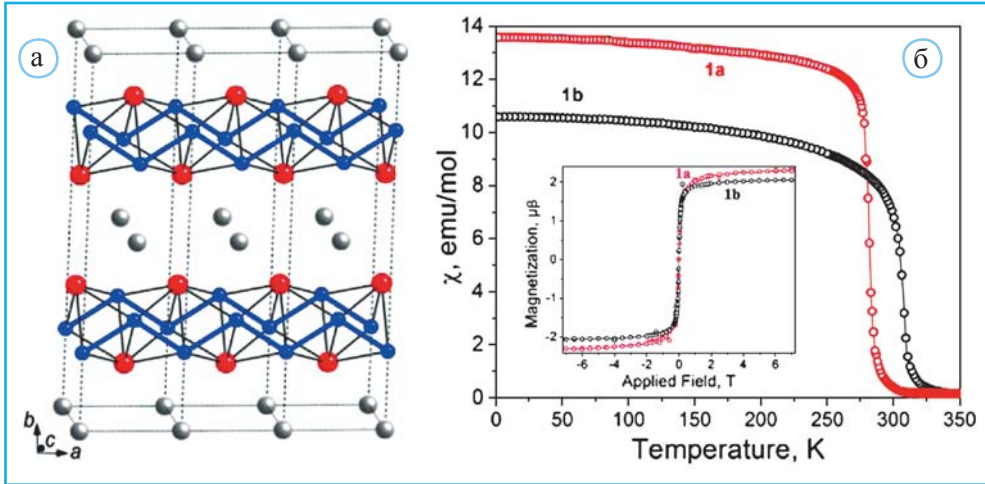
Под магнитокалорическим эффектом понимают адиабатическое (*без обмена теплом с окружающей средой*) изменение температуры вещества при воздействии на него изменяющегося внешнего магнитного поля. Его впервые открыл Эмиль Варбург в 1881 г. (Tan et al., 2013). Материал, демонстрирующий магнитокалорический эффект, обычно нагревается при приложении магнитного поля и охлаждается, когда воздействие поля прекращается. Это происходит из-за структурных перестроений магнитных доменов материала. При намагничивании домены выстраиваются в соответствии с направлением магнитного поля, и материал разогревается, а в отсутствие магнитного поля домены испытывают разупорядочение и материал охлаждается.

Изучение этого эффекта началось более полутора столетий назад. В 1860 г. Уильям Томсон вывел из общих термодинамических соображений, что температурная зависимость намагниченности вещества меняется при воздействии внешнего магнитного поля (Дробосюк, 2015). Он знал, что ферромагнитные материалы резко теряют свою намагниченность при достаточном нагревании. Это позволило ему предсказать, что железо вблизи температуры, при которой оно теряет свою внутреннюю намагниченность, будет охлаждаться при плавном удалении от магнита и, наоборот, нагреваться при приближении к магниту. Томсон понимал, что эффект будет больше в интервале температур, где материал теряет свою намагниченность (позднее эта температура стала называться точкой Кюри). Он также указал на то, что эффект является обратимым.

В дальнейшем исследование магнитокалорического эффекта затруднялось тем, что не было известно ни одного ферромагнитного вещества с точкой Кюри вблизи комнатной температуры вплоть до открытия ферромагнетизма в гадолинии (точка Кюри 16 °С) в 1935 г. В 1997 г. в развитии магнитокалорических материалов произошел прорыв: В. Печарский и К. Гшнайнднер открыли гигантский магнитокалорический эффект в соединении  $Gd_5Si_2Ge_2$  (Pecharsky, Gschneidner, 1997) при комнатной температуре. Однако, для того чтобы новое соединение, состоящее из гадолиния, кремния и германия ( $Gd_5Si_2Ge_2$ ), охлаждалось существенно, необходимо было магнитное поле высокой напряженности, создаваемое электромагнитами. Кроме того, для его синтеза требовались дорогие редкоземельные элементы. Тем не менее это открытие способствовало резкому увеличению поисковых работ по всему миру, как в области магнитокалорических материалов, так и в области конструирования устройств магнитного охлаждения.

Магнитокалорические материалы с температурой Кюри, примерно равной комнатной, привлекли большой интерес благодаря их возможному применению в высокоэффективных экологически безопасных тепловых насосах и холодильных машинах. Одними из перспективных материалов в технологии магнитного охлаждения являются тройные интерметаллиды, известные под названием сплавы Гейслера. Наиболее широко на практике используется сплав Гейслера вида  $Na_2MnGa$ .

Среди перспективных в этом отношении соединений можно отметить бориды переходных металлов, которые демонстрируют магнитокалорический эффект в



▲ **Рис. 6.27.** Структура  $\text{AlFe}_2\text{B}_2$  (а): цепочки из атомов бора (синие шары), связаны атомами железа (красные шары) в слое  $[\text{Fe}_2\text{B}_2]$ , между которыми расположены атомы алюминия (серые шары). Температурная зависимость магнитной восприимчивости (б). Красным и черным цветами выделены графики, соответствующие измерениям, проведенным на кристаллах, синтезированных разными методами (по Tan et al., 2013). Во врезке на рис. б – изменение намагниченности в зависимости от напряженности внешнего магнитного поля

магнитных полях небольшой напряженности. Результаты экспериментальных исследований подтвердили, что одним из представителей этой группы является  $\text{AlFe}_2\text{B}_2$  (Tan et al., 2013). Его структура (рис. 6.27, а) содержит слои с составом  $[\text{Fe}_2\text{B}_2]$ , чередующиеся со слоями из атомов Al. Представленный на рис. 6.27, б график температурной зависимости магнитной восприимчивости для двух образцов этого соединения, полученных в электродуговой печи и раствор-расплавным методом, указывает на следующие значения их температур перехода в ферромагнитное состояние: 282(1) К и 307(1) К. Разница в указанных температурах связана с разным режимом отжига исследованных образцов. Врезка на рис. 6.27, б характеризует изменение намагниченности на основе данных, полученных при температуре 1.8 К в магнитном поле с напряженностью от  $-7$  до  $+7$  Т. Таким образом,  $\text{AlFe}_2\text{B}_2$ , обладающее магнитокалорическим эффектом вблизи комнатной температуры при невысокой напряженности магнитного поля 2 Т, указывает на возможность получения подобных материалов на основе достаточно распространенных в земной коре химических элементов.

Обобщая полученные результаты, можно заключить, что магнитное охлаждение как метод получения низких температур (1–0,01 К) включает в себя следующие этапы:

- 1) вначале одновременное воздействие магнитного поля и температуры;
- 2) затем следует охлаждение при сохранении намагниченного состояния;
- 3) далее магнитное поле убирается и начинается процесс размагничивания, требующий затрат тепла и приводящий к снижению температуры магнетика.



## Квантовые спиновые жидкости

В последние десятилетия был открыт новый тип материалов, обладающих особым характером магнитного упорядочения и получивших название «квантовые спиновые жидкости».

Как отмечено выше, в ферромагнетиках, например в железе, магнитные моменты атомов (спины<sup>1</sup>) стремятся быть одинаково направленными и благодаря этому возникает намагниченность. В антиферромагнетиках ситуация противоположная – атомы магниты стремятся быть направленными в противоположные стороны. В обоих случаях обладающие магнитными моментами атомы жестко связаны между собой обменным взаимодействием, которое заставляет соседние спины выстраиваться по отношению друг к другу определенным образом. Рисунок спинов в упорядоченных веществах может быть как простым (все спины ориентированы в одном направлении), так и сложным (например, спираль). Но все эти рисунки объединяет то, что они периодичны. Поэтому магнитное упорядочение предполагает, что в ориентации спинов соблюдается дальний порядок.

Гораздо более редким состоянием является квантовая спиновая жидкость. В такой жидкости (по своему агрегатному состоянию вещество остается твердым) при сверхнизкой температуре не наблюдается магнитного упорядочения. Отсутствие магнитного упорядочения означает, что спины оказываются не закреплены даже при самых низких температурах – они все еще могут менять свою ориентацию. Но, так как спины связаны между собой сильным обменным взаимодействием, все их движения согласованы даже на больших расстояниях и представляют собой единую подвижную квантовую систему.

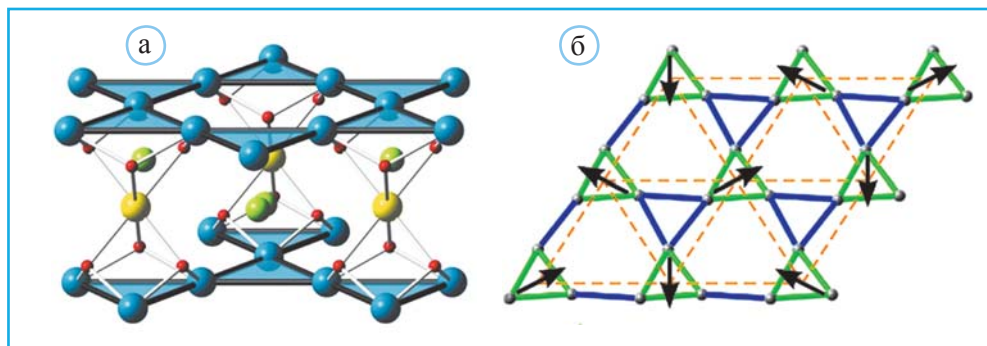
Из антиферромагнитно взаимодействующих атомов можно легко построить квадратную сетку – в ее узлах будут чередоваться направления магнитов «вверх» и «вниз». Но если перейти от квадратной сетки к сетке кагоме, состоящей из правильных треугольников, то даже внутри одного треугольника нельзя так сориентировать магниты, чтобы при этом сохранялась их регулярность. Такое рассогласованное состояние атомных магнитных моментов называется фрустрацией. В большинстве материалов с «магнитными атомами» упорядочение возникает при низких температурах. Несмотря на сильные обменные взаимодействия, фрустрированные магнетики остаются разупорядоченными даже вблизи абсолютного нуля, а их спины, совершают согласованные коллективные движения и не «замораживаются». Сохраняющаяся разупорядоченность магнитных моментов в этих соединениях, приводящая к отсутствию дальнего порядка в их магнитных структурах, послужила основанием для их названия – спиновые жидкости, несмотря на то, что все они являются твердыми телами, обладающими периодичностью в расположении атомов.

Теоретически спиновые жидкости были предсказаны в 1973 г. Ф. Андерсоном, но впервые особый характер их магнитного упорядочения был продемонстрирован

---

<sup>1</sup> Спин атома определяется как векторная сумма (вычисленная по правилам сложения моментов в квантовой механике) спинов элементарных частиц.





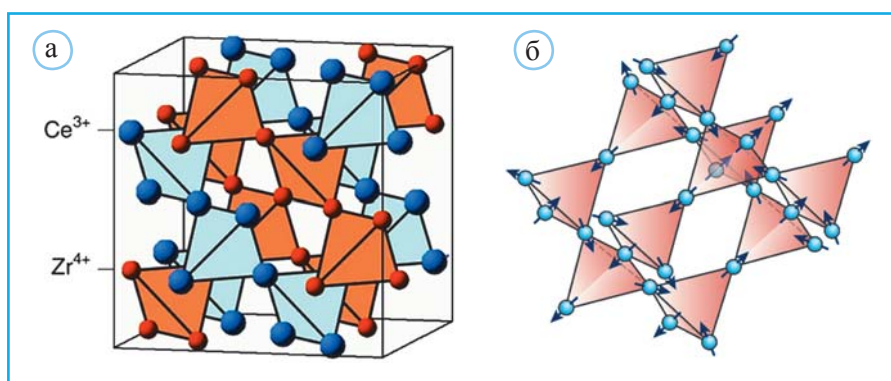
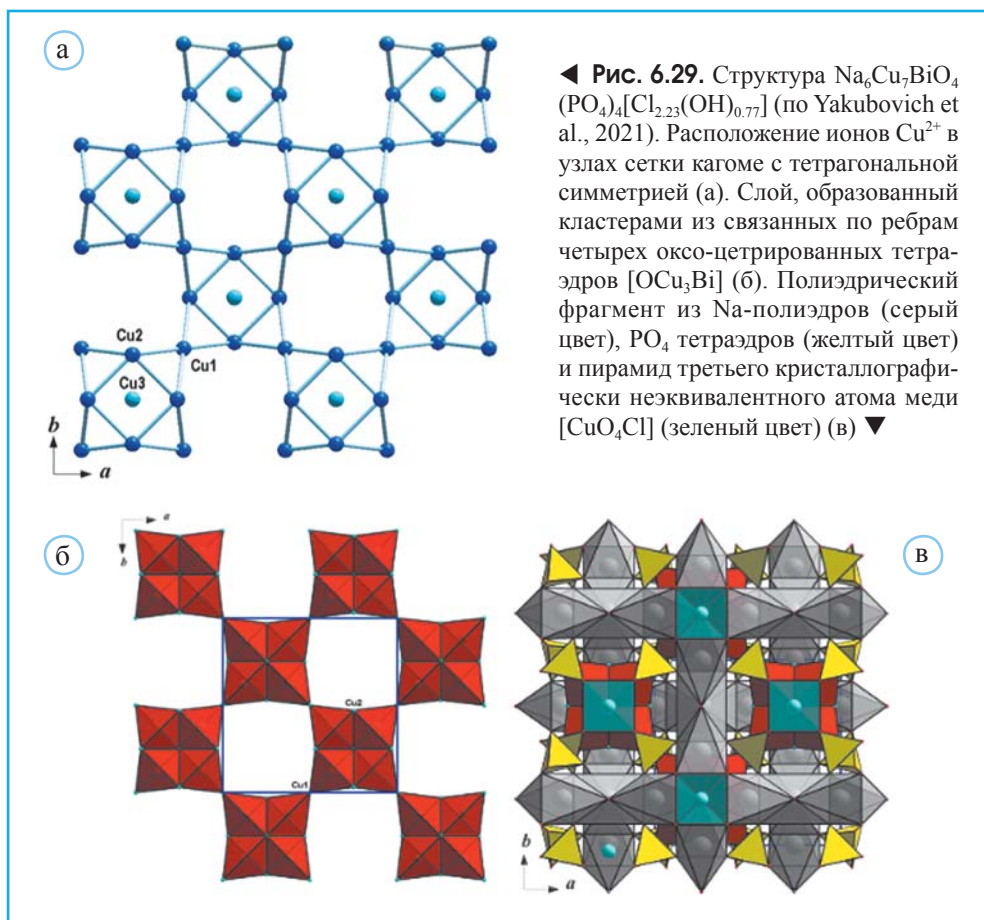
▲ **Рис. 6.28.** Структура гербертсмитита  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ : атомы Cu – синие шары, Zn – желтые, Cl – зеленые, O – красные (а). Кагоме магнитные двойные слои в структуре  $\text{Ca}_{10}\text{Cr}_7\text{O}_{28}$ , образованные расположенными на разных уровнях (зеленые и синие треугольники) ионами  $\text{Cr}^{5+}$ . В зеленых треугольниках связанные ионы  $\text{Cr}^{5+}$  характеризуются ферромагнитным взаимодействием, а в синих – антиферромагнитным. Стрелки обозначают ориентацию магнитных моментов ионов  $\text{Cr}^{5+}$ , акцентируя отсутствие дальнего порядка в магнитной структуре при сохранении трансляционной периодичности в расположении атомов (б) (по Balz et al., 2016)

в 2005 г. после исследования минерала гербертсмитита  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ , способного проявлять свойства спиновой жидкости при низких температурах  $T = 1.6$  К. Его структура содержит правильные сетки кагоме, в узлах которых расположены магнитные ионы  $\text{Cu}^{2+}$  (рис. 6.28, а).

Существует лишь ограниченное количество материалов, в которых наблюдалось похожее состояние – среди них фольбортит  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , хлорид рутения, сложный оксид состава  $\text{Ca}_{10}\text{Cr}_7\text{O}_{28}$  (рис. 6.28, б) и еще несколько веществ.

Построенные из треугольников сетки кагоме с тетрагональной симметрией также являются благоприятной основой для проявления устойчивого взаимного рассогласования атомных магнитных моментов, характерного для квантовых спиновых жидкостей. Примерами подобных материалов служат недавно охарактеризованные кристаллы  $\text{KCu}_6\text{AlBiO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$  (Fujihala et al., 2020) и  $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4[\text{Cl}_{2.23}(\text{OH})_{0.77}]$  (Yakubovich et al., 2021), в структурах которых катионы  $\text{Cu}^{2+}$  расположены в узлах квадратной сетки кагоме (рис. 6.29, а), а спин  $-1/2$  определяется электроном на орбитали  $dx^2-y^2$ . В результате проведенных исследований  $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4[\text{Cl}_{2.23}(\text{OH})_{0.77}]$  установлено, что при охлаждении этих кристаллов до  $-271$  °С сохраняется нарушенный порядок в ориентации магнитных моментов  $\text{Cu}^{2+}$ , что характерно для спиновых жидкостей.

В кристаллической структуре этого соединения можно выделить два основных фрагмента-модуля. Первый из них представляет собой положительно заряженный слой, образованный кластерами из связанных по ребрам четырех оксоцентрированных тетраэдров  $[\text{OCu}_3\text{Bi}]$  (рис. 6.29, б). Такие слои внедряются в отрицательно заряженную матрицу из Na-полиэдров,  $\text{PO}_4$  тетраэдров и пирамид третьего кристаллографического неэквивалентного атома меди  $[\text{CuO}_4\text{Cl}]$  (рис. 6.29, в). Взаимоотношения описанных фрагментов позволяют описать этот вид структур в терминах признанной в кристаллохимии модели «гость – хозяин».



Рассмотренные выше соединения относятся к категории двумерных 2D-спиновых жидкостей. На рис. 6.30, а представлена пирохлоро-подобная структура  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  – первой трехмерной (3D) спиновой жидкости (Gao et al., 2019). Отсутствие магнитного упорядочения и соответственно сохранение сложного характера спиновой разориентации в этом соединении сохраняется до сверхнизкой температуры 35 мК. Ориентация спинов в  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  – другом представителе структурного типа пирохлора со свойством спиновой жидкости представлена на рис. 6.30, б.

Перспективы применения материалов со свойствами спиновых жидкостей связаны с созданием квантовых компьютеров. Их дальнейшее исследование способно расширить научные представления о природе сверхпроводимости, с которой в будущем связывают решение многих энергетических проблем.

## Магнитная симметрия

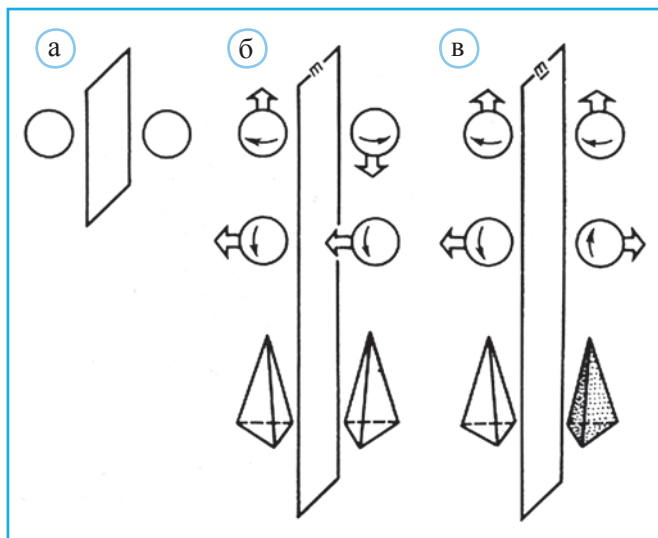
Выше отмечалось, что для ферромагнитных, ферримагнитных и антиферромагнитных металлов характерна упорядоченная ориентация спиновых магнитных моментов. Направления векторов магнитных моментов определяются с помощью метода нейтронной дифракции. Подробный анализ требует включения в классические представления о симметрических преобразованиях некоторых дополнительных операций. Рассмотрим, с чем связана эта необходимость, более подробно.

Предположим, что в структуре имеются два идентичных атома, связанных зеркальной плоскостью  $m$  (рис. 6.31, а). Допустим, что более позднее нейтроннографическое исследование выявило расположение электронных спинов и соответствующих магнитных моментов аналогичных атомов, показанное на рис. 6.31, б.

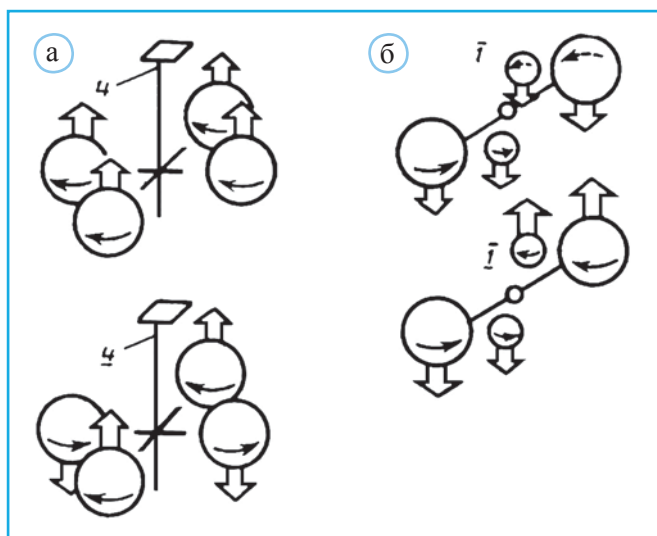
В данном случае плоскость  $m$  сохранит связь между двумя атомами в каждой паре, несмотря на то что направления их магнитных моментов, определяемые по правилу правой руки, имеют нарушающую действие плоскости ориентацию. Наоборот, если ориентации магнитных моментов у подобных атомов могут быть связаны зеркальной плоскостью (рис. 6.31, в), это должно означать, что направления электронных спинов уничтожат прежнюю плоскость и связь между двумя атомами возможно с помощью так называемой дополнительной зеркальной плоскости, обозначенной  $\bar{m}$ .

Рисунок 6.32 иллюстрирует различное действие в магнитной структуре осей 4 и  $\bar{4}$ , а также  $\bar{1}$  и  $\bar{1}$ . Таким образом, дополнительные симметрические операции, называемые также операциями антисимметрии, или черно-белой симметрии, отличаются от обычных перевертыванием спинов. Характерно, что при этом магнитные моменты как бы подчиняются действию элементов классической симметрии.

Замена обычных элементов симметрии на элементы с дополнительными симметрическими операциями увеличивает число возможных точечных групп видов симметрии в магнитных кристаллах с 32 до 90. Введение дополнительных операций в федоровские группы симметрии расширяет число пространственных групп с 230



▲ **Рис. 6.31.** Два атома, связанные зеркальной плоскостью  $m$  (а). Две пары атомов со спиновым вращением электронов, не нарушающих зеркальную плоскость  $m$  (б). Соответствующие магнитные моменты при этом не подчиняются этой плоскости. Дополнительная зеркальная плоскость  $\bar{m}$ , предполагающая при отражении переориентацию направления спинового вращения электронов (в): если плоскость  $\bar{m}$  заменить на обычную  $m$ , то у верхних атомов спиновое вращение должно быть направлено в противоположные стороны, а у нижних атомов – в одну сторону. На рис. б и в с помощью двусторонних фигур показано различие между обычной зеркальной и дополнительной зеркальной плоскостями (по Bloss, 1971)

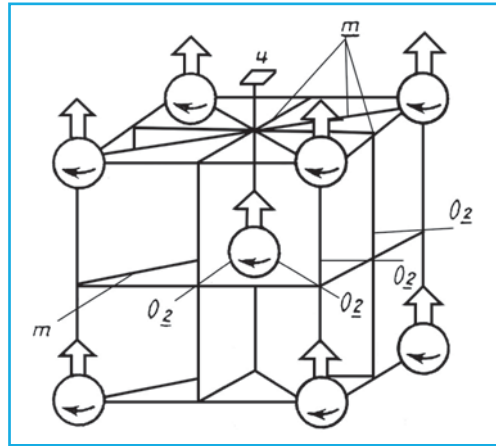


▲ **Рис. 6.32.** Различная связь принадлежащих атомам одной правильной системы магнитных моментов, осуществляемых осями  $4$  и  $\bar{4}$  (а), а также  $1$  и  $\bar{1}$  (б)

(1891 г.) до 1651 шубниковской группы (1945 г.).

Кристаллы железа с объемноцентрированной кубической элементарной ячейкой в намагниченном состоянии состоят из различных доменов, магнитные моменты которых направлены либо вдоль одного из шести направлений  $\langle 100 \rangle$ , либо одного из двенадцати направлений  $\langle 110 \rangle$ , либо одного из восьми направлений  $\langle 111 \rangle$ . Разупорядочение этих доменных магнитных моментов приведет к результирующему моменту, равному 0, и следовательно, подобные кристаллы должны характеризоваться федоровской группой  $4/m\bar{3}2/m$ .

При намагничивании вдоль направления  $[001]$  магнитная структура будет описываться в рамках шубниковской группы  $4/m2/m2/m$  (рис. 6.33). Намагничивание вдоль  $\langle 110 \rangle$  должно привести к замене этой группы на  $2/m2/m2/m$ , а вдоль  $\langle 111 \rangle$  – на  $\bar{3}2/m$ .



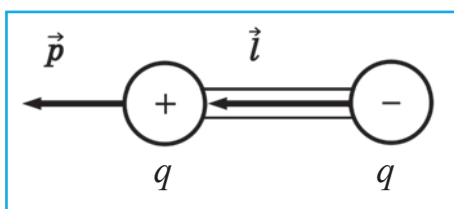
▲ Рис. 6.33. Понижение симметрии магнитной структуры Fe при намагничивании вдоль  $[001]$  (шубниковская группа  $4/m2/m2/m$ ) (по Bloss, 1971)

По своей способности проводить электрический ток кристаллы разделяются на проводники, полупроводники и изоляторы. В данной главе рассмотрены некоторые свойства и особенности структур группы кристаллов, относящихся к классу изоляторов или диэлектриков, которые носят название сегнетоэлектриков. Как показано ниже, многие особенности сегнетоэлектриков близки некоторым свойствам ферромагнетиков. При этом любопытно, что в отличие от сравнительно короткой истории изучения сегнетоэлектричества, насчитывающей около 100 лет, упоминание о ферромагнетизме содержится еще в поэмах Т. Лукреция, написанных почти 2000 лет назад.

Основные задачи, рассматриваемые в теории диэлектрических кристаллов, касаются их поляризации под действием внешнего электрического поля. Способность диэлектриков поляризоваться – одно из их фундаментальных свойств. Поляризация – это процесс, связанный с созданием в диэлектрике под действием внешнего поля электрических диполей. Простейший электрический диполь – это два равных по величине и противоположных по знаку электрических заряда  $q$ , находящихся на некотором расстоянии  $l$  друг от друга. Главной характеристикой диполя является электрический момент  $P$ , определяемый соотношением  $P = q \cdot l$  (рис. 7.1) и представляющий собой полярный вектор, направленный от отрицательного заряда к положительному (рис. 7.1).

Электрическая поляризация  $P$ , возникающая в кристаллах, оценивается средним дипольным моментом единицы объема (по аналогии с намагниченностью при рассмотрении магнетизма в главе 6), который складывается из моментов элементарных диполей  $p$ :  $P = 1/V \cdot \sum p$ , где  $p = q \cdot l$ .

В дальнейшем рассмотрении структурной обусловленности физических свойств диэлектриков потребуются представления еще о некоторых понятиях раздела, который изучает электрические заряды и их взаимодействие с электрическим полем и который называется электростатикой. В этом разделе главным оказывается закон Кулона – силы взаимодействия точеч-



▲ Рис. 7.1. Электрический момент  $P$ , возникающий между двумя разноименными зарядами  $q$ , находящимися на расстоянии  $l$



ных зарядов прямо пропорциональны произведению модулей зарядов  $q_1$ ,  $q_2$  и обратно пропорциональны квадрату расстояния  $r$  между ними:

$$F = k \frac{|q_1| \cdot |q_2|}{r^2}.$$

Коэффициент  $k$  в однородной среде равен

$$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon},$$

где  $\epsilon_0$  называется электрической постоянной, а  $\epsilon$  – диэлектрической проницаемостью среды (не имеет размерности). **Электрическая постоянная**  $\epsilon_0$ , которая ранее называлась **диэлектрической постоянной**, – физическая константа, входящая в выражения некоторых законов электромагнетизма.

## Диэлектрическая проницаемость и диэлектрическая восприимчивость

Известно, что при введении диэлектрика в конденсатор его емкость возрастает от  $C_0$  в вакууме до  $C$  с диэлектриком. **Диэлектрическая проницаемость** является важнейшей характеристикой диэлектрика и равна отношению модуля напряженности внешнего электрического поля в вакууме к модулю электрического поля в однородном диэлектрике. Из закона Кулона следует, что диэлектрическая проницаемость показывает, во сколько раз в данном диэлектрике сила взаимодействия между двумя точечными электрическими зарядами меньше, чем в вакууме. Ее величина определяется отношением емкости конденсатора с диэлектриком  $C$  к емкости того же конденсатора без диэлектрика (в вакууме –  $C_0$ ):

$$\epsilon = \frac{C}{C_0}.$$

Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  связана с **диэлектрической восприимчивостью**  $\chi$ , которая равна отношению изменения емкости конденсатора  $\Delta C = C - C_0$  к его емкости в вакууме  $C_0$ :

$$\chi = \frac{C - C_0}{C_0} = \frac{\Delta C}{C_0}.$$

## Электрическая поляризация диэлектриков

Из двух приведенных соотношений следует, что диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  связана с диэлектрической восприимчивостью  $\chi$ :

$$\epsilon = 1 + \chi.$$

Диэлектрическая восприимчивость есть коэффициент линейной связи между поляризацией диэлектрика  $P$  и напряженностью внешнего электрического поля  $E$ :  $P = \chi \cdot E$ , где  $\chi$  – диэлектрическая восприимчивость, аналогичная рассмотренной в главе 6 магнитной восприимчивости.

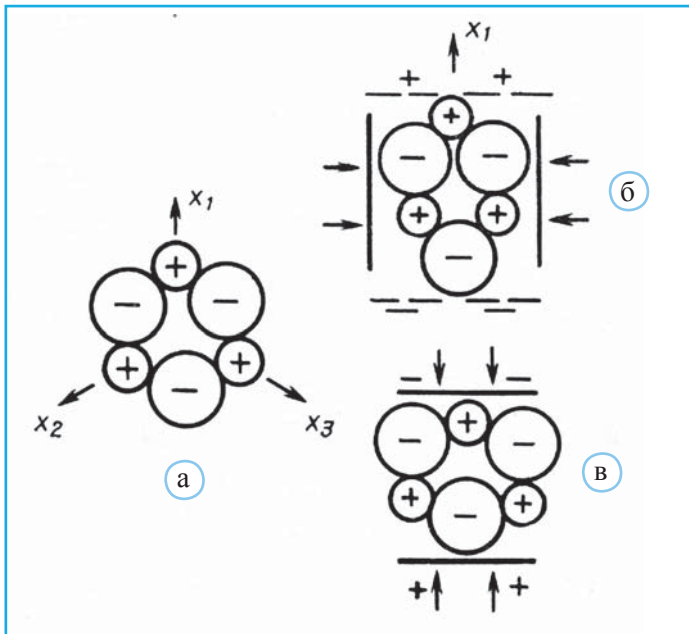
В кристаллах отрицательные заряды – электроны и положительно заряженные ядра взаимодействуют между собой, при этом для тех и для других можно найти соответствующие центры. Кристаллы, атомы или ионы, в которых центры положительных и отрицательных зарядов совпадают, будут электрически неполярны. Вместе с тем существуют кристаллы, атомы или ионы, в которых подобные центры разъединены и которые благодаря образованию электрических диполей будут находиться в электрически поляризованном состоянии, характеризуемом электрическим дипольным моментом единицы объема.

В изолированном атоме обычно центры положительных и отрицательных зарядов совпадают. Если предположить, что такой атом помещен в электрическое поле, то зарядовые центры окажутся разъединенными и такое явление носит название поляризации электронного смещения. Дипольный момент, характеризующий подобную поляризацию, зависит от атомной поляризуемости  $\alpha$ , физический смысл которой рассмотрен в главе 5, посвященной оптическим свойствам кристаллов. Легче поляризующиеся атомы имеют более высокие значения  $\alpha^1$ . Ниже даны значения  $\alpha$  для некоторых веществ в объемах, равных  $1 \text{ \AA}^3$ : водород 0.66; гелий 0.21; литий 12; бериллий 9.3; углерод 1.5; неон 0.4; натрий 27; аргон 1.6; калий 34. Приведенные цифры показывают, что атомные поляризуемости невелики у благородных газов и, наоборот, выше у атомов щелочных металлов. Очевидно, что слабые связи валентных электронов способствуют более легкой поляризации соответствующих атомов. Как в ряду благородных газов, так и в ряду щелочных элементов поляризуемость возрастает с увеличением порядкового номера.

## Пьезоэффект и электрострикция

В электрическом поле в кристалле диэлектрика, образованном положительными и отрицательными ионами, помимо поляризации электронного смещения возникает поляризация, обусловленная смещением ионов из своих положений, которая называется поляризацией ионного смещения. При этом под действием внешнего электрического поля центры положительных и отрицательных зарядов в кристалле отдаляются один от другого, что вызывает изменение размеров самого кристалла: подобное явление получило название электрострикции. Явление, противоположное электрострикции, называется пьезоэлектричеством. Оно связано с созданием в некоторых диэлектрических кристаллах электрических зарядов

<sup>1</sup> Значения поляризуемости для различных химических элементов приведены в монографии Г.С. Жданова «Физика твердого тела». М.: Изд-во Моск. ун-та, 1961.



▲ **Рис. 7.2.** Схематическое изображение структуры кварца в проекции вдоль винтовой оси  $3_1$  (а); пьезоэлектрический эффект при деформациях параллельно (б) и перпендикулярно (в) оси 2

под действием механического усилия (воздействия). При этом величина зарядов будет пропорциональна приложенной к кристаллу силе, а их знак будет зависеть от взаимного расположения атомов в соответствующей структуре. Так, например, на гранях кристалла кварца в зависимости от того, подвергается он сжатию или растяжению, появляются электрические заряды противоположного знака (рис. 7.2). Кроме кварца пьезоэлектрические свойства характерны для кристаллов сфалерита, хлорновато-кислого натрия, борацита, турмалина, каламина, топаза, сахара, сегнетовой соли, лангасита и других веществ. Пьезоэлектрический эффект возможен лишь в кристаллах, лишенных инверсии, т.е. в 20 из общего числа 32 видов симметрии.

В 12 исключенных видов симметрии входят 11 centrosymmetricных, а также точечная группа  $432$  ( $3L_44L_36L_2$ ). Кристаллы, относящиеся к указанным видам симметрии, не могут быть пьезоэлектрическими, поскольку в этом случае никакие комбинации однородных механических воздействий не могут привести к взаимному смещению центров положительных и отрицательных зарядов.

В кристаллах, симметрия которых благоприятствует появлению пьезоэлектрического эффекта, его величина зависит от разницы в значениях электроотрицательности анионов и катионов, участвующих в структуре. При этом простые по составу ионные кристаллы без комплексных ионов (щелочные и щелочноземельные галогениды) не обладают пьезоэффектом, тогда как кристаллы со смешанными ионно-ковалентными связями (соответственно с меньшей разницей в значениях

электроотрицательности атомов) часто оказываются пьезоэлектриками (например, сфалерит).

Эта особенность пьезоэлектриков связана с тем, что их пьезоэффект зависит не только от приложенной силы, но и от способности данного кристалла к деформации. Представление об этом свойстве кристаллов дают показатели их сжимаемости и коэффициенты термического расширения, которые для разных групп материалов приведены в табл. 7.1. Данные этой таблицы подчеркивают, что в рыхлых структурах с преимущественно ковалентными или вандерваальсовыми связями облегчается пьезоэффект при наличии благоприятной симметрии. У соединений с близким составом и структурой пьезоэффект тем меньше, чем выше плотность упаковки атомов и чем выше твердость соответствующего кристалла.

Обладающие пьезоэффектом соединения содержат, как правило, деформируемые атомные постройки – пирамиды, тетраэдры, искаженные октаэдры, а также их комбинации.

Таблица 7.1

**Коэффициенты сжимаемости и теплового расширения веществ с различными типами связи (по Г.Б. Бокию)**

Вещества	Преобладающий тип связи	Сжимаемость, $10^{-6}$ см <sup>2</sup> /кг	Коэффициент термического расширения
Металлы	Металлический	0.3–4.5	$10^{-4}$ – $10^{-3}$
Тугоплавкие оксиды	Ионный	0.5–1.0	$4 \cdot 10^{-4}$
Неорганические соли	Ионный	1.0–6.0	$4 \cdot 10^{-4}$ – $10^{-3}$
Молекулярные органические соединения	Ковалентный	20–50	$3 \cdot 10^{-3}$ – $4 \cdot 10^{-3}$

Трудно-деформированные атомные постройки, такие как плоский треугольник или линейная цепочка, создают гораздо меньше возможностей для возникновения пьезоэффекта. Появлению пьезоэффекта способствует присутствие в структурах ацентричных радикалов, что характерно для хлоратов, броматов и иодатов. Однако в ряде структур сульфатов, перхлоратов и фосфатов присутствие ацентричных тетраэдрических радикалов не является достаточным для пьезоэффекта фактором. Так, у сульфата калия  $\text{KLiSO}_4$  подобное замещение приводит к изменению окружения катионами комплексного иона  $[\text{SO}_4]^{2-}$ , в результате чего акцентируется его ацентричность и у  $\text{KLiSO}_4$  проявляются пьезоэлектрические свойства. Весьма энергичными пьезоэлектрическими оказались кристаллы другого сульфата –  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Пьезоэлектрические свойства этого соединения усиливаются благодаря тому, что катионы Li имеют различную координацию: один окружен тремя анионами  $\text{O}^{2-}$  и одной молекулой  $\text{H}_2\text{O}$ , а другой – четырьмя анионами  $\text{O}^{2-}$ . Таким образом, пьезоэлектрические свойства определяются не только присутствием ацентричного радикала, но и соответствующим катионным окружением. Несмотря на сравнительную давность обнаружения пьезоэффекта (1880 г.), практическое применение нашли весьма ограниченные монокристаллы, а поиски новых материалов, обладающих

пьезосвойствами, направлены на исследование их работы в условиях широкого диапазона температур и внешних воздействий (Рез, 1960).

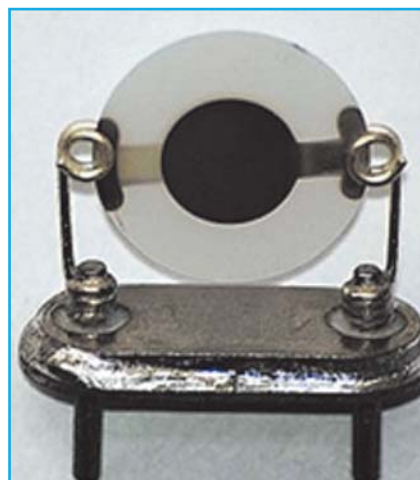
## Кварц и лангасит $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ как генераторы ультразвуковых колебаний

Хорошо известно, что пьезоэлектрики применяются как приемники и излучатели ультразвука (продольных упругих волн с частотами больше 20 000 Гц). Ультракороткие волны могут иметь длину от 10 м до 0,1 мм – это соответствует частотам от 30 МГц до 3000 ГГц. Ультракороткие волны (УКВ) допускается использовать для служб радиосвязи, которым распределены определенные полосы радиочастот, не совпадающих со стандартными границами. Разработанная А.В. Шубниковым методика получения кварцевых пластинок способствовала их быстрому применению в годы Великой Отечественной войны для генерации ультразвуковых волн, что в конечном итоге способствовало учреждению в 1943 г. Института кристаллографии АН СССР.

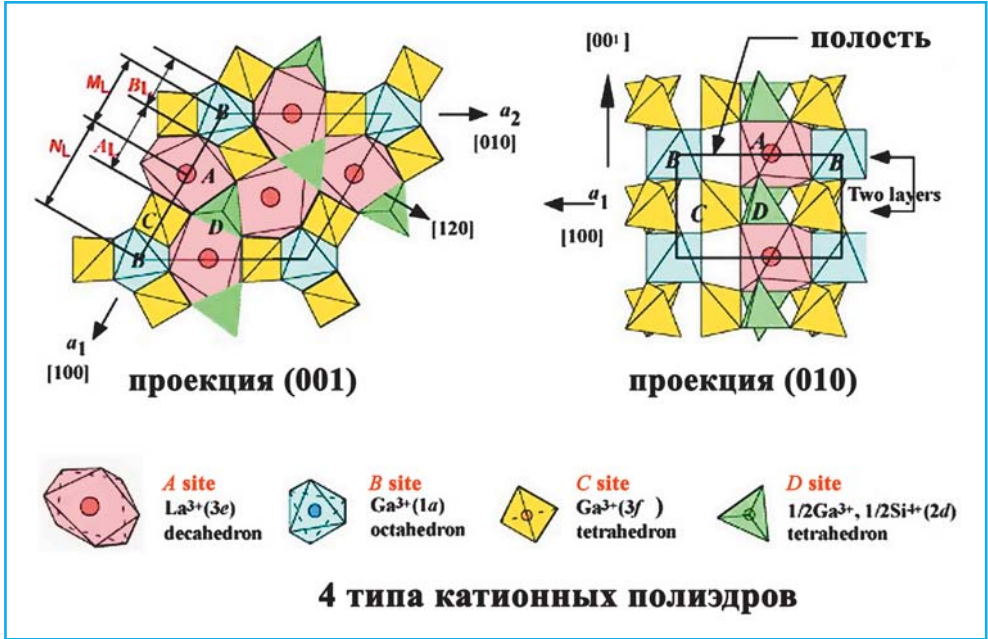
На рис. 7.3 изображен кварцевый резонатор. Внешнее напряжение на кварцевой пластинке вызывает ее деформацию, что приводит к появлению электрического заряда на поверхности кварца (пьезоэффект). В результате этого механические колебания кварцевой пластины сопровождаются синхронными с ними колебаниями заряда на ее поверхности, и наоборот.

При подаче напряжения на электроды благодаря обратному пьезоэлектрическому эффекту происходит изгиб, сжатие или сдвиг в зависимости от того, каким образом вырезан кристалл относительно кристаллографических осей, а также от конфигурации возбуждающих электродов и расположения точек крепления. Электроды наносятся непосредственно на кварц и служат для связи резонатора (источника или стабилизатора частот УЗ-волн) с остальными элементами схемы. Кроме того, кварцевая пластинка может размещаться между обкладками конденсатора. Для получения высокой добротности и стабильности резонатор помещают в вакуум и поддерживают постоянной его температуру.

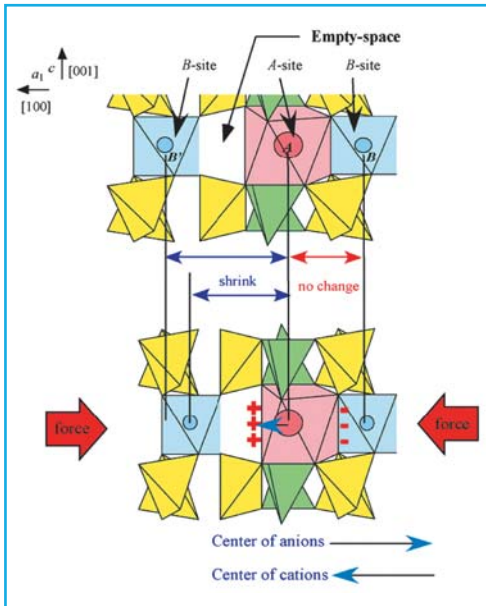
По ряду параметров кристаллы лангасита  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  (формула всей группы этих кристаллов может быть представлена в виде  $\text{A}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ , где  $\text{A} = \text{La}, \text{Pr}$  и  $\text{Nd}$ ) превосходят кварц. Тригональная структура этого типа представлена на рис. 7.4 (Araki et al., 2007).



▲ Рис. 7.3. Кварцевый резонатор



▲ Рис. 7.4. Проекция (001) и (010) в структурном типе лангасита. В нижней части – четыре типа полиэдров, участвующих в построении структуры

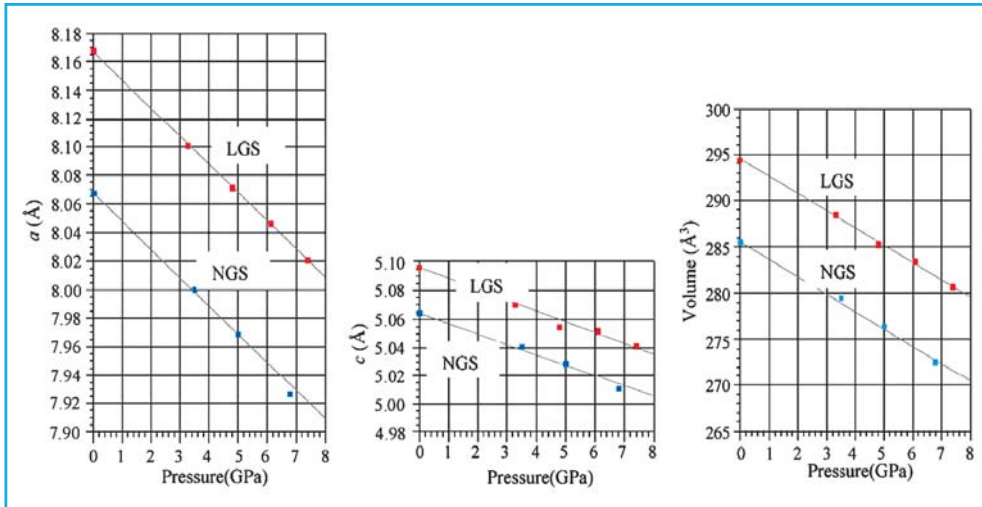


▲ Рис. 7.5. Механизм возникновения пьезоэлектрических свойств у лангаситов

Ее можно описать как чередование вдоль [010] двух типов полиэдрических слоев, один из которых образован А-додекаэдрами, связанными с В-октаэдрами, а второй – двумя сортами Ga- и (Ga,Si)-тетраэдров.

Рисунок 7.5 иллюстрирует механизм возникновения пьезоэлектрического эффекта в кристаллах лангасита. В процессе сжатия лангасита вдоль [100] редкоземельный катион смещается внутри А-полиэдра в сторону пустот внутри слоя из А- и В-полиэдров. При этом расстояние А–В не меняется из-за взаимного отталкивания. Одновременно искажается А-полиэдр, и таким образом в кристалле возникает поляризация. Конфигурация всей структуры приводит к тому, что *a*-ось испытывает большее сжатие (рис. 7.6).



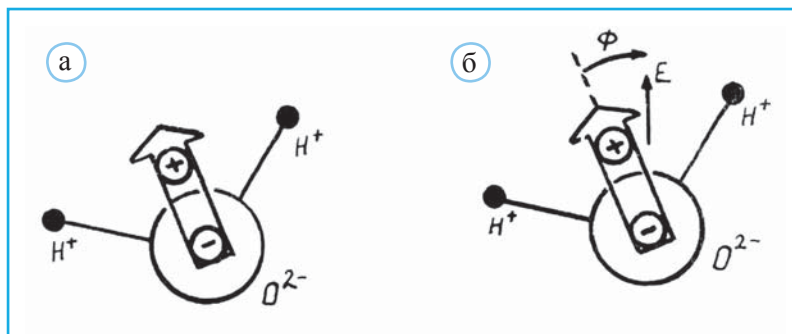


▲ Рис. 7.6. Изменение параметров и объема ячейки у тригональных лангситов под воздействием давления (La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> – LGS; Nd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> – NGS) (по Araki et al., 2007)

## Пироэлектрики и сегнетоэлектрики

Наряду с соединениями, поляризация которых создается при введении соответствующего кристалла в электрическое поле или под действием механических усилий, существуют вещества, для которых характерно спонтанно поляризованное состояние. Слово «спонтанно» означает, что такие кристаллы поляризованы в отсутствие электрического поля. Простейшим естественным диполем является молекула H<sub>2</sub>O, в которой центр положительных зарядов двух протонов смещен относительно центра отрицательного заряда, локализованного на анионе O<sup>2-</sup> (рис. 7.7, а). Дипольный момент такой молекулы направлен от центра отрицательного заряда к центру положительного. В электрическом поле молекула H<sub>2</sub>O будет стремиться развернуться таким образом, чтобы ее дипольный момент оказался ориентирован вдоль поля (рис. 7.7, б).

Таким образом, подобно постоянным магнитам в природе известны вещества, обладающие свойствами электрической батареи или искусственно заряженного конденсатора. Однако, если намагниченное состояние может удерживаться сколь угодно долго, то поляризованное состояние внешне утрачивается довольно быстро. Частично это определяется некоторой электропроводностью любого диэлектрического кристалла, а частично тем, что всегда имеющиеся в атмосфере свободные заряды быстро компенсируют противоположно ориентированные заряды, связанные со спонтанной поляризацией в кристалле. Кристаллы, обладающие способностью к спонтанной поляризации, называются пироэлектриками. В переводе с греческого



▲ **Рис. 7.7.** Молекула  $\text{H}_2\text{O}$ , представляющая собой естественный диполь со смещенными центрами положительных и отрицательных зарядов (а). Стрелка указывает направление электрического момента. В электрическом поле молекула  $\text{H}_2\text{O}$  развернется таким образом, чтобы угол  $\Phi$  между направлением ее электрического момента и напряженностью внешнего поля  $E$  сократился (б)

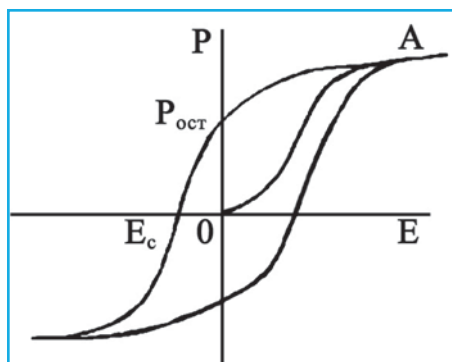
языка слово «пироэлектрик» должно означать вещество, в котором электрическое поле возникает при нагревании или в более общем смысле в определенном температурном интервале.

Пироэлектрические кристаллы характеризуются способностью к так называемому электрокалорическому эффекту, заключающемуся в изменении их температуры в результате поляризации. Пластина пироэлектрика турмалина толщиной 1 мм, перпендикулярная оси 3, при нагреве на 10 градусов приобретает разность потенциалов 1.2 кВ, а изменение температуры на 0.003 градуса создает в его кристаллах напряжение в  $\sim 1$  В.

В классе пироэлектриков выделяют два подкласса. К первому относят линейные пироэлектрики, у которых во внешнем поле электрическая поляризация  $P$  линейно зависит от напряженности электрического поля  $E$ :  $P = \alpha E$ . Коэффициент пропорциональности  $\alpha$ , называемый поляризуемостью, характеризует способность к поляризации данного вещества. Наиболее типичными линейными пироэлектриками являются турмалин  $\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}][\text{BO}_3]_3(\text{OH})_4$ , сахар  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , сульфат лития  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , виннокислый калий  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , ниобат бария-стронция  $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ ; Ce, Li-ниобат и Li-танталат и др.

Кристаллы второго подкласса называются сегнетоэлектриками. У них зависимость поляризации от напряженности внешнего поля носит нелинейный характер и, следовательно, поляризуемость  $\alpha$  зависит от величины внешнего поля:  $P = \alpha(E) \cdot E$ . Их важнейшая особенность – способность иметь в определенном интервале температур спонтанную поляризацию даже в отсутствие внешнего электрического поля и разбиваться на отдельные спонтанно поляризованные области – домены (Желудев, 1979). Подобно связи намагниченности с напряженностью магнитного поля у ферромагнитных кристаллов нелинейная зависимость поляризации от напряженности электрического поля в сегнетоэлектриках характеризуется петлей гистерезиса. Очевидно, что эта особенность сегнетоэлектриков предполагает сохранение у них спонтанной электрической поляризации и в отсутствие внешнего поля (рис. 7.8).

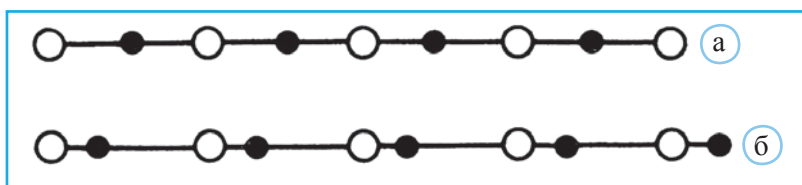
► **Рис. 7.8.** Изменение поляризации ( $P$ ) сегнетоэлектрического кристалла (кривая  $OA$ ) в зависимости от напряженности внешнего поля ( $E$ ) и петля диэлектрического гистерезиса.  $P_{\text{ост}}$  – величина остаточной поляризации, сохраняющейся в кристалле при удалении его из внешнего поля.  $E_c$  – величина напряженности поля противоположного знака, необходимого для перевода кристалла в неполяризованное состояние



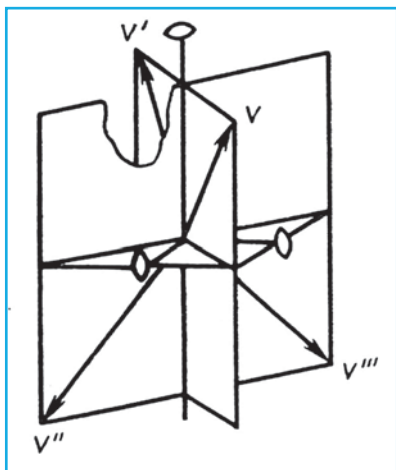
Благодаря этому кристаллы сегнетовой соли оказались надежными хранителями электрической энергии и регистраторами электрических сигналов, что позволяет использовать их в «ячейках памяти» электронно-вычислительных машин. Термин «сегнетоэлектрик» был предложен академиком И.В. Курчатовым для обозначения веществ, сходных с сегнетовой солью по электрическим свойствам. В иностранной литературе для этих кристаллов более распространено название «ферроэлектрики», подчеркивающее их аналогию с ферромагнетиками. Все типы сегнетоэлектриков обнаруживают пьезоэлектрический эффект – способность изменять поляризацию при упругих деформациях (прямой пьезоэффект) и способность изменять размеры под действием электрического поля (обратный пьезоэффект) (Капустин, Сигов, 2014).

## Точечные группы и доменное строение сегнетоэлектриков

Виды симметрии, характерные для пьезоэлектрических кристаллов, могут быть отобраны исходя из следующих соображений. Если кристалл находится в поляризованном состоянии, то направление поляризации является совершенно определенным, а значит – полярным (полярным называется направление, противоположные концы которого не могут быть совмещены друг с другом) (рис. 7.9).



▲ **Рис. 7.9.** Образованные чередованием двух типов атомов неполярный (а) и полярный (б) ряды



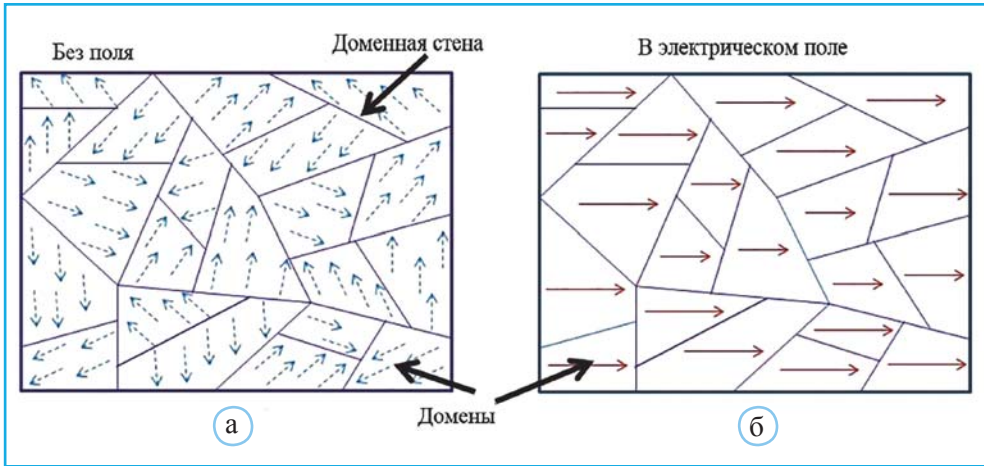
▲ **Рис. 7.10.** Иллюстрация невозможности образования поляризованного состояния в кристаллах, принадлежащих виду симметрии 222. С произвольным полярным вектором  $V$  симметрическими операциями связаны  $V'$ ,  $V''$  и  $V'''$ . Пары  $V$  и  $V'$ ,  $V''$  и  $V'''$  лежат во взаимно-перпендикулярных плоскостях. Результирующая пары  $V$  и  $V'$  будет направлена вдоль  $[001]$ , а результирующая  $V''$ ,  $V'''$  – в противоположном направлении  $[00\bar{1}]$ . Таким образом, векторная сумма  $V$ ,  $V'$ ,  $V''$  и  $V'''$  оказывается равной 0

Возникновение полярных направлений невозможно в 11 видах симметрии, содержащих центр инверсии, отражение в котором должно было бы связать положительные и отрицательные заряды. В 11 из оставшихся 21 ацентричного вида симметрии результирующая векторной суммы, образуемой при симметричных операциях с заданным вектором, оказывается равной 0 (в качестве примера на рис. 7.10 приведены операции в рамках вида симметрии 222).

Таким образом, возможность образования поляризованного состояния соответствующих кристаллов ограничивается их принадлежностью к следующим 10 «полярным» видам симметрии: 1, 2, 3, 4, 6,  $m$ ,  $mm2$ ,  $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$ . При этом в аксиальных классах результирующая поляризации векторов должна совпадать с особым направлением, т.е. с одной из осей 2-, 3-, 4-, 6-, являющихся элементами данного вида симметрии. Если векторы поляризации расположены перпендикулярно к особому направлению в аксиальных классах, то их результирующая окажется равной 0 и, следовательно, пьезоэлектрический эффект вдоль этих направлений будет отсутствовать. В виде симметрии  $m$  результирующая поляризации векторов должна лежать в зеркальной плоскости.

Исследование сегнетоэлектрических кристаллов установило, что они разбиты на отдельные области, которые различаются направлениями вектора поляризации. Эти области называются доменами. Возможность образования доменов в сегнетоэлектрических кристаллах обусловлена тем, что в их структурах некоторые катионы имеют меньший размер, чем могли бы вместить их координационные полиэдры. Таким образом, в кристалле создаются участки, отличающиеся одинаковым направлением смещения определенных катионов. В отсутствие электрического поля дипольные моменты подобных доменов окажутся взаимно сбалансированными (рис. 7.11, а). При этом «стенки» между соседними доменами приблизительно в 100 раз тоньше, чем переходные зоны между доменами, в магнитных кристаллах.

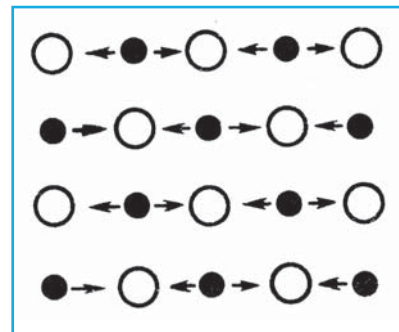
В достаточно сильном электрическом поле в большинстве доменов произойдет переориентация дипольных моментов параллельно направлению напряженности  $E$  внешнего поля (рис. 7.11, б), что обуславливается смещением катионов вдоль этого направления внутри координационных полиэдров. В итоге в кристалле возникнет поляризация, характеризуемая электрическим дипольным моментом  $P$ , которая в сочетании с первичным полем приведет к созданию результирующего электрического поля (электрической индукции) с напряженностью  $D$ . Для сегнетоэлектрических



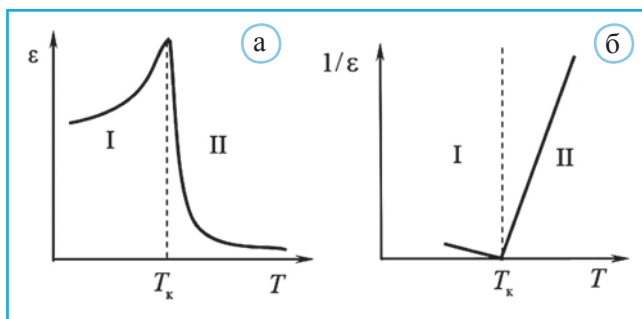
▲ **Рис. 7.11.** Доменная структура сегнетоэлектрика в отсутствие электрического поля (а) и под его воздействием (б) (по Буй Минь Туан, 2019)

кристаллов изменение электрической индукции  $D$  в зависимости от напряженности внешнего поля  $E$  передается гистерезисной петлей, которая показывает, что при удалении внешнего поля в них должна сохраниться остаточная поляризация, удерживаемая в определенном температурном интервале. С данным явлением связаны два определения сегнетоэлектрических кристаллов, которые как бы характеризуют их макро- и микро-особенности: 1) сегнетоэлектрик – это кристаллический диэлектрик, в котором при определенной температуре возникает спонтанная поляризация; 2) сегнетоэлектрик – это кристаллический диэлектрик, в колебательном спектре которого имеется полярное колебание с частотой, обращаемой при определенной температуре в 0. Это второе определение требует некоторых пояснений. В структуре кристалла каждая частица (ион) участвует в различных температурных колебаниях, характеризующихся определенной частотой  $\omega$  и длиной волны  $\lambda$  (величина частот таких колебаний обычно составляет  $10^{12}$ – $10^{13}$  Гц).

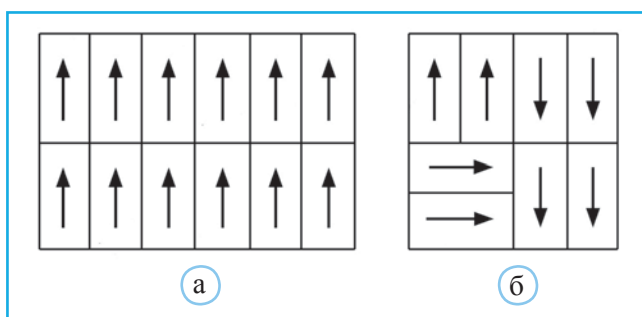
Среди подобных колебаний найдется такое, которое будет соответствовать движению двух положительно и отрицательно заряженных частиц навстречу друг другу (рис. 7.12), что приведет к появлению в решетке осциллирующего электрического момента. Частота колебаний атомов уменьшается с понижением температуры. Если при некоторой температуре частота какого-либо колебания принимает значение, равное 0, то имеет место явление замораживания колебания, заключающееся в том, что в решетке возникают статические смещения частиц, соответствующие прошлым динамическим. Таким образом, в результате конденсации



▲ **Рис. 7.12.** Схематическое изображение осциллирующих атомных колебаний навстречу друг другу в гипотетической структуре



◀ **Рис. 7.13.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и ее обратной величины (б): I – сегнетоэлектрическая фаза ( $T < T_k$ ); II – параэлектрическая фаза ( $T > T_k$ )



◀ **Рис. 7.14.** Доменная структура линейных пироэлектриков (а) и сегнетоэлектриков (б)

полярного колебания в решетке создается электрический момент. Следует отметить, что значения частот полярных колебаний атомов в кристалле определяют величину диэлектрической проницаемости  $\epsilon^1$ :  $\epsilon \sim 1/\omega^2$ .

Приведенное соотношение показывает, что при  $\omega \rightarrow 0$ ,  $\epsilon$  будет стремиться к  $\infty$ . Отсюда понятно, что сегнетоэлектрики характеризуются большими значениями диэлектрической проницаемости. Значения диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрических кристаллов велики, особенно при приближении кристалла к температуре фазового перехода (рис. 7.13). Большие значения  $\epsilon$  традиционно связывают с подвижностью доменной структуры сегнетоэлектриков во внешнем электрическом поле.

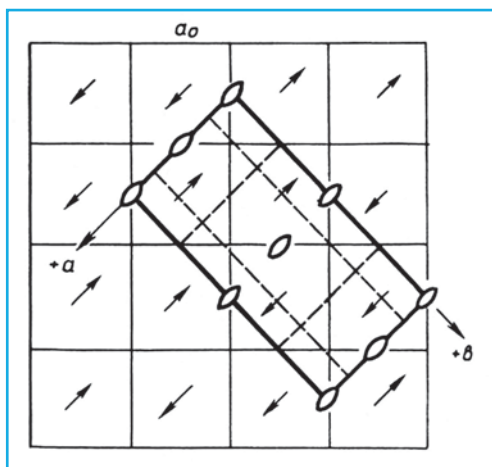
Особенности доменной поляризации позволяют выделить среди пироэлектриков три различные группы. В линейных пироэлектриках электрические диполи всех элементарных ячеек кристалла ориентированы в одном направлении (рис. 7.14, а). В сегнетоэлектриках одинаковая ориентация дипольных моментов элементарных ячеек имеет место в пределах одного домена, в то время как в соседних доменах диполи ориентированы по-разному (рис. 7.14, б). К третьей группе относятся так называемые антисегнетоэлектрики, открытые в середине 50-х годов XX в., в которых различие в ориентации вектора спонтанной поляризации имеет место уже в сосед-

<sup>1</sup> Ее физический смысл был пояснен в начале этого раздела. С помощью диэлектрической проницаемости, показывающей, во сколько раз взаимодействие двух электрических зарядов в данной среде меньше, чем в вакууме, можно связать величину электрической индукции  $D$  с напряженностью электрического поля  $E$ . У сегнетоэлектриков эта связь носит нелинейный характер, т.е.  $D = \epsilon(E) \cdot E$ .



них ячейках. В итоге каждый домен антисегнетоэлектриков состоит из равного числа антипараллельных диполей. В качестве примера можно привести перовскитоподобную структуру  $\text{PbZrO}_3$ , в которой катионы  $\text{Zr}^{4+}$  смещены из центров кислородных октаэдров на  $\sim 0.2 \text{ \AA}$ , в антипараллельных направлениях  $[\bar{1}\bar{1}0]$  и  $[\bar{1}10]$ . В результате возникает доменная структура, показанная на рис. 7.15, и прежняя псевдокубическая подъячейка заменяется на ромбическую (сверхструктурную) с параметрами  $a$  5.87,  $b$  11.74,  $c$  8.20  $\text{ \AA}$  и ф.гр.  $\text{Pba}2$ .

Всего в настоящее время открыто более шестисот соединений, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. Среди них можно выделить группу, в которой поляризация может создаваться только вдоль одной оси. Представителями данной группы являются сегнетова соль  $\text{NaK}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , близкие по составу другие тартраты, дигидрофосфат калия (КДР), изоструктурные с ним соединения, колеманит  $\text{CaV}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и триглицинсульфат (TGS)  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ . К кристаллам, поляризация которых возможна вдоль различных осей, относится перовскитоподобное  $\text{BaTiO}_3$  и его структурные аналоги.



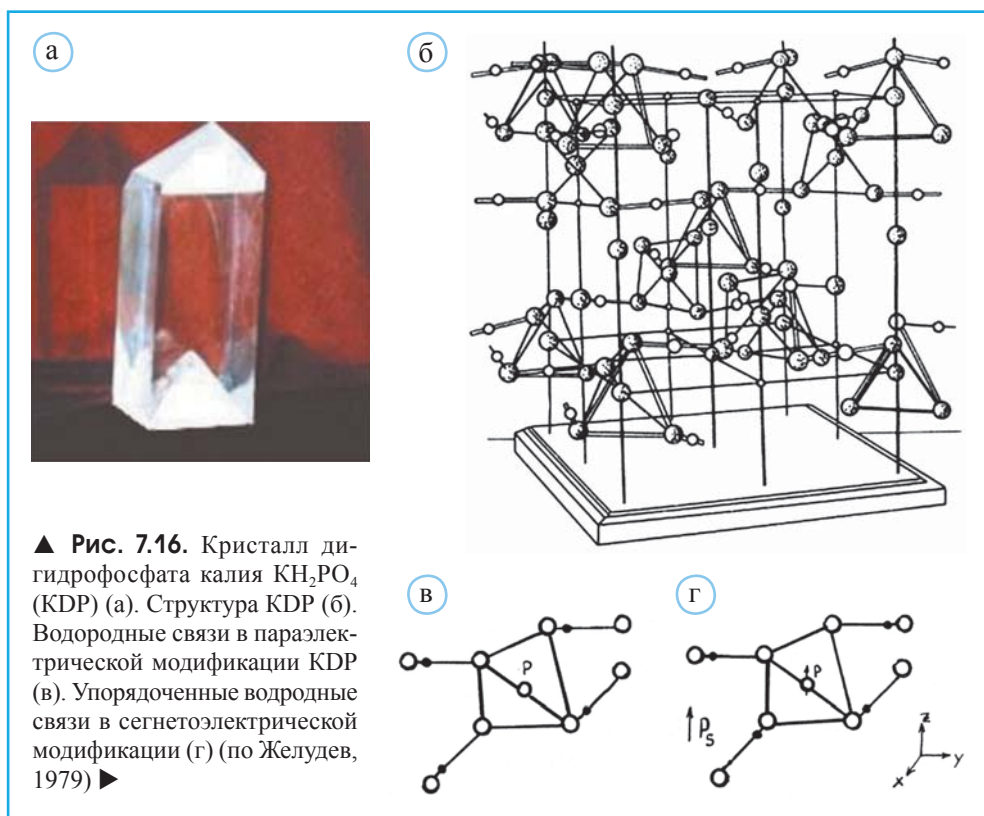
▲ Рис. 7.15. Проекция (001) антисегнетоэлектрической структуры  $\text{PbZrO}_3$

## Упорядочение водородных связей в кристаллах сегнетоэлектриков

По мере открытия новых сегнетоэлектрических веществ предпринимались различные попытки к их систематизации. Характерная особенность первых изученных сегнетоэлектриков – наличие водородных связей, которые долгое время рассматривались в качестве основного фактора, определяющего возникновение спонтанной поляризации. Однако в дальнейшем было показано, что и у кристаллов без водородных связей могут проявляться сегнетоэлектрические свойства. В частности, это характерно для соединений, имеющих структуру перовскита, отличительной чертой которой является наличие кислородных октаэдров. На основе этого критерия была выделена кислородно-октаэдрическая группа сегнетоэлектриков. Указанная систематизация не может считаться удовлетворительной, так как за последнее время открыты новые соединения ( $\text{KNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_2$  и др.), которые нельзя отнести ни к первой, ни ко второй группе. Кроме того, приведенная классификация неудовлетворительна

и с формальной точки зрения, так как критерием для выделения одной группы является тип химической связи, а для другой – структурный признак. Дальнейшее изучение должно внести ясность в ответ на этот вопрос, мы же пока будем придерживаться существующей классификации и в соответствующем порядке рассмотрим структурные особенности указанных двух групп.

Типичным представителем сегнетоэлектриков с водородными связями является дигидрофосфат калия (рис. 7.16). Водородная связь возникает в тех случаях, когда между двумя анионами кислорода находится протон (водородный катион), который, имея противоположный заряд, как бы стягивает два аниона  $O^{2-}$  между собой. Если водород занимает центральное положение относительно координированных им анионов  $O^{2-}$ , то такая связь называется симметричной, если же он смещен в сторону одного из них, то связь будет асимметричной. Для кристаллов первых сегнетоэлектриков оказалось характерным образование асимметричной водородной связи. Кристаллы КДР в неполяризованном состоянии, существующем при комнатной температуре, имеют тетрагональную симметрию (ф.гр.  $\bar{4}2m$ ). Вдоль  $c$ -оси между трансляционно связанными ортотетраэдрами  $[PO_4]$  располагаются атомы К (рис. 7.16, б). Каждый тетраэдр  $[PO_4]$  связан с четырьмя соседними водородными связями, лежащими в плоскости (001). При этом, если связи двух верхних анионов  $O^{2-}$  параллельны оси  $[100]$ , то связи нижних анионов  $O^{2-}$  параллельны оси  $[010]$ .



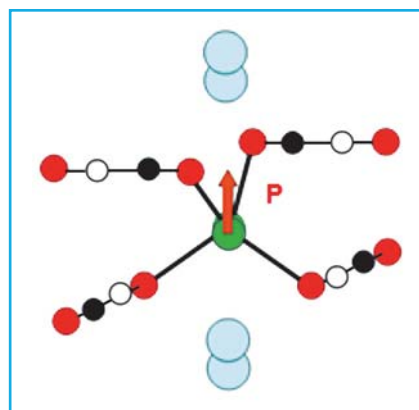
▲ **Рис. 7.16.** Кристалл дигидрофосфата калия  $KH_2PO_4$  (КДР) (а). Структура КДР (б). Водородные связи в параэлектрической модификации КДР (в). Упорядоченные водородные связи в сегнетоэлектрической модификации (г) (по Желудев, 1979) ►

В параэлектрической модификации, существующей при комнатной температуре, атомы водорода не упорядочены (рис. 7.16, в), а статистически перескакивают между двумя положениями равновесия так, что у верхней и у нижней пары анионов кислорода имеется вблизи только по одному протону, смещение которых составляет  $0.21 \text{ \AA}$  от центров водородных связей.

При фазовом переходе ( $t \sim -151 \text{ }^\circ\text{C}$ ) сама структура  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  практически не меняется, а происходит лишь так называемое упорядочение водородных связей (рис. 7.16, г), которое сводится к тому, что протоны оказываются приближенными либо только к верхним анионам  $\text{O}^{2-}$ , либо только к нижним (рис. 7.17). В результате симметрия кристаллов KDP понижается (ф.гр.  $Fdd2$ ) и появляется спонтанная поляризация, вектор которой будет направлен вверх, если протоны приблизятся к нижним атомам кислорода, а если к верхним, то – вниз.

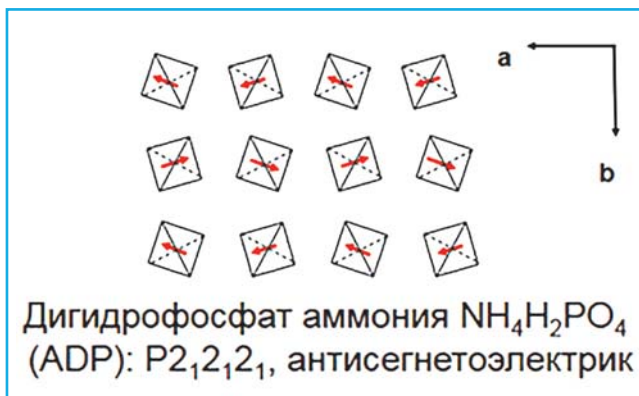
Упорядочение водородных связей вызывает также некоторое смещение атомов P внутри тетраэдров  $[\text{PO}_4]$  и атомов K. При этом направление спонтанной поляризации совпадает со смещением атомов P и противоположно смещению атомов K. Подробный механизм формирования сегнетоэлектрических свойств характерен для  $\text{KN}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{RbN}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbN}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{CsN}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CsN}_2\text{AsO}_4$ . С особой ролью атомов H при низкотемпературных фазовых превращениях связаны также сегнетоэлектрические свойства группы соединений с общей формулой  $\text{RN}_3(\text{SeO}_3)_2$ , где  $\text{R} = \text{NH}_4$ , Li, Rb, K.

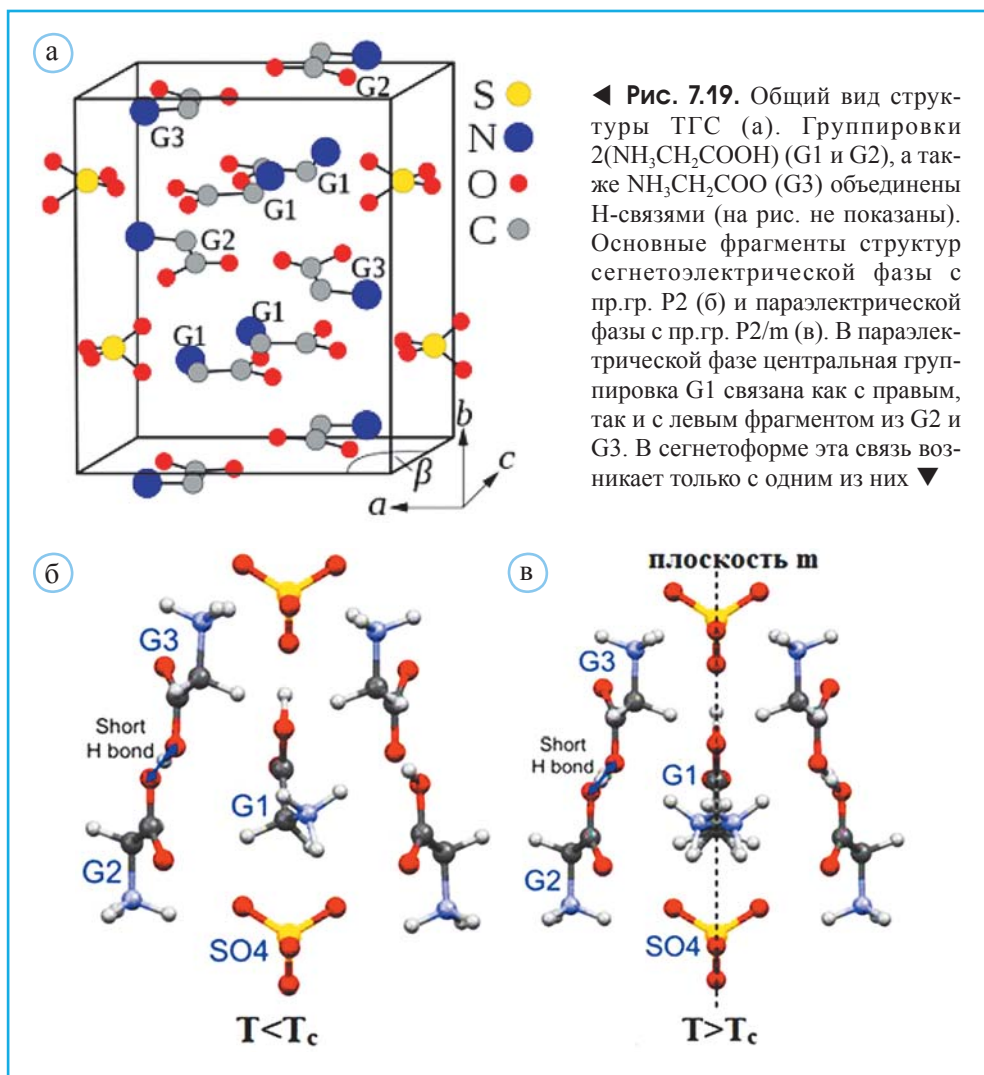
В химически близком дигидрофосфате аммония (ADP) упорядочение H-связей определяет переход в антисегнетоэлектрическую модификацию и сопровождается структурной перестройкой с симметрией, соответствующей ф.гр.  $\text{P2}_12_12_1$  (рис. 7.18).



▲ Рис. 7.17. Смещение атомов в структуре KDP при перестройке в сегнетоэлектрическую модификацию: голубые шары – атомы K, красные – атомы O, зеленый – атом P, черные – смещающиеся протоны

► Рис. 7.18. Антиферромагнитное упорядочение H-связей в структуре  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$



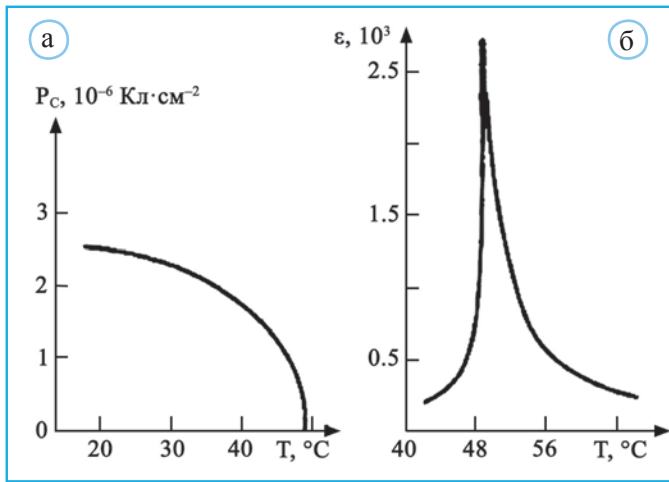


Частичное упорядочение протонов, участвующих в водородных связях, определяет структурную обусловленность сегнетоэлектрических свойств и у кристаллов триглицинсульфата  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  (сокращенно ТГС). Его сегнетоэлектрические свойства проявляются при комнатной температуре вплоть до точки Кюри  $49^\circ\text{C}$ . Ниже этой температуры симметрия кристаллов ТГС соответствует ф.гр. P2, а выше – симметрия параэлектрической модификации повышается до P2/m.

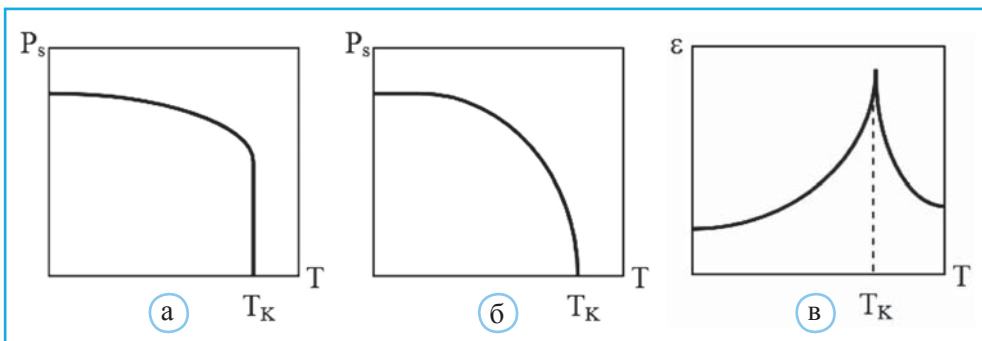
Сегнетоэлектрическая активность кристаллов триглицинсульфата была открыта Маттиасом и др. в 1956 г. Фазовому переходу при  $T_c = 49^\circ\text{C}$  в ТГС в процессе охлаждения соответствует частичное упорядочение протонов на водородных связях и подвижных групп глицина (рис. 7.19). При этом исчезают плоскости зеркального отражения и симметрия кристалла понижается до полярной группы 2. Фазовый переход сопровождается изменением спонтанной поляризации и аномалией ком-

понента  $\epsilon_{22}$  тензора диэлектрической проницаемости (рис. 7.20; ось  $y$  направлена вдоль полярной оси). Спонтанная поляризация в данном случае непрерывным образом зависит от температуры, и соответствующая ее трансформация обладает всеми чертами фазового перехода II рода (рис. 7.21).

Как показано на рис. 7.21, спонтанная поляризация сегнетоэлектриков ( $P_s$ ) исчезает в точке Кюри либо скачком (рис. 7.21, а) и это соответствует фазовому переходу I рода, например в титанате бария, либо плавно уменьшается до нуля (рис. 7.21, б) при фазовом переходе II рода, например в сегнетовой соли (Глушкова и др., 2014). Резкие изменения претерпевает в точках Кюри при малых электрических полях и диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрика. В точке Кюри  $\epsilon$  проходит через резкий максимум (рис. 7.21, в).



▲ Рис. 7.20. Температурная зависимость спонтанной поляризации (а) и диэлектрической проницаемости (б) вдоль полярной оси 2 кристалла ТГС



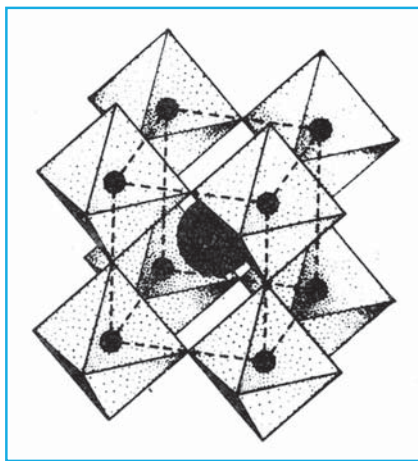
▲ Рис. 7.21. Температурная зависимость спонтанной поляризации в процессе фазового скачкообразного перехода I рода (а) и ее плавное изменение при переходе II рода (б). Температурное изменение диэлектрической проницаемости (в);  $T_K$  – точка Кюри (по Глушкова и др., 2014)



## Сегнетоэлектрики с октаэдрическими каркасами

Особенностью структур сегнетоэлектриков второго типа, являющихся аналогами перовскита, принято считать кубическую плотнейшую упаковку, образованную анионами  $O^{2-}$  и крупными катионами, подобными  $Ca^{2+}$ . Для более мелких катионов типа  $Ti^{4+}$  или  $Nb^{5+}$  невозможно размещение в тетраэдрических пустотах, так как при этом они оказались бы на слишком близких расстояниях с крупными катионами. Таким образом, подобные  $Ti^{4+}$  катионы оказываются внутри кислородных октаэдров, которые для них слишком велики. Поэтому такие катионы легко смещаются в направлении одной из вершин вмещающего координационного полиэдра, вызывая соответствующим образом ориентированную спонтанную поляризацию.

Наиболее известным соединением из этой самой многочисленной группы, охватывающей свыше ста сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических соединений, является титанат бария  $BaTiO_3$  (рис. 7.22), впервые синтезированный коллективом сотрудников ФИАН, работавших руководством академика Б.М. Вула. В 1944 г. этому коллективу было поручено исследовать технологию производства керамических конденсаторов (Вул, 1973). В качестве основного компонента исходной смеси применялся рутил  $TiO_2$ , характеризующийся сравнительно высоким значением диэлектрической постоянной, сильно зависящей от температуры. По мере того как синтезировались новые титанаты с различными элементами второй группы периодической системы Менделеева, было замечено, что соединения с бо-



▲ **Рис. 7.22.** Структура титаната бария  $BaTiO_3$ . В кислородных октаэдрах расположены атомы  $Ti$  (маленькие черные шары). В центре ячейки большой черный шар соответствует атому  $Ba$ , по (Шаскольская, 1978).

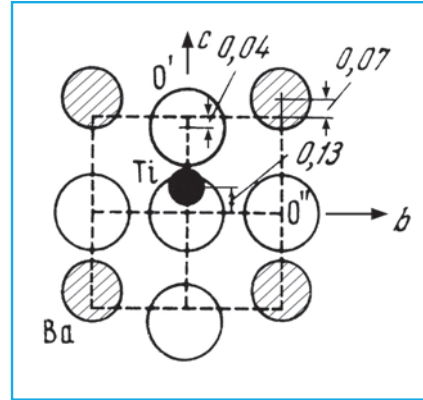
лее тяжелыми элементами характеризуются повышенными значениями диэлектрической постоянной. У титаната стронция она оказалась  $\sim 155$  и ожидалось, что у титаната бария диэлектрическая постоянная должна быть около 200. Как вспоминал академик Б.М. Вул, первые образцы титаната бария были синтезированы 6 ноября 1944 г., а измеренная величина  $\epsilon$  оказалась равной 1200. Стало ясно, что соединение  $BaTiO_3$ , относящееся к структурному типу перовскита (рис. 7.22), явилось родоначальником новой группы сегнетоэлектрических кристаллов (Вул, 1973).

В зависимости от температурного интервала кристаллы  $BaTiO_3$  характеризуются различной ориентацией вектора спонтанной поляризации. При температурах ниже  $-80^\circ C$  катионы  $Ti^{4+}$  могут сместиться внутри вмещающих их кислородных октаэдров вдоль любого из восьми направлений  $[111]$ . В интервале от  $-80^\circ C$  до  $0^\circ C$  подобные смещения

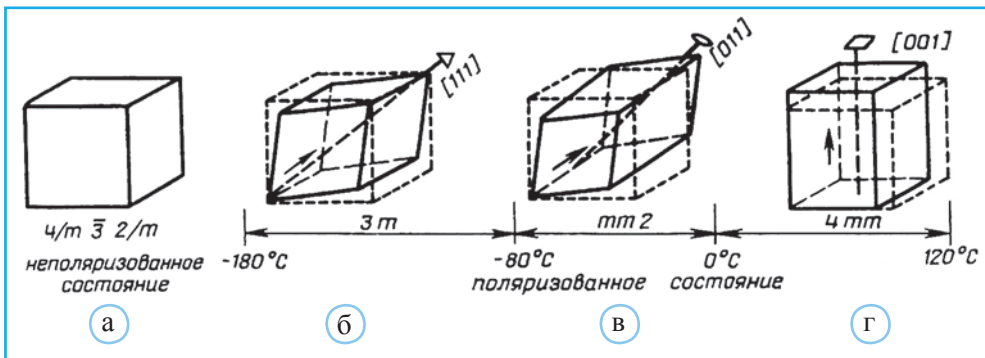


могут произойти параллельно одному из двенадцати направлений  $[110]$ , а выше  $0$  – вплоть до  $120^\circ\text{C}$  (для данного соединения эта температура соответствует точке Кюри, при которой исчезает поляризованное состояние и вещество становится параэлектриком), направлением сдвига катионов  $\text{Ti}^{4+}$  может стать одно из шести направлений  $[100]$ . Определение атомной структуры при температурах выше и ниже точки Кюри позволяет установить, с какими смещениями атомов связан переход в сегнетоэлектрическую фазу (рис. 7.23). Возникающие при этом неравные расстояния  $\text{Ti}-\text{O}$  – принципиальный структурный признак сегнетоэлектрика (Томашпольский, Веневцев, 1973).

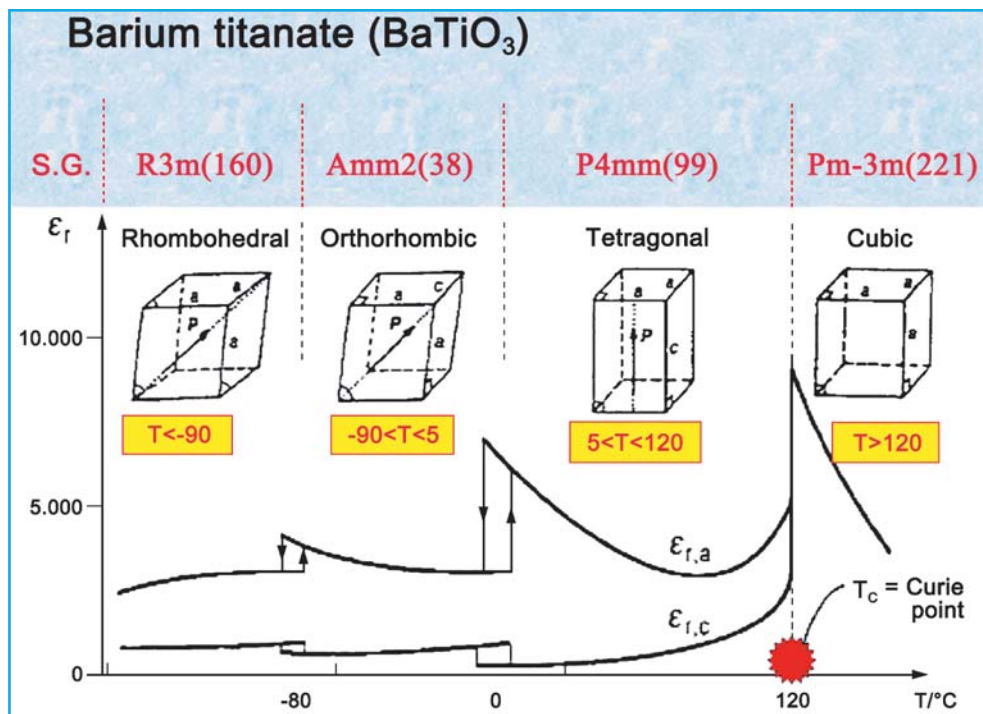
В отсутствие внешнего поля неполяризованные кристаллы  $\text{BaTiO}_3$  могут состоять из восьми типов различных доменов при  $-80^\circ\text{C}$ , или из двенадцати – между  $-80^\circ\text{C}$  и  $0$ , или из шести – между  $0$  и  $120^\circ\text{C}$ . В таких неполяризованных кристаллах «среднее пространственное» позиций  $\text{Ti}$  будет эквивалентно размещению  $\text{Ti}$  точно в центре кислородных октаэдров, как если бы сами катионы были большего размера. При этом неполяризованные кристаллы можно рассматривать как принадлежащие к федоровской группе  $4/m\bar{3}2/m$  (рис. 7.24, а). Приложение электрического поля вдоль одного из направлений  $[111]$  при температуре ниже  $-80^\circ\text{C}$ , вдоль  $[110]$  между  $-80^\circ\text{C}$  и  $0$ , или вдоль  $[100]$  между  $0$  и  $120^\circ\text{C}$  может вызвать увеличение числа доменов, в которых дипольные моменты ориентированы параллельно напряженности внешнего поля, и, следовательно, появление поляризации. Симметрия таких поляризован-



▲ Рис. 7.23. Перестройка структуры  $\text{BaTiO}_3$  при переходе из кубической модификации в тетрагональную при  $120^\circ\text{C}$  (по Желудев, 1973)



▲ Рис. 7.24. Кубическая элементарная ячейка в структуре титаната бария  $\text{BaTiO}_3$  (а). Приложение в определенных температурных интервалах электрического поля с ориентацией вектора напряженности вдоль  $[111]$  (б),  $[011]$  (в) или  $[001]$  (г) в сочетании с коллинеарным смещением  $\text{Ti}^{4+}$  внутри кислородных октаэдров приводит к возникновению поляризованного состояния в кристаллах  $\text{BaTiO}_3$



▲ **Рис. 7.25.** Три сегнетоэлектрические формы  $\text{BaTiO}_3$  с различными типами элементарных ячеек, существующие ниже точки Кюри  $120^\circ\text{C}$ . Выше этой температуры образуется параэлектрическая кубическая модификация

ных кристаллов в моноклинном состоянии меняется от тригональной  $3m$  между  $-180$  и  $-80^\circ\text{C}$  до ромбической  $mm2$  между  $-80^\circ\text{C}$  и  $0$  и тетрагональной  $4mm$  между  $0$  и  $120^\circ\text{C}$  (рис. 7.24, б, в, г).

Следует отметить, что в некоторых перовскитоподобных фазах спонтанная поляризация возникает не за счет смещения октаэдрических катионов, а благодаря взаимному развороту целых кислородных октаэдров. С этим механизмом, в частности, связаны шесть структурных переходов  $\text{NaNbO}_3$  в интервале от комнатной температуры до  $641^\circ\text{C}$ .

Изменение симметрии и диэлектрической проницаемости в процессе охлаждения кубической параэлектрической модификации  $\text{BaTiO}_3$  представлено на рис. 7.25.

## Сегнетоэлектрики в нелинейной оптике

Сегнетоэлектрические кристаллы находят широкое применение в современной технике, в частности, на их основе создаются основные детали конденсаторов боль-

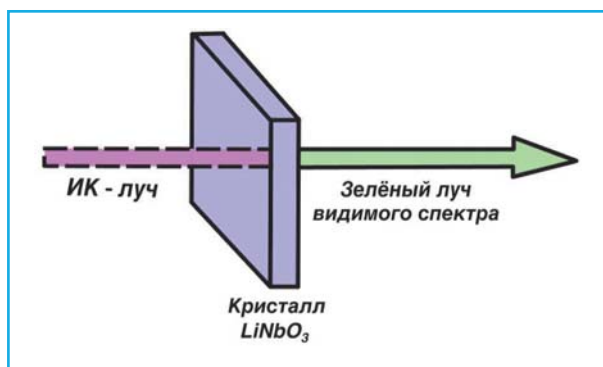
шой емкости, запоминающих устройств вычислительных машин, приемников различного вида электромагнитных волн, а также солнечных батарей, преобразующих тепло солнечных лучей в электрическую энергию. С помощью пьезоэлектрических кристаллов можно зарегистрировать изменение температуры вплоть до  $10^{-9}$  градуса. Столь высокая чувствительность этих кристаллов к температурным колебаниям позволяет использовать их для преобразования невидимых ИК-лучей в видимое изображение. Особо следует остановиться на применении сегнетоэлектриков в качестве модуляторов лазерных лучей. В основе этих возможностей сегнетоэлектрических кристаллов лежит явление, впервые наблюдавшееся в 1875 г. шотландским физиком Дж. Керром, который открыл, что характеристики световой волны, проходящей сквозь стекло, помещенное в электрическое поле, могут быть изменены. При этом взаимодействие вещества и проходящей сквозь него световой волны тем больше, чем выше напряженность окружающего электрического поля. Поскольку сегнетоэлектрики, обладающие способностью к поляризации, могут значительно усилить внешнее электрическое поле, эффективность преобразования ими световых лучей значительно выше по сравнению со стеклом.

Взаимодействие сегнетоэлектрических кристаллов с мощными лазерными лучами позволяет производить так называемую генерацию гармоник, т.е. на основе электромагнитной волны с частотой  $\nu$  получать волны с частотами  $2\nu$  (вторая гармоника),  $3\nu$  (третья гармоника) и т.д. Примером наглядной демонстрации генерации гармоник может служить опыт, когда на кристалл ниобата лития направляется лазерный луч с частотой, соответствующей невидимой ИК-области, а на выходе кристалла появляется зеленый луч, принадлежащий видимой области спектра (рис. 7.26).

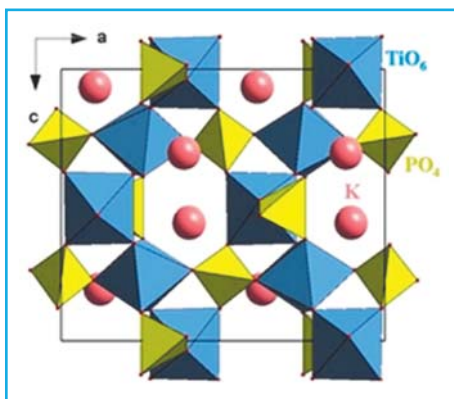
Среди сегнетоэлектриков раньше других для подобного «управления» лазерным лучом начали применяться кристаллы KDP и его аналоги (Сонин, Василевская, 1971). Позднее в эту группу вошли ильменито-(корундо) подобные  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  (Hsu et al., 1997), а также нестехиометричные ниобат бария-натрия и ниобат бария-стронция со структурным типом тетрагональных бронз (Кузьминов, Осико, 1974).

Выше отмечено, что для кристаллов сегнетоэлектриков характерны высокие значения диэлектрической постоянной  $\epsilon$ . Оказалось, что при взаимодействии с чрезвычайно мощной электромагнитной волной лазерного луча в ряде кристаллов также повышается значение  $\epsilon$ . Причину этого нетрудно понять, если принять во внимание установленную зависимость диэлектрической постоянной от показателя

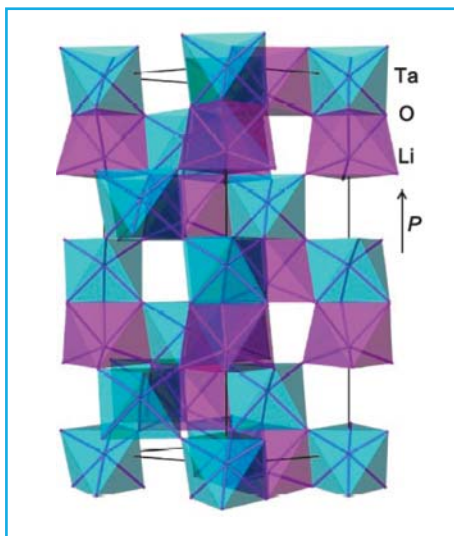
► Рис. 7.26. Схема опыта для демонстрации генерирования гармоник



преломления ( $\epsilon \sim n^2$ ). В главе, посвященной оптическим свойствам кристаллов, уже отмечалось, что величина показателя преломления, а следовательно, и диэлектрической постоянной растет под действием электрического поля световых волн. Подобное явление носит название «электрооптический эффект», а соответствующие кристаллы называются электрооптическими. Таким образом, под действием лазерного луча в некоторых кристаллах (в частности, в кварце) могут проявиться не характерные для них сегнетоэлектрические свойства.



▲ Рис. 7.27. Структура KTP



▲ Рис. 7.28. Структура  $\text{LiTaO}_3$ :  $P_s$  – вектор спонтанной поляризации, параллельный [001]. Атомы Li и Ta находятся в связанных по граням и ребрам кислородных октаэдрах, по (Aoyagi Shinobu et al., 2015)

Ниже рассмотрены структурные особенности важнейших нелинейно-оптических кристаллов, некоторые из которых уже упоминались в главе, посвященной лазерному излучению. Кристаллы KTP –  $\text{KTiOPO}_4$  и КТА –  $\text{KTiOAsO}_4$  относятся к широко применяемым в настоящее время материалам для генерации гармоник.

Сегнетоэлектрические кристаллы этих соединений способны удвоить частоты лазерного света. Основу их структур (пр.гр.  $R\text{na}2_1$ ) составляет смешанный каркас из Ti-октаэдров и  $\text{PO}_4$ -тетраэдров (рис. 7.27), в полостях которого размещаются катионы К. Все катионы распределены по двум позициям. Вдоль осей  $x$  и  $y$  выделяются цепочки из связанных по вершинам Ti-октаэдров и P(As)-тетраэдров.

Оптическая активность кристаллов этого структурного типа связана с подвижками всех атомов, но в основном – с удлиненными и укороченными связями Ti–O, которые превращают октаэдры в диполи, что в итоге приводит к возникновению спонтанной поляризации. В кристалле  $\text{KTiOPO}_4$  чередующиеся длины связей в октаэдрах  $\text{Ti}(1)\text{O}_6$  и  $\text{Ti}(2)\text{O}_6$  соответственно равны: 1.736–1.985 Å и 1.716–2.099 Å. Разности этих длин (Ti–O) в одном и другом октаэдрах соответственно составляют 0.269 Å и 0.363 Å. При изоморфном вхождении олова в титановые октаэдры связи начинают постепенно выравниваться и в кристалле  $\text{KSnOPO}_4$  они становятся равными 1.975–1.978 Å в октаэдре Sn(1) и 1.957–1.961 Å в октаэдре Sn(2), а их разности падают до 0.003 Å и 0.004 Å. Такая симметризация связей оказывается губи-

тельной для нелинейности, и вторая гармоника излучения от кристаллов со 100% олова практически полностью исчезает. Итак, нелинейные характеристики твердых растворов  $K(\text{Ti},\text{Sn})\text{OPO}_4$  могут целенаправленно регулироваться путем изменения отношения количеств титана и олова в образце (Симонов, 2003).

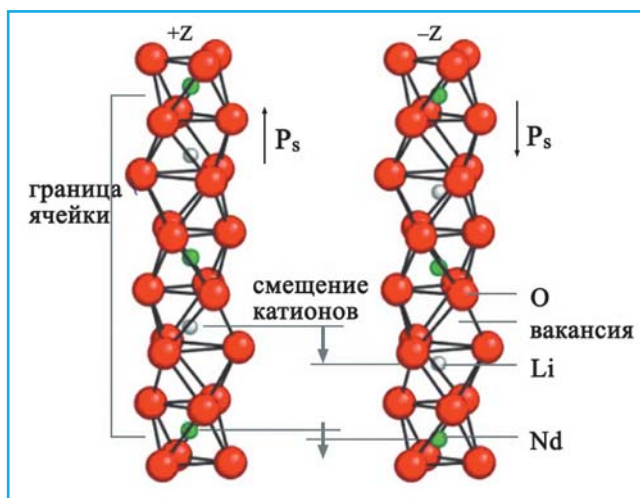
Выше уже упоминались ильменитоподобные сегнетоэлектрические кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$ , которые продолжают оставаться в фокусе внимания исследователей в области электронного материаловедения уже более 60 лет. Результаты изучения структурных изменений  $\text{LiTaO}_3$  с использованием синхротронного излучения под воздействием постоянного электрического поля и возникающей при этом поляризации приведено в работе (Aoyagi Shinobu et al., 2015). Возникающая поляризация вдоль  $c$ -оси связана со смещением катионов лития и тантала также вдоль  $[001]$  (рис. 7.28).

Подобно  $\text{LiTaO}_3$  структура ниобата лития,  $\text{LiNbO}_3$ , в основе которой также лежит плотнейшая гексагональная упаковка из атомов кислорода, характеризуется пространственной группой симметрии  $R3c$ . Октаэдрические пустоты этой упаковки заселены упорядоченно на  $1/3$  ниобием, на  $1/3$  литием, последняя треть октаэдров остается пустой (Bartasyte et al., 2017). Устойчивая при комнатной температуре сегнетоэлектрическая модификация в точке Кюри при  $T_c > 1200^\circ\text{C}$  перестраивается в параэлектрическую форму. Этот процесс предполагает смещение катионов ( $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$ ) внутри их координационных октаэдров (рис. 7.29).

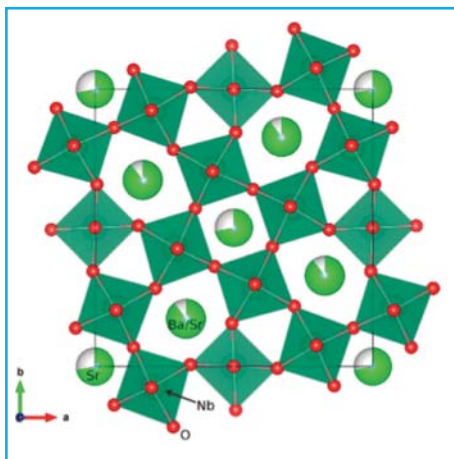
Еще одно семейство соединений с контролируемыми нелинейными характеристиками – твердые растворы ниобата стронция-бария  $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$ . Эти соединения кристаллизуются в структурном типе тетрагональных бронз с ацентричной тетрагональной пространственной группой симметрии  $P4bm$  (рис. 7.30).

Как и в кристаллах КТР, в колонках из Nb-октаэдров ниобата стронция-бария чередуются короткие сильные (укороченные) и слабые (удлиненные) связи Nb–O. Разница в длинах этих связей максимальна при минимальном возможном содержании в кристалле стронция. При увеличении количества стронция различие в связях постепенно сокращается. В отличие от кристаллов  $\text{KTiOPO}_4$ , в  $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$  для

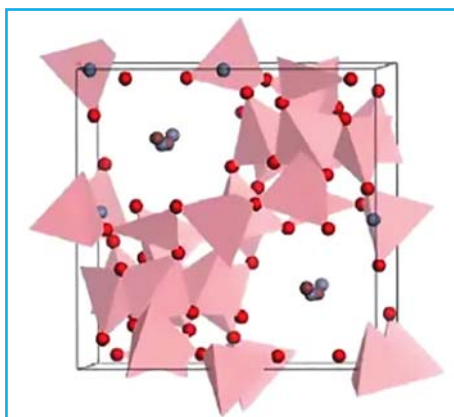
► **Рис. 7.29.** Кристаллическая структура сегнетоэлектрической модификации  $\text{LiNbO}_3$ . Показаны катионные смещения вдоль  $[001]$  (слева) и  $[00\bar{1}]$  (справа), а также ориентации соответствующих векторов поляризации (по Bartasyte et al., 2017)







▲ **Рис. 7.30.** Проекция (001) структуры  $(\text{Sr,Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$  (по Paściak et al., 2018). Каналы треугольного сечения пусты. В каналах квадратного сечения статистически размещен стронций. В самых широких каналах пятиугольного сечения статистически локализуется весь барий и частично стронций. Степень окраски кружков соответствует уровню заселенности соответствующих позиций



▲ **Рис. 7.31.** Борокислородный каркас в структуре борациита  $\text{Mg}_6\text{B}_{14}\text{O}_{26}\text{Cl}_2$  с расположенными в каналах цепочками  $-\text{Mg}-\text{Cl}-\text{Mg}-\text{Cl}-$  (по Iliev et al., 2009)

с короткими расстояниями 2.5–2.6 Å и длинными >3 Å, что ведет к смещению центров положительных и отрицательных зарядов и возникновению поляризации.

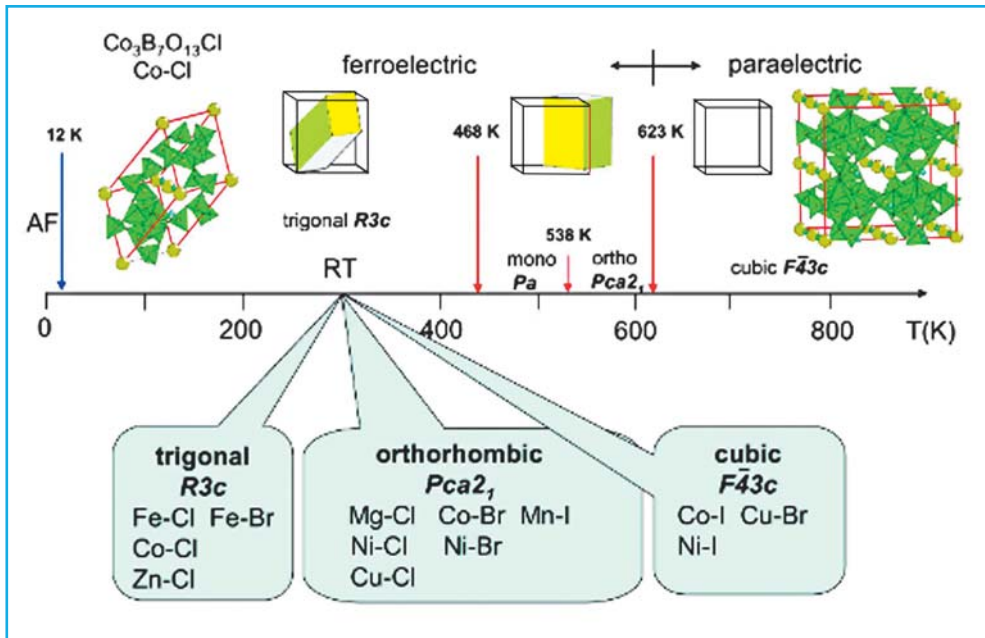
регулирования оптических свойств нет нужды вводить в структуру новые легирующие атомы, а достаточно варьировать соотношение стронция и бария в образце (Симонов, 2003).

Другую важную группу нелинейно-оптических кристаллов образуют борациты  $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$  (M – двухвалентный катион (Ca), X – галоген – Cl). В процессе охлаждения в большинстве этих соединений отмечен переход от параэлектрической кубической ( $F-43c$ ) модификации в сегнетоэлектрическую ромбическую фазу ( $Pca2_1$ ), а далее в сегнетоэлектрическую моноклинную (Pa) и затем – в тригональную (R3c) (Iliev et al., 2009). Основу структурного типа борацитов образует борокислородный каркас из (B,O)-тетраэдров и (B,O)-треугольников, внутри каналов которого расположены цепочки  $-\text{X}-\text{M}-\text{X}-\text{M}-\text{X}-$  (рис. 7.31).

В качестве примера необходимых для фазовых перестроек условий в материалах этой группы на рис. 7.32 приведены температуры такого рода трансформаций по результатам исследования  $\text{Co}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ .

Согласно (Iliev et al., 2009), в процессе охлаждения  $\text{Co}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$  первый переход из параэлектрической кубической ( $F-43c$ ) модификации в сегнетоэлектрическую ромбическую фазу ( $Pca2_1$ ) происходит сначала при 623 °С, а далее при 538 °С фиксируется перестройка в сегнетоэлектрическую моноклинную (Pa) форму и затем при 468 °С – в тригональную с пр.гр. R3c. Эти трансформации связаны с изменением расстояний Co–Cl в каналах борокислородного каркаса. В Co-октаэдрах выделяются четыре более короткие связи Co–Cl и две удлиненные связи. В процессе указанных перестроек координация Co меняется на пятигранную (полуоктаэдрическую и тригонально-бипирамидальную)





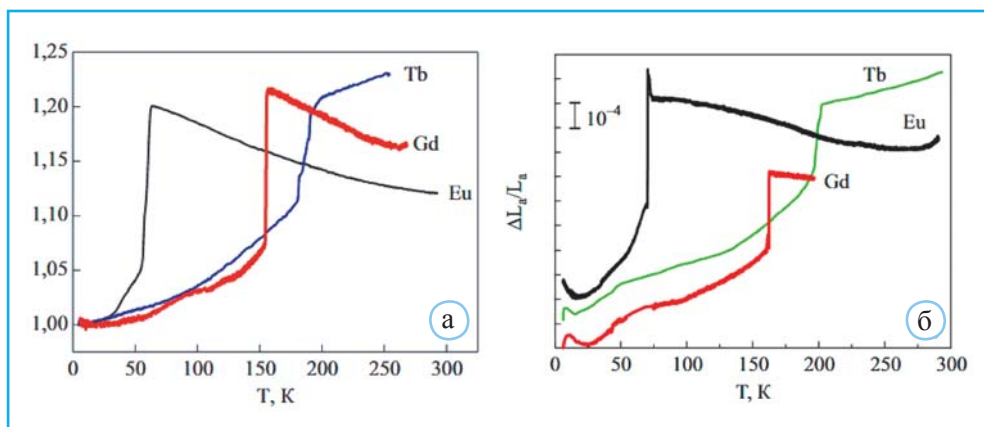
▲ Рис. 7.32. Фазовые переходы в  $\text{Co}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$  (по Iliev et al., 2009)

## Мультиферроики

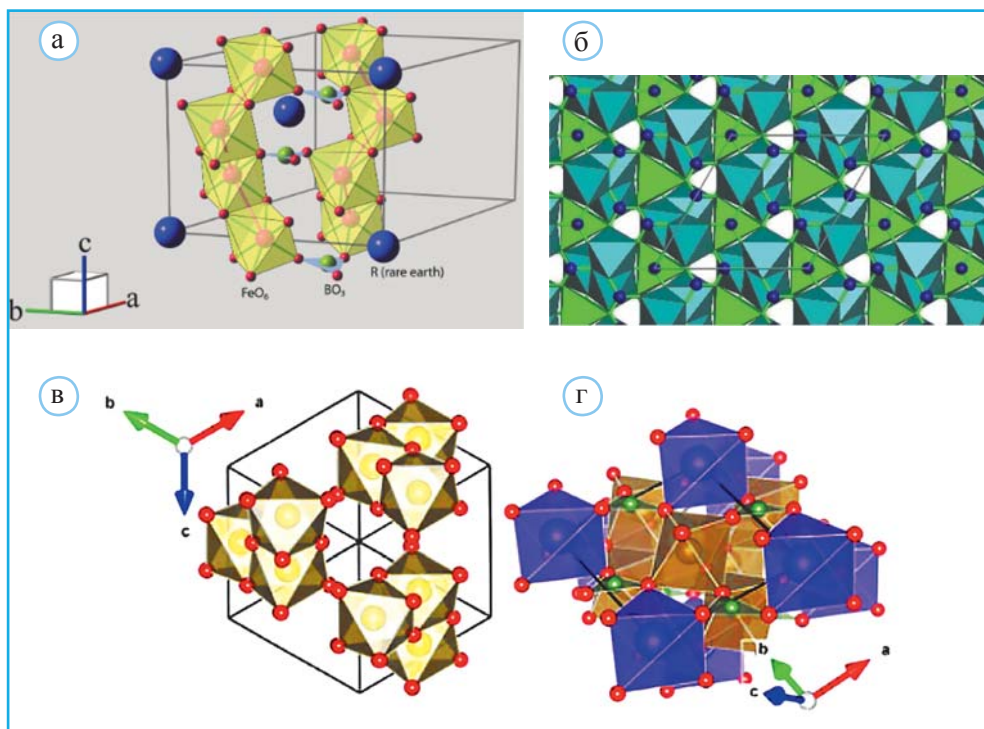
Мультиферроики (прежнее название «сегнетомагнетики») – материалы, в которых одновременно проявляются ферромагнитные и сегнетоэлектрические свойства. Такие соединения обладают магнитоэлектрическим эффектом, который определяется способностью материалов к поляризации под воздействием магнитного поля и, наоборот, намагниченности под действием электрического поля. В этих веществах существует корреляция между магнитными, электрическими и упругими свойствами. Примером подобных соединений могут служить редкоземельные ферробораты  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , где R – редкоземельный элемент (рис. 7.33), которые широко исследуются в настоящее время (Смирнова, 2020).

В основе тригональных структур соединений этой группы, относящихся к структурному типу хангита  $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ , – параллельные оси *c* колонки из связанных по ребрам октаэдров  $\text{FeO}_6$ . Редкоземельные катионы в тригональных призмах  $\text{RO}_6$  вместе с треугольными анионами  $[\text{BO}_3]^{3-}$  связывают их между собой (рис. 7.34).

Разнообразие свойств материалов этой группы обусловлено наличием двух магнитных подсистем (железа и РЗЭ). В их структурах прямой обмен Fe–Fe доминирует и намного превышает косвенный обмен между РЗЭ ионами R–O–B–O–R. Об этом свидетельствует близость температур Нееля  $T_N$  у ферроборатов с различным типом



▲ Рис. 7.33. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и теплового расширения (б) для ферроборатов Eu, Gd, Tb ( $RFe_3(BO_3)_4$ ) (по Кадомцева и др., 2010)



▲ Рис. 7.34. Фрагмент структуры  $RFe_3(BO_3)_4$  с колонками из связанных по ребрам  $FeO_6$  октаэдров (а). Синие шары – атомы РЗЭ, зеленые – атомы В. Структурный тип хангита (б):  $Ca$  – в тригональных призмах (светло-зеленые полиэдры),  $Mg$  – в октаэдрах (темно-зеленый цвет); атомы углерода – синие шары (по Hazen et al., 2013). Спиральные колонки из  $Fe$ -октаэдров в проекции (001) (в). Тригональные призмы редкоземельных катионов (фиолетовый цвет) между колонками из  $FeO_6$  октаэдров (коричневый цвет) (r)

редкой земли. При комнатной температуре структуры ферроборатов характеризуются пр.гр. R32. Легкие элементы редкоземельного ряда (La–Sm) сохраняют эту симметрию при низких температурах. Кристаллы с тяжелыми редкоземельными элементами (Eu–Yb), а также Y при охлаждении трансформируются с заменой пр.гр. R32 на P3<sub>1</sub>21. Например, у TbFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> эта структурная перестройка происходит при температуре 192.5 К. Стоит отметить, что в структурах с пр.гр. R32 существует один тип RO<sub>6</sub> призм, один тип FeO<sub>6</sub>-октаэдров и два типа треугольников BO<sub>3</sub>. В рамках пр.гр. P3<sub>1</sub>21 в этих структурах возникают два типа FeO<sub>6</sub>-октаэдров и три типа BO<sub>3</sub> треугольников.

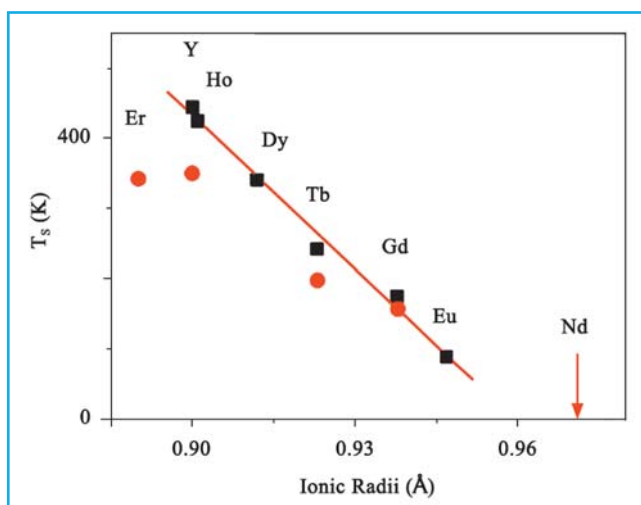
По сравнению с температурами  $T_s$ , определяющими эти структурные перестройки, в процессе охлаждения кристаллов при их более низких значениях (в интервале  $T_N$  30–40 К) фиксируется смена парамагнитных свойств на антиферромагнитные (табл. 7.2). При этом с уменьшением радиуса PЗЭ растет температура фазового перехода (рис. 7.35), вблизи которой наблюдается заметное изменение поляризации (рис. 7.36).

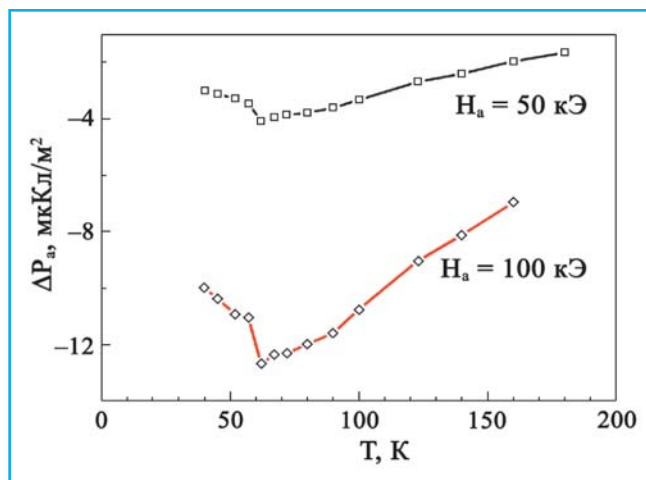
Таблица 7.2

**Температуры структурного перехода R32→P3<sub>1</sub>21 ( $T_s$ ) и трансформации парамагнитных свойств в антиферромагнитные у редкоземельных ферроборатов RFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (R – редкоземельный катион) (по Кадомцева и др., 2010)**

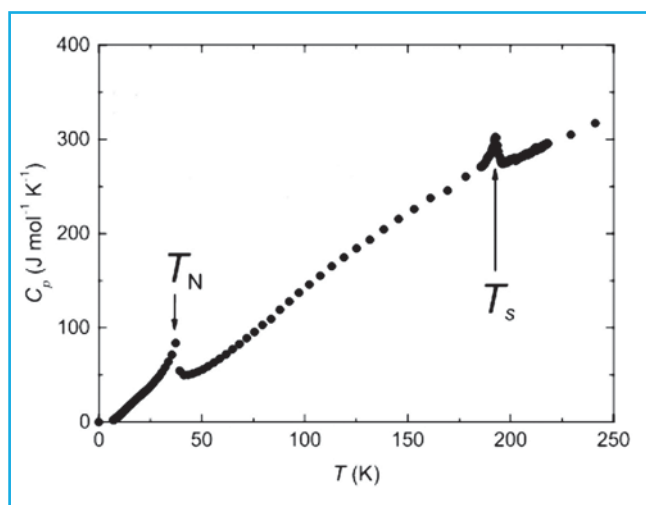
R	$R_{\text{ion}}$ , Å	$T_s$ , К	$T_N$ , К	R	$R_{\text{ion}}$ , Å	$T_s$ , К	$T_N$ , К
Pr	0,99	–	32	Tb	0,92	241	41
Nd	0,98	–	31	Dy	0,91	340	39
Sm		–	31	Ho	0,89	427	39
Eu	0,95	88	34	Er		450?	39
Gd	0,94	174	37	Y	0,89	445	38

► **Рис. 7.35.** Понижение температуры фазового перехода у редкоземельных ферроборатов RFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> при увеличении ионного радиуса редкоземельного катиона R





▲ **Рис. 7.36.** Температурная зависимость электрической поляризации (поверхностной плотности заряда  $\Delta P$ ) вдоль оси  $a$  для  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при структурном переходе в магнитном поле с разной напряженностью  $H$  (по Кадомцева и др., 2010)

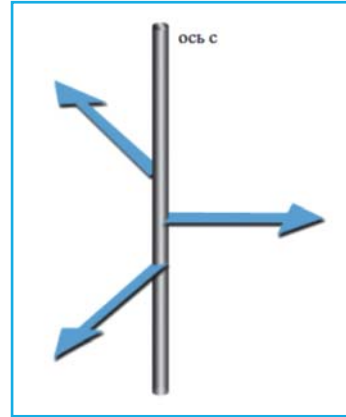


▲ **Рис. 7.37.** Изменение теплоемкости у  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при температурах, соответствующих структурной перестройке и трансформации парамагнитных свойств в антиферромагнитные (по Кадомцева и др., 2010)

Как отмечено выше, для мультиферроиков характерна корреляция между магнитоэлектрическими и упругими свойствами, с которыми связаны величины теплоемкости и теплового расширения. Эти корреляции достаточно отчетливо проявляются у соединений семейства РЗЭ-ферроборатов  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , что позволяет отнести его к классу мультиферроиков (рис. 7.37).

Однако изменение электрических свойств при понижении температуры в данном случае интерпретируется следующим образом. Выше температуры структурной перестройки  $T_S$  эти кристаллы обладают параэлектрическими, а ниже температуры  $T_N$  – антисегнетоэлектрическими свойствами. В интервале между температурами  $T_S$  и  $T_N$  они приобретают антисегнетоэлектрическую структуру геликоидального (спирального) типа (рис. 7.38), с винтовым поворотом вектора электрической поляризации вокруг главной оси структуры.

В настоящее время магнитоэлектрический эффект применяют в основном в датчиках переменных или постоянных магнитных полей, которые используют в системах навигации, электродвигателях и системах зажигания автомобиля. Кроме того, вещества с МЭ-эффектом используют для создания новых видов магнитной памяти, например в быстрых и энергоэффективных запоминающих устройствах без возможности перезаписи.



▲ Рис. 7.38. Антисегнетоэлектрическая структура геликоидального типа у кристаллов редкоземельных ферроборатов  $RFe_3(BO_3)_4$  ( $R$  – редкоземельный катион) (по Кадомцева и др., 2010)

**Х**орошо известны различия материалов по своей способности проводить электрический ток. Напряжение в 1 В создает в кубике металла объемом  $1 \text{ см}^3$  токи, измеряемые сотнями тысяч ампер. В изоляторах в тех же условиях сила тока оказывается меньше одной миллиардной доли ампера. Полупроводники заполняют пространство между этими двумя группами материалов. Полупроводники представляют собой многочисленный и весьма важный класс материалов, в который входят более сотни различных веществ.

Эти материалы находят самое широкое применение в современной технике. Их использование в радио, солнечных батареях, лазерах и многих других устройствах стимулировало интенсивный поиск, направленный на детальное изучение их свойств. При этом было найдено, что большинство из них непосредственно зависит от их структуры, от природы и положений присутствующих в кристалле дефектов, от



▲ **Рис. 8.1.** Монокристаллический кремний, выращенный по методу Чохральского, – полупроводник, наиболее широко используемый в промышленности

примесей в их составе и ряда других причин, вызывающих нарушение периодичности их строения. Примеси влияют на характер проводимости, которая может быть связана с преимущественным движением электронов или дырок. Они нарушают дальний порядок в пределах  $100 \text{ \AA}$  и вызывают рассеяние электронов. Поэтому в последние десятилетия были значительно усовершенствованы методы получения чистых по составу полупроводниковых кристаллов (рис. 8.1). К полупроводникам относятся многие химические элементы (германий, кремний, селен, теллур, мышьяк и др.), огромное количество сплавов и химических соединений (арсенид галлия, оксид цинка и др.).

Основу современной электроники составляют неорганические кристаллические полупроводники, среди которых можно выделить так называемые элементарные полупроводники, в число которых входят 12 химических элементов. Значения одного из основных параметров этих материалов – ширины запрещенной зоны  $\Delta E$  – приведены в табл. 8.1 (Капустин, Сигов, 2014).



Таблица 8.1

**Ширина запрещенной зоны одноэлементных полупроводников**

Элемент	$\Delta E$ , эВ	Элемент	$\Delta E$ , эВ	Элемент	$\Delta E$ , эВ
Бор	1.1	Олово (серое)	0.08	Сера	2.5
Алмаз	5.6	Фосфор	1.5	Селен	1.8
Кремний	1.12	Мышьяк	1.2	Телур	0.36
Германий	0.67	Сурьма	0.12	Иод	1.25

Среди известных одноэлементных полупроводников ведущее место по применению в технике нашли германий и кремний. В последние годы начата разработка полупроводниковых процессоров на основе алмаза, препятствуя их нагреванию, так как данный материал при большой ширине запрещенной зоны обладает уникальным свойством – высокой теплопроводностью, близкой к теплопроводности меди (табл. 8.2). Теплопроводность – важный параметр, определяющий предельную электрическую мощность, ниже которой полупроводниковое устройство может работать. На контакте полупроводников с разным типом проводимости, присутствующем во многих полупроводниковых приборах, происходит выделение тепла, без отвода которого может произойти так называемый тепловой пробой полупроводника.

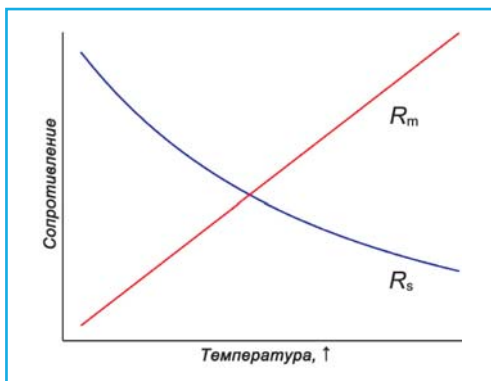
Таблица 8.2

**Теплопроводность полупроводников при температуре 300 К  
(по Nolas, Goldsmid, 2004)**

Полупроводник	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Полупроводник	Теплопроводность, Вт/(м·К)
Алмаз	200	AlSb	60
Кремний	124	GaAs	37
Германий	64	InAs	29
ZnS	14	InSb	16
CdTe	5.5	SnTe	9.1
BN	20	PbS	2.3

## Проводимость полупроводников

Основное свойство полупроводника – увеличение электрической проводимости с повышением температуры. С ростом температуры электрическое сопротивление (величина, обратная электрической проводимости) у металлов возрастает, а у полупроводников – падает (тепловые колебания атомов сокращают длину свободного



▲ **Рис. 8.2.** Разный характер температурной зависимости сопротивления у металлов ( $R_m$ ) и полупроводников ( $R_s$ )

пробега электронов) (рис. 8.2). Вблизи температуры 0 К полупроводники имеют свойства диэлектриков: прекращается тепловое движение электронов.

Проводимость полупроводников в значительной степени определяется их энергетической диаграммой, внутри которой, как и у диэлектриков, валентная зона отделяется от зоны проводимости запрещенной зоной  $\Delta E$ . В соответствии с ее значениями алмаз с  $\Delta E \sim 5.5$  эВ относят к *широкозонным полупроводникам*, а арсенид Ga – к *узкозонным* ( $\Delta E \sim 1.4$  эВ). Как отмечено выше, по характеру проводимости полупроводники подразделяются на два

типа – электронные и дырочные. У электронных (*n*-тип) проводимость определяется движением электронов, энергия которых соответствует зоне проводимости. У дырочных (*p*-тип) скорость движения электронов и соответственно дырок в валентной зоне выше по сравнению с электронами зоны проводимости.

Полупроводники обладают интересной зависимостью ширины запрещенной зоны от периода элемента в Периодической таблице: с увеличением периода у элементов одной группы ширина запрещенной зоны уменьшается, а проводимость  $\sigma$  – растет. Ниже приведены соответствующие данные для IVA подгруппы Периодической таблицы Д.И. Менделеева (табл. 8.3).

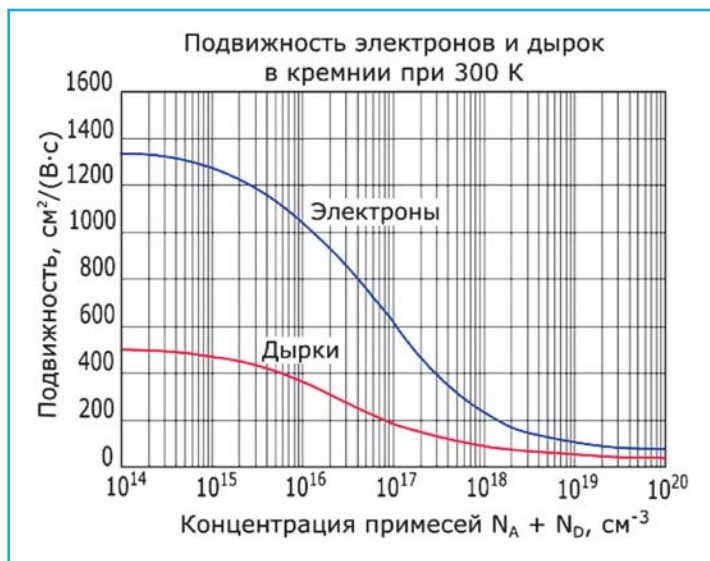
Таблица 8.3

**Значения ширины запрещенной зоны и структурные характеристики у элементов IV группы Периодической таблицы**

Кристалл	C-алмаз	Si	Ge	$\alpha$ -Sn
Период	II	III	IV	V
$\Delta E$ , эВ	$\sim 5.5$	1.09	0.72	0.08
Параметр, Å	3.56	5.42	5.62	6.46
Межатомное расстояние, Å	1.54	2.34	2.44	2.80

Помимо алмаза большая группа полупроводников кристаллизуется в широком наборе структурных типов. Среди них – с.т. сфалерита – InP, InAs, GaAs; с.т. вюртцита – CdS; с.т. флюорита –  $Mg_2Si$ ; с.т. NaCl – SnTe, PbS, PbSe; с.т. халькопирита –  $CuInSe_2$  и др. Присутствующие в этих структурах атомы в результате межатомных взаимодействий обладают заполненными электронными оболочками, а содержащие их кристаллы приобретают полупроводниковые свойства.

Тип проводимости полупроводника может быть связан с характером изоморфизма и структурным положением примесей. Кристаллы кремния с атомами P и As,



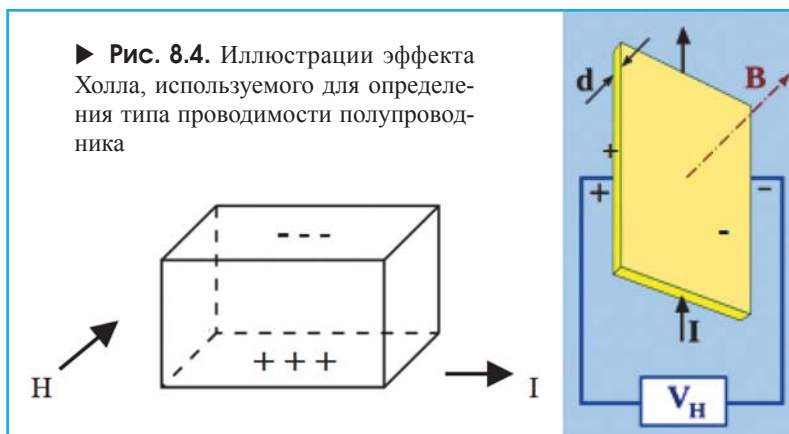
▲ **Рис. 8.3.** Подвижность электронов и дырок в зависимости от их концентрации в кристалле кремния при 300 К

имеющими на один валентный электрон больше, в качестве примеси **замещения** придадут полупроводнику электронную проводимость, а с атомами В, имеющими на один валентный электрон меньше и занимающими ту же позицию, — дырочную. Те же атомы в роли примесей **внедрения**, наоборот, придадут кристаллу кремния дырочную (Р и As как более электроотрицательные элементы) или электронную (В как более электроположительный элемент) проводимость.

Концентрация примесей также существенно влияет на проводимость полупроводника (рис. 8.3). Как показано на рисунке, более высокая подвижность электронов (верхняя кривая) и менее значимая подвижность дырок (нижняя кривая) в кристалле кремния уменьшаются с увеличением концентрации атомов примеси.

## Эффект Холла или как определяют тип проводимости полупроводника

В 1879 г. американский физик Эдвин Г. Холл, поместив тонкую золотую фольгу в магнитное поле, обнаружил, что при протекании электрического тока в фольге возникает дополнительное электрическое поле. Его напряженность ориентирована перпендикулярно вектору магнитной индукции и вектору электрического тока. Это явление, описанное за 18 лет до открытия электрона в статье «On a New Action of the Magnet on Electric Currents», впоследствии было названо именем Холла.

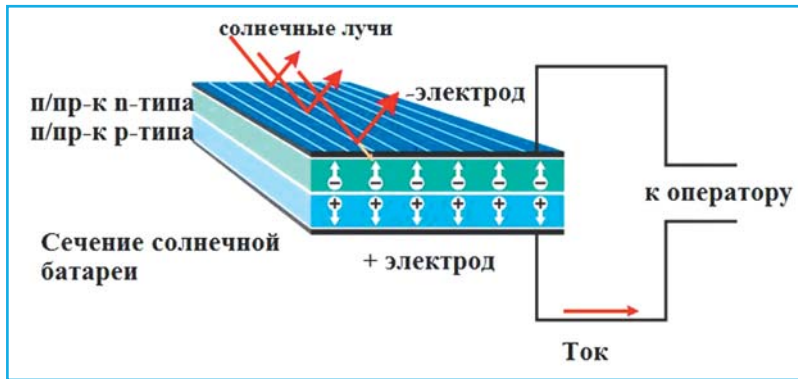


Величина эффекта Холла непосредственно связана с подвижностью и концентрацией носителей заряда, а знак (направление) ЭДС Холла зависит от знака переносимого заряда. Иллюстрацией эффекта Холла может служить рис. 8.4, на котором изображен кристалл полупроводника, помещенный в магнитное поле с вектором напряженности  $H$ , ориентированным противоположно оси  $y$ . Этот кристалл включен в цепь электрического тока  $I$ , направленного вдоль оси  $x$ . Направление смещения заряженных частиц в кристалле, соответствующее правилу левой руки, указывает на концентрацию электронов на верхней грани, т.е. на проводимость  $n$ -типа, и, наоборот, если рассматривается полупроводник  $p$ -типа. Примерами полупроводниковых минералов с разным типом проводимости могут служить куприт  $\text{Cu}_2\text{O}$  (дырочная проводимость), рутил  $\text{TiO}_2$  (электронная проводимость) и др.

## Полупроводниковые материалы в солнечных батареях

Среди различных сфер применения полупроводниковых материалов в последнее время постоянный интерес вызывает их использование в солнечных батареях. Современные солнечные батареи состоят из цепи фотоэлементов – полупроводниковых устройств, преобразующих солнечную энергию в электрический ток. Этот процесс называется фотоэлектрическим эффектом. Принцип работы солнечной батареи поясняет рис. 8.5.

На рисунке свет, направленный сверху, попадает на полупроводник  $n$ -типа и «выбивает» электроны из атомов образованного им слоя. В результате верхняя пластина заряжается отрицательно, а нижняя – положительно. Между ними должен быть граничный слой, который препятствует прямому движению электронов между обоими слоями, тем самым предотвращая мгновенную разрядку. После под-

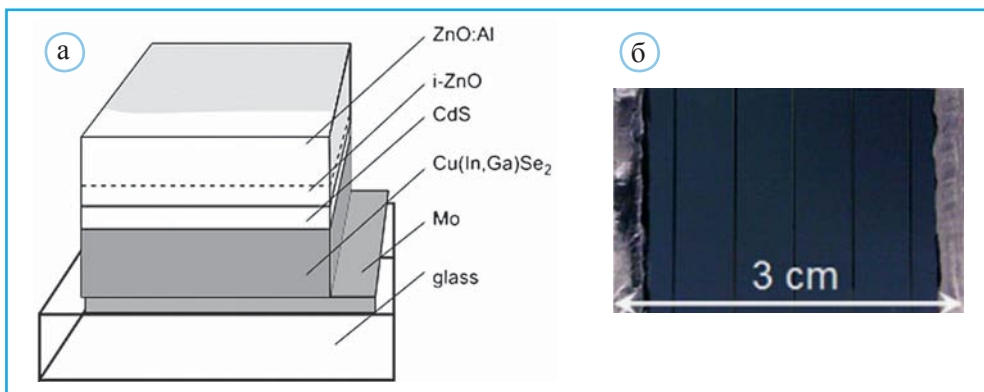


▲ Рис. 8.5. Солнечная батарея, преобразующая солнечный свет в электрический ток

ключения нагрузки электроны потекут по контуру к положительно заряженному полупроводнику  $p$ -типа.

## Тонкослойные ячейки, применяемые в солнечных батареях

Примером применения изложенных выше общих принципов работы солнечных батарей может служить тонкослойная ячейка  $ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se_2$  (Rau, Schock, 2013), представленная в разрезе на рис. 8.6. В ее нижней части расположена стеклян-



▲ Рис. 8.6. Схема тонкослойной ячейки  $ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se_2$ , применяемой в солнечной батарее (а) (по Rau, Schock, 2013). Фото мини-блока тонкослойной солнечной батареи из четырех ячеек (б), изготовленных на Na,Ca-стеклянной подложке толщиной 1.1 мм (по Furge et al., 2013)

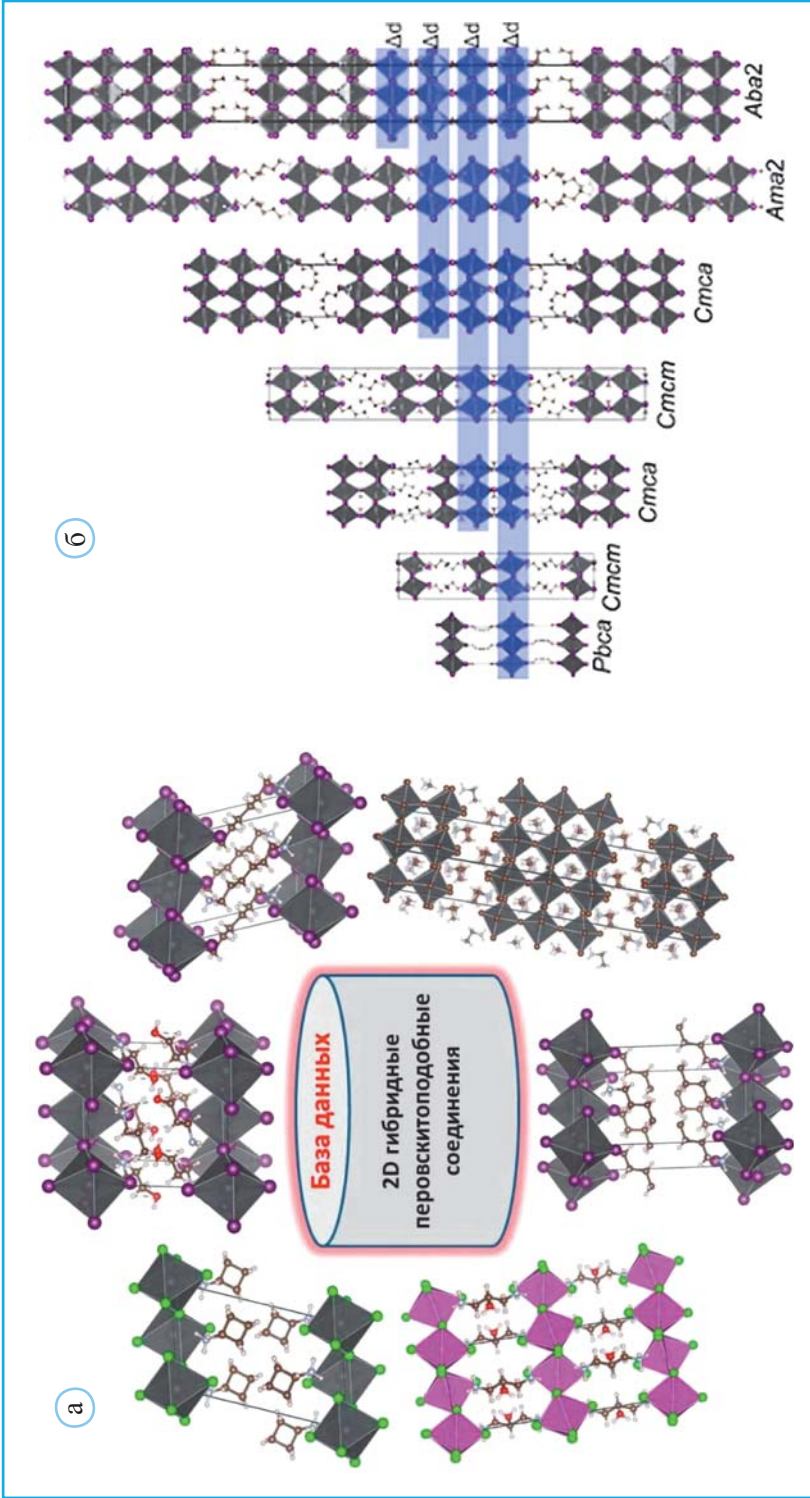
ная подложка (рис. 8.6, а), содержащая примеси Na и Ca. Подложка (SLG – sodium, lime-substrate) имеет небольшую толщину (1–2 мм) и выдерживает температуру ~570 °С, при которой на нее происходит наращивание последующих слоев. Выше подложки обычно расположен одномиллиметровый слой Mo, который служит нижним (задним) электродом в солнечной батарее. Поверх него расположен фотогальванический поглотительный слой полупроводника *p*-типа Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> со структурным типом халькопирита. Его толщина составляет 1–2 мм. Первые варианты этих ячеек содержали химически близкое CuInSe<sub>2</sub>, но потом его фотоэлектрические характеристики удалось улучшить введением в его структуру Ga, тем самым увеличив ширину запрещенной зоны с 1.04 эВ до 1.1–1.2 эВ. Далее следует химически осаждаемый гетеропереходный нанослой (толщиной 50 нм) CdS – аналога гринокита со структурным типом вюртцита. Это соединение – полупроводник *n*-типа ( $E_g = 2.42$  эВ), и его буферная роль связана с необходимостью исключить непосредственную передачу фотоэлектронов из расположенного выше беспримесного аналога цинкита (*i*-ZnO, буква *i* – первая в слове intrinsic – характерный, чистый), также со структурой типа вюртцита. Слой *i*-ZnO – электронного полупроводника обычно имеет толщину 50–70 нм (Ozgur et al., 2005). Последний «этаж» в такой многослойной ячейке образован высокопримесным ZnO:Al с шириной запрещенной зоны 3.3 эВ. Благодаря этому он прозрачен для большей части лучей солнечного спектра и соответственно играет роль пропускающего окна в такого рода ячейках. Кроме того, располагаясь снаружи, он предохраняет ее от окисления и также, как и Mo-слой, служит одним из электродов.

## Слоистые гибридные структуры

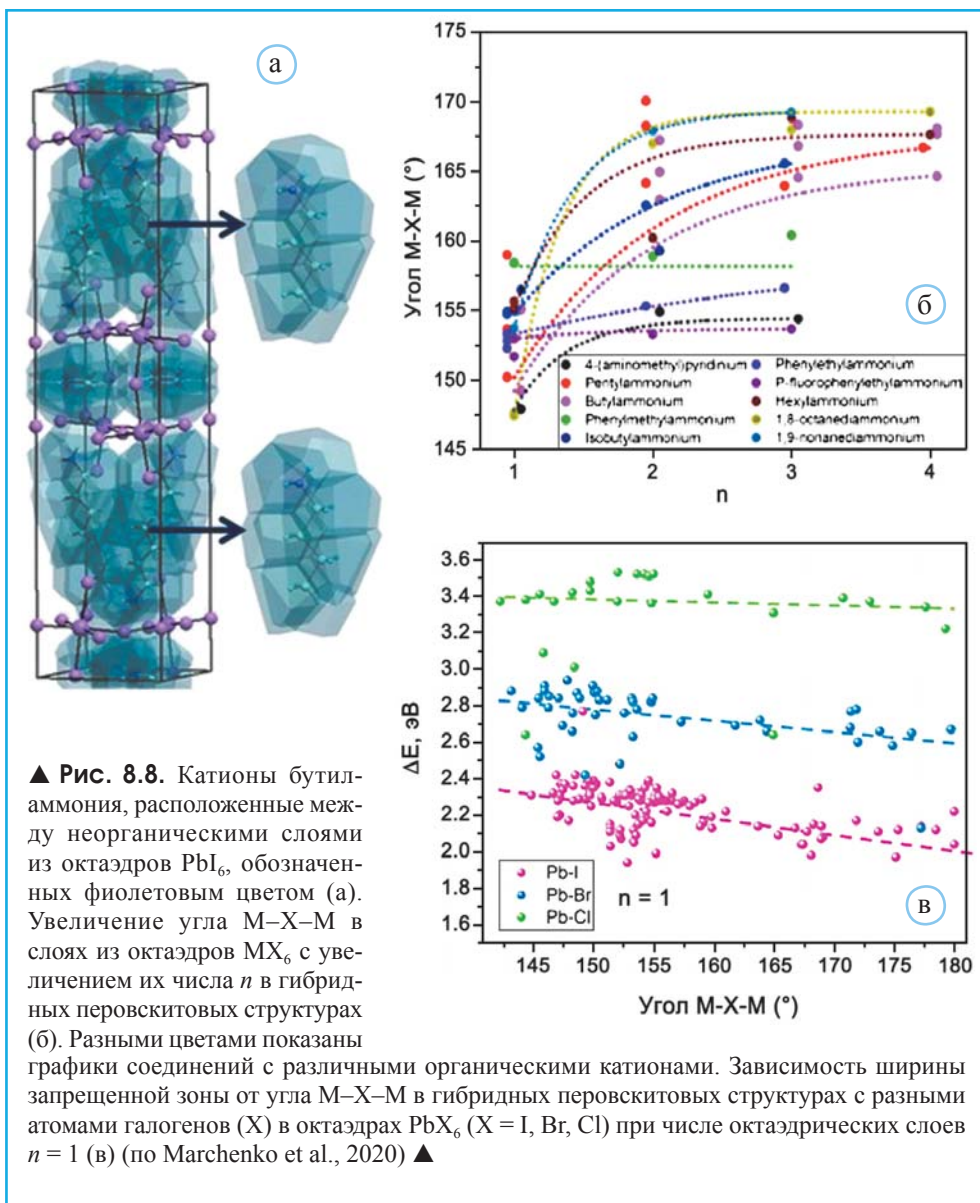
Современные разработки в этой области связаны с поиском новых материалов для солнечных батарей. В этом отношении весьма перспективны слоистые гибридные перовскитовые структуры (НТМ – hole transparent material) с применением органических полупроводников. Солнечные батареи этого типа с КПД > 25% превышают рекордные значения наиболее распространенных сегодня солнечных батарей на основе поликристаллического кремния. Их общая формула может быть представлена в следующем виде:  $(A^+)_{2/q}A_{n-1}^+B_{2+n}X_{3n+1}$ , где  $[A^+]^{q+}$  – крупный 1- или 2-валентный органический катион; катион  $A^+ = Cs^+$ ,  $CH_3NH_3^+$ ,  $[HC(NH_2)_2]^+$ ;  $B^{2+} = Pb^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ;  $X^- = Cl^-, Br^-, I^-$ . В формализованном виде их структуры представлены на рис. 8.7.

В солнечной батарее этого типа луч света сначала попадает на слой анатаза TiO<sub>2</sub>, который играет роль полупроводника *n*-типа. Эти фотоэлектроны дальше направляются на гибридный слоистый материал, в котором буферный перовскитовый PbJ<sub>6</sub> октаэдрический слой с расположенными внутри катионами A<sup>+</sup> служит разделителем зарядов, а  $[A^+]^{q+}$  органический слой НТМ (hole transparent material) представляет собой полупроводник *p*-типа (Marchenko et al., 2020). Возникающую разность потенциалов снимают электроды, подключаемые к анатазу и НТМ. Если





▲ **Рис. 8.7.** Принцип строения гибридных перовскитовых структур с переменным числом октаэдрических слоев и органических катионов, находящихся между неорганическими слоями из октаэдров (а). Серия двумерных гибридных перовскитовых структур с ионидом свинца  $PbI_6$  и межслоевым органическим катионом бутиламмония (б) (по Marchenko et al., 2020)



убрать перовскитовый слой, то КПД батареи снизится во много раз. В этом слое перекрываются орбитали Pb и J, поэтому параметры связи Pb-J в перовскитоподобном слое (расстояния и углы) влияют на ширину запрещенной зоны всего материала (рис. 8.8).

На основе гибридных перовскитовых структур созданы солнечные батареи, светодиоды, лазеры, фотосенсоры, детекторы рентгеновского излучения и другие оптоэлектронные устройства.

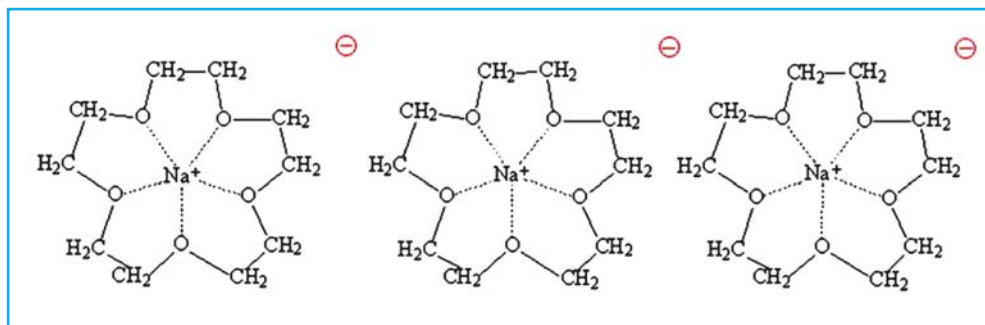
## Полупроводники и электриды

Электриды – ионные соединения, в которых роль анионов (обычно Cl, F, OH) обычно играют электроны. Эти материалы обладают редкой для ионных соединений электронной проводимостью. Электроны в таких соединениях находятся очень близко друг к другу и слабо связаны, благодаря чему образуют подобие электронного газа. Это придает электродам характерные свойства – высокую электрическую подвижность и быстрый транспорт зарядов, делающие их весьма привлекательными для микроэлектроники.

Между некоторыми электрофизическими свойствами электридов и полупроводников *n*-типа нет различия (например, эмиссия электронов или электропроводность), но механизмы этих явлений для них различны. Отличие электридов заключается в том, что у них в катионной решетке имеются квазисвободные электроны, которые под действием электрического поля или при соответствующем оптическом возбуждении выходят из образца и в этом смысле электриды ближе к металлам. С каждым годом электриды находят все более широкое применение как катализаторы химических реакций, как низкотемпературные источники электронов, как прозрачные проводящие электроды и в некоторых областях современной техники.

До последнего времени большинство полученных электридов представляли собой органические материалы, которые оказывались неустойчивыми даже при комнатной температуре, разрушаясь при контакте с воздухом или влагой. Одним из примеров такого рода соединений может служить продукт растворения металлического Na в жидком аммиаке и его последующего взаимодействия с краун-эфиром. В этом процессе на первом этапе происходит окружение катионов  $\text{Na}^+$  и электронов молекулами  $\text{NH}_3$ :  $\text{Na}^0 + \text{NH}_3$  (жидк.) =  $\text{Na}^+(\text{NH}_3)_n + e^-(\text{NH}_3)_m$ . Далее для получения электрида в полученный раствор натрия в жидком аммиаке добавляют краун-эфир (название связано с конфигурацией его молекул, напоминающей корону).

Вслед за этим аммиак испаряют, но электрон не может вернуться к натрию, поскольку катион  $\text{Na}^+$  плотно экранирован краун-эфиром (рис. 8.9). В результате об-



▲ Рис. 8.9. Катионы  $\text{Na}^+$ , экранированные молекулами краун-эфира, и отделившиеся электроны

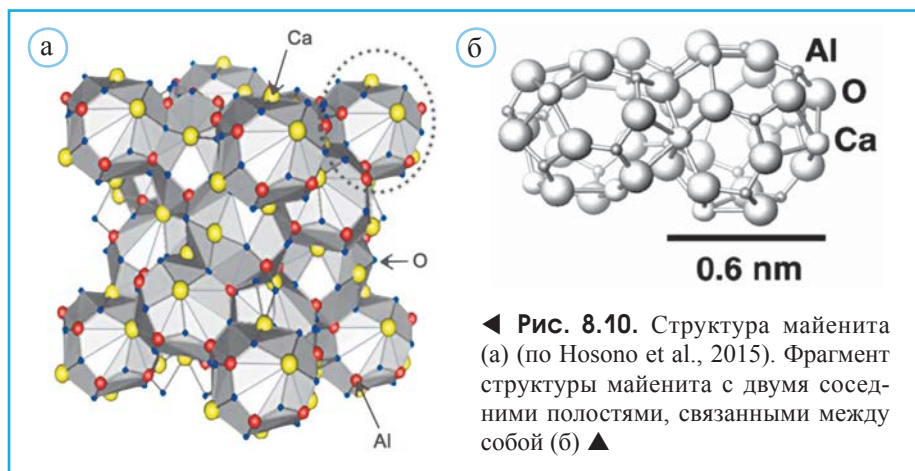
разуется вещество, у которого в кристаллической решетке находятся ионы натрия, укрытые краун-эфиром, а в межзатомном пространстве располагаются свободные, не сольватированные электроны (краун-эфир сольватирует (окружает) только катионы натрия). Понятно, что отмеченная неустойчивость органических электридов существенно препятствует их практическому применению. С этим обстоятельством связан интерес к изучению и синтезу неорганических электридов (Дай, 1987).

## Неорганические электриды

Первыми химически и термически стабильными электридами стали представители группы майенита  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}[\text{X}^{2-}]$  ( $\text{X}=\text{O}, \text{Cl}, \text{OH}, \square$ ). В качестве минерального вида майенит, обнаруженный вблизи города Мауен в Германии, был утвержден в 1964 г. К 1970 г. была определена его структура. В ее основе – микропористый цеолитоподобный каркас из связанных между собой  $\text{AlO}_4$ -тетраэдров, укрепляемый Ca-катионами. В полостях полиэдрического каркаса, имеющего черты сходства с гранатами и цеолитами, размещаются анионы (рис. 8.10).

В связи со структурой майенита следует упомянуть работы начала XX в. по изучению системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Полученная в этой системе изотропная фаза  $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$  оказалась промежуточной между обоими оксидами ( $\text{CaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и весьма близкой по составу к гидрогранату катоиту  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$ . Хотя химическая формула и стехиометрия  $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$  отличались от катоита,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$ , рентгенограммы обоих соединений имели определенное сходство, указывая на их структурное подобие.

Предпринятая повторная попытка синтеза  $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$  с целью выявления его структурных отличий не удалась, поскольку конечные продукты всегда содержали смесь оптически изотропных и анизотропных фаз. Кроме того, измеренная плотность, состав  $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$  и размеры ячейки приводили к нецелому значению  $Z = 4.735$ .



Если же допустить, что  $Z = 5.0$ , то возникало несоответствие нечетного числа атомов Са в ячейке с кубической пространственной группой (Gfeller, 2015).

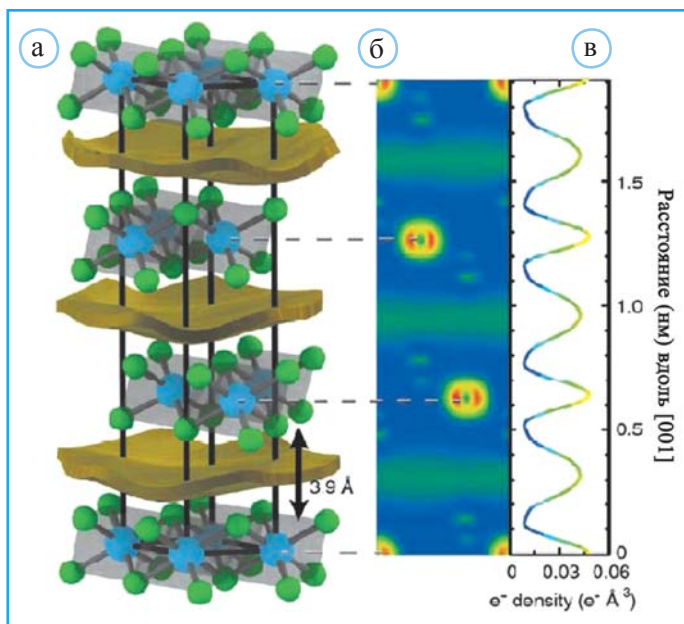
Тогда было решено провести синтез с отношением СаО:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 12:7 (у катоита оно равно 12:8, а у ранее полученной фазы 10:6), и в итоге опять получили кубическую фазу. Ее ячейка содержала 24 атома Са, 28 – Al и 66 – O. В ходе структурного определения удалось локализовать 64, но не 66 атомов O. Поскольку не было найдено сверхструктурных отражений, было решено, что 2 атома O (на всю ячейку) распределены статистически внутри структуры. На самом деле, как теперь известно, их места занимают 2e. Эта структура и стала моделью для майенита Са<sub>12</sub>[Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>]O – Са<sub>12</sub>[Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>](2e).

Краткую запись формулы майенита и его синтетического аналога принято представлять в форме C12A7, где C – СаО, а A – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Согласно (Kim et al., 2006), положительно заряженный каркас [Са<sub>24</sub>Al<sub>28</sub>O<sub>64</sub>]<sup>4+</sup> жаропрочного синтетического аналога майенита содержит 12 нанометровых полостей с внутренним диаметром ~0.4 нм. Поэтому эффективный заряд каждой полости будет +1/3 (заряд +4/12 полостей), а на ее контакте с соседней полостью окажется шестерное кольцо из атомов Са–O–Al–O–Al–O. Компенсация положительного заряда рассматриваемого каркаса осуществляется благодаря двум анионам O<sup>2-</sup>, не связанным с каркасом и статистически распределенным внутри 12 полостей. Эти внекаркасные анионы могут быть заменены различными одновалентными – F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, O<sup>-</sup> и H<sup>-</sup>. Кроме того, в их позициях могут оказаться электроны в результате термического отжига монокристаллов C12A7 в парах металлического кальция. В результате интенсивной обработки в восстановительных условиях можно удалить некоторые внекаркасные анионы, сохранив частично локализованные в структурных полостях электроны, что придаст C12A7 электропроводящие свойства. Концентрация электронов будет зависеть от времени отжига. В итоге кристаллы [Са<sub>24</sub>Al<sub>28</sub>O<sub>64</sub>]<sup>4+</sup>(4e<sup>-</sup>) могут рассматриваться как электриды, у которых электроны, играющие роль анионов, хотя и не полностью, но частично расположены в структурных полостях. Это придает C12A7:e<sup>-</sup> свойства холодных катодных материалов, о применении которых пойдет речь в следующем разделе.

## Двумерные электриды

Завершая этот раздел, стоит отметить, что в последнее время ряд поисковых работ направлены на исследование двумерных электридов – ионных материалов, в которых электроны сосредоточены в слоях. При этом они находятся очень близко друг к другу и слабо связаны, благодаря чему образуют подобие электронного газа. Это создает в таких материалах внутреннюю высокую электрическую мобильность и быстрый транспорт зарядов, делающие их весьма привлекательными для различных приложений электроники. Например, в кристаллической структуре слоистого электрида Са<sub>2</sub>N облако из электронов размазано в плоскости толщиной 2 Å между атомными слоями из атомов Са и N (рис. 8.11).





▲ **Рис. 8.11.** Элементарная ячейка 2D электрида  $\text{Ca}_2\text{N}$  со слоями  $[\text{Ca}_2\text{N}]^+$  ( $\text{Ca}^{2+}$  – зеленый цвет,  $\text{N}^{3-}$  – голубой), которые чередуются со слоями из делокализованных электронов (желтый цвет) (а). Проекция теоретически рассчитанной электронной плотности (б) и интегральная функция электронной плотности вдоль  $[001]$  (в) (по Druffel et al., 2016)

Тесты показали, что 2D-электрид имеет высокую электропроводность, сравнимую с алюминием, высокую прозрачность (10-нанометровая пленка пропускает 97% света) и самую большую площадь поверхности среди всех электридов, известных на сегодняшний день. Потенциальные приложения включают прозрачные проводники, электроды батарей, эмиттеры электронов и катализаторы химического синтеза.

## Применение электридов в оптоэлектронике

Неорганические электриды рассматриваются как перспективные добавки при создании прозрачных проводящих оксидов – материалов, прозрачных для света, проводящих электрический ток (международное название Transparent Conductive Oxides (TCO)).

Прозрачные проводящие пленки (TCF – transparent conducting films) представляют собой тонкие пленки из оптически прозрачного и электропроводящего материала. Первоначально, на протяжении нескольких десятилетий в качестве перспективного для оптоэлектроники прозрачного полупроводникового материала  $n$ -типа использовался оксид  $\text{In}_2\text{O}_3$  (Bierwagen, 2015). Затем оказалось, что смешанные кристаллы



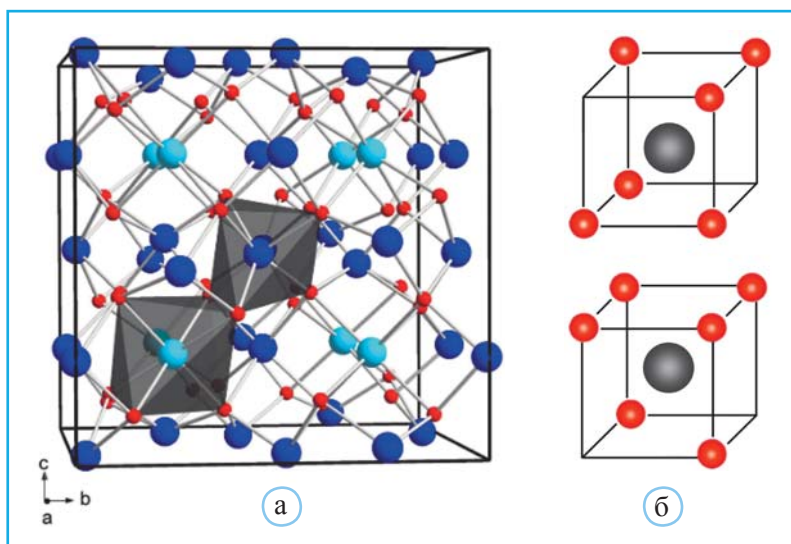
оксида индия и олова (ITO) с более высокими значениями ширины запрещенной зоны в пределах 3.5–4.3 эВ обладают лучшей проводимостью.

Около 60 лет назад было показано (Groth, 1966), что добавление Sn или Ti в  $\text{In}_2\text{O}_3$  повышает концентрацию электронов до  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ , что резко увеличивает проводимость и отражение ИК-волн этим материалом, сохраняя прозрачность для лучей видимой части спектра.

При этом более высокого содержания олова удается достигнуть при добавлении в процессе их синтеза двухвалентных катионов  $\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$  или  $\text{Cd}$ . Таким образом, соединения с общей формулой  $\text{M}_x\text{In}_{2-2x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  являются важным компонентом ряда оптоэлектронных устройств, включая солнечные батареи. Однако высокая стоимость In снижала экономическую эффективность синтеза  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Основная, устойчивая при комнатных условиях кубическая модификация этого оксида рассматривается как аналог редкого минерала биксбиита  $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ . Его структура является производной от флюорита, в гранцентрированной ячейке которого удалена 1/4 часть атомов кислорода. В результате два кристаллографически неэквивалентных атома In, соответствующие 8- и 24-кратным позициям Вайкоффа, приобретают октаэдрическую и тригонально-призматическую координацию (рис. 8.12). Вторая метастабильная ромбоэдрическая модификация  $\text{In}_2\text{O}_3$  со структурой типа корунда образуется в основном в виде нанокристаллов при давлении 6.5 ГПа и температуре 300–400 °С.

В настоящее время по-прежнему в качестве прозрачного проводящего материала используют оксид индия и олова (ITO), который в зависимости от содержания



▲ **Рис. 8.12.** Флюоритоподобная структура  $\text{In}_2\text{O}_3$  с полиэдрическим каркасом из октаэдров и тригональных призм (а). Шары светло-голубого цвета – 8-кратные позиции атомов In в слабо искаженных октаэдрах. Именно в этих положениях локализуется основная часть изоморфной примеси Sn. Синие шары – 24-кратные позиции атомов In (по Gomis et al., 2014). Октаэдрическая и тригонально-призматическая координация In в структуре  $\text{In}_2\text{O}_3$  (б)

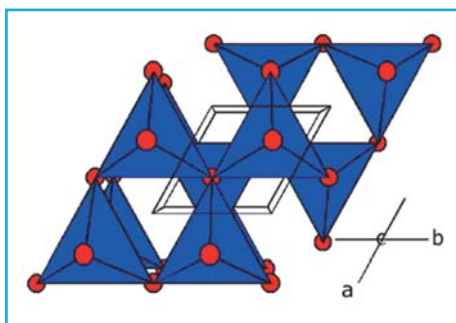
кислорода может рассматриваться как керамика или сплав. Пропорция между индием и оловом может меняться, но наиболее распространенным является состав с содержанием 74 мас.% In, 18 мас.% Sn, и 8 мас.% O, в котором отношение In:Sn = 4:1. Однако уже отмеченная выше высокая стоимость индия в сочетании с довольно высокой минимальной энергией, необходимой для отрыва электрона с поверхности ИТО, ограничивает применение тонких прозрачных катодных пленок на его основе. Допускалось, что добавки таких металлов, как Mg, Ag и Ca могли бы улучшить эти показатели, но они придают меньшую стабильность и более легкую окисляемость соответствующей кристаллической матрице.

С целью решения этой задачи исследовано влияние добавок рассмотренного выше аналога майенита  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4e^-)$  (С12А7:е<sup>-</sup>) в пленки ИТО. Добавление этого неорганического оксидного электрида было продиктовано его стабильностью на воздухе, высокой проводимостью и небольшой энергией отрыва внекаркасных электронов, поскольку ширина запрещенной зоны составляет всего 2.4 эВ (Tai et al., 2009).

В результате установлено, что пленка ИТО с тонкими пластинками С12А7:е<sup>-</sup> характеризуется улучшенными свойствами, позволяющими использовать ее в качестве прозрачного катодного материала.

Помимо ИТО в оптоэлектронике широко используются и другие двойные оксиды. Это, в первую очередь, аналог цинкита ZnO со структурным типом вюрцита (рис. 8.13), содержащий добавки ряда трехвалентных элементов – Al, Ga и In (AZO, GZO, IZO).

Среди различных сфер современного применения прозрачных проводящих оксидов заслуживает внимания использование приготовленных из пленок ИТО покрытий на незамерзающие стекла иллюминаторов в самолетах и окон магазинов и автомобилей (рис. 8.14). Их нагрев создается двумя способами. Во-первых, благодаря электрическому напряжению внутри пленок. Во-вторых, в результате определенного легирования пленка ТСО может поглощать свет более высоких, чем инфракрасные волны, частот (например, УФ), а излучать в ИК области (т.е. тепло) и таким образом греть стекло. Тем самым повышается безопасность соответствующих систем.



▲ Рис. 8.13. Структура цинкита ZnO (красные шары – атомы O)



▲ Рис. 8.14. Интерференция световых волн на тонких пленках ИТО, покрывающих незамерзающие окна кабины пилотов в самолетах Airbus

**П**ервые упоминания о высокой проводимости ионных кристаллов относятся к началу XIX в. В 1833 г. М. Фарадей отметил аномально большую электропроводность  $\text{Ag}_2\text{S}$ , сравнимую с металлами. Аналогичный эффект в оксидных материалах был обнаружен В. Нернстом, который использовал керамику на основе оксида циркония  $\text{ZrO}_2$ , легированного иттрием, в качестве материала для ламп накаливания (Иванов-Шиц, Мурин, 2000).

В начале XX в. ученые доказали, что высокая проводимость таких веществ обусловлена движением не электронов, а разнозаряженных ионов, как это наблюдается в жидких электролитах. Подобные соединения получили название твердых электролитов или суперионных проводников. При нормальных условиях перенос заряда ионами в обычных твердых телах, как кристаллических, так и аморфных, не очень значителен, и при комнатной температуре удельная проводимость не превышает  $10^{-10}$ – $10^{-12}$   $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Электропроводность же суперионных проводников составляет величину порядка  $10^{-1}$   $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (при комнатной температуре!).

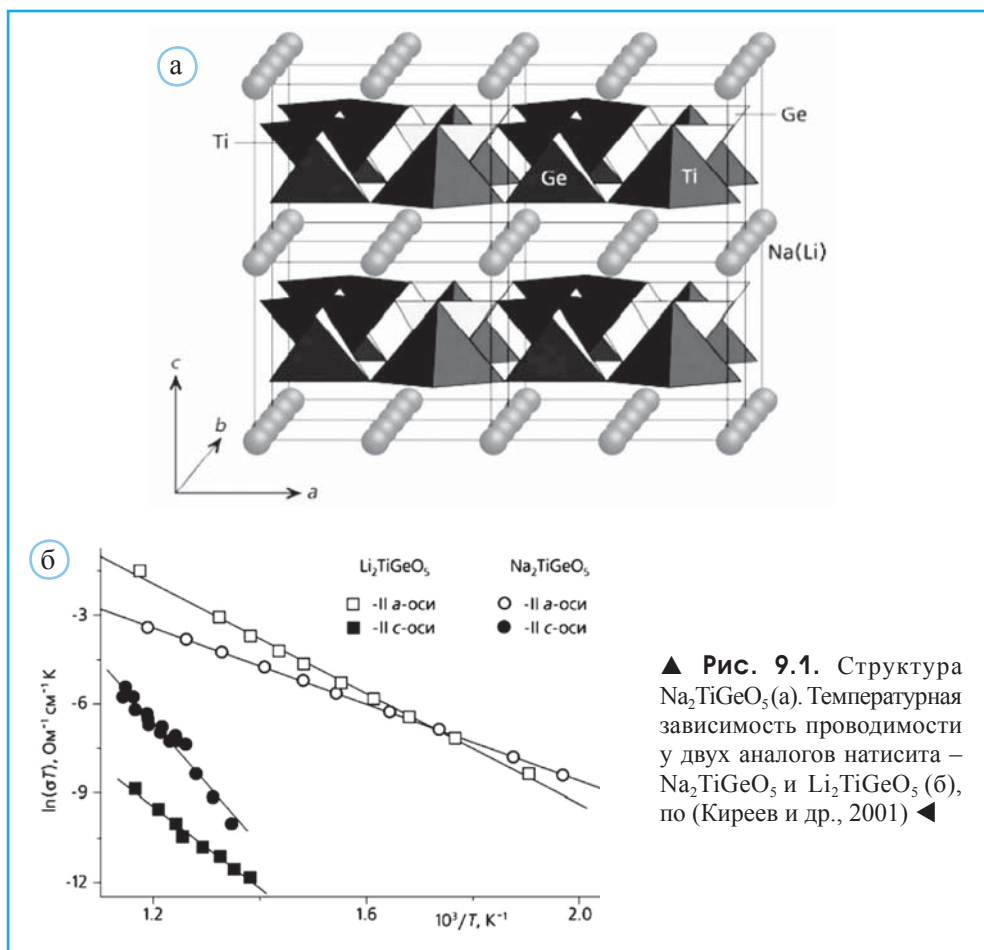
## Основные структурные предпосылки для ионной проводимости

Существование суперионной проводимости во многом зависит от структурных особенностей материала. Вот лишь основные:

1) чтобы ионы могли перемещаться, в элементарной ячейке число энергетически близких для их размещения кристаллографических позиций должно быть больше, чем число самих ионов;

2) энергия разупорядочения ионов по позициям в кристаллической решетке и энергия, затрачиваемая на их движение, должны быть малыми;

3) в кристаллической структуре «сетка каналов» для движения ионов должна быть сквозной, в противном случае быстрое движение заряженных частиц будет возможным лишь в пределах одной или нескольких элементарных ячеек. Перечисленным требованиям удовлетворяют лишь особые кристаллы, в структуре которых атомы одного или нескольких сортов частично заселяют свои позиции.



▲ Рис. 9.1. Структура  $\text{Na}_2\text{TiGeO}_5$  (а). Температурная зависимость проводимости у двух аналогов натисита –  $\text{Na}_2\text{TiGeO}_5$  и  $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$  (б), по (Киреев и др., 2001) ◀

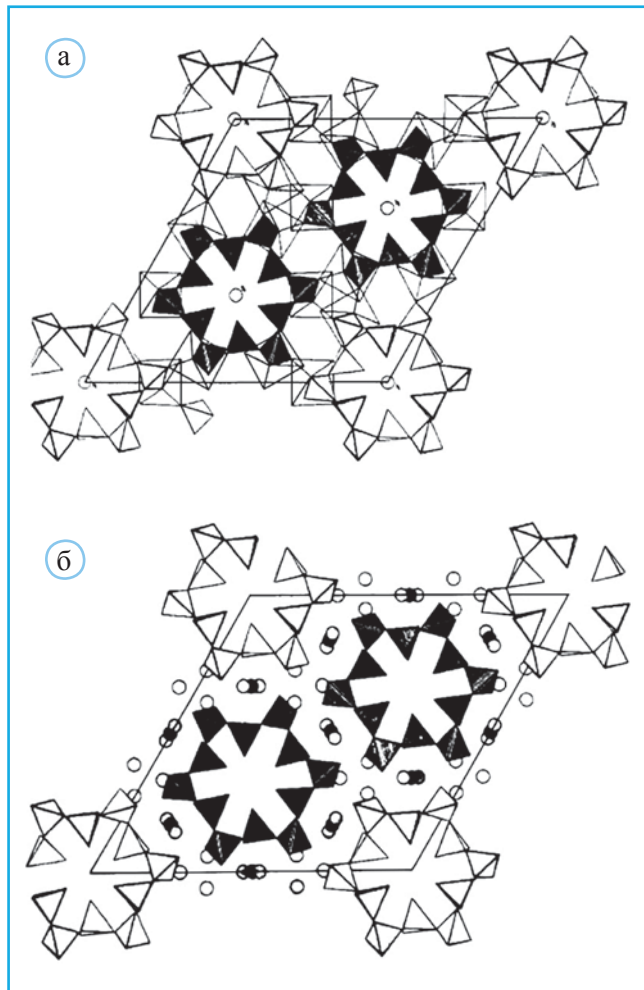
Это открывает возможность для их перемещения при изменении внешних физико-химических условий.

Материалы с высокой катионной подвижностью находят применение во многих областях науки и техники. Можно сказать, что за последние 40 лет они основательно изменили наш мир, заняв важнейшее место в разработке компактных источников тока и батарей, которые сначала использовались в миниатюрных наушниках, а теперь уже и в электрических транспортных средствах (Fedotov et al., 2020).

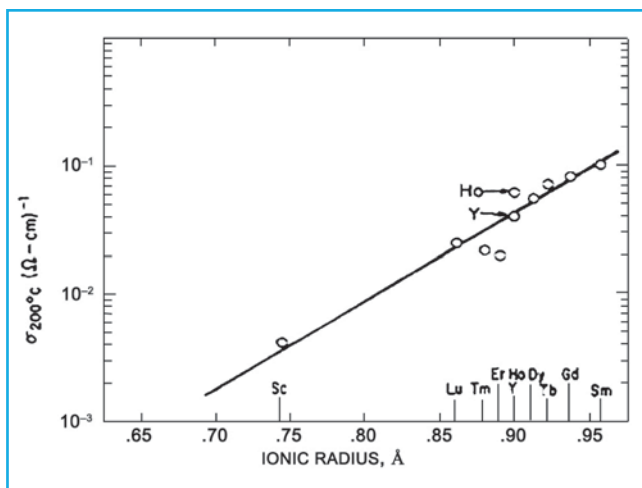
Иллюстрацией структурной обусловленности ионной проводимости могут служить синтетические аналоги натисита  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  с составами  $\text{Na}_2\text{TiGeO}_5$  и  $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$  (Maczka et al., 2006). Кристаллическая структура  $\text{Na}_2\text{TiGeO}_5$  представлена на рис. 9.1. Перпендикулярно оси  $[001]$  отчетливо видны слои из жестко связанных Ge-тетраэдров  $[\text{GeO}_4]$  и полуоктаэдров  $[\text{TiO}_5]$ . В пространстве между слоями могут свободно перемещаться подвижные ионы Na (серые шары). Как видно на рис. 9.1, б, параллельно  $a$ -оси электрическая проводимость в  $10^3$ – $10^4$  раз выше по сравнению с движением щелочных катионов вдоль  $c$ -оси.

Еще одним чрезвычайно интересным примером непосредственной связи структурных особенностей и ионной проводимости служат кристаллы  $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ . Характерной особенностью этой структуры, определенной Б.А. Максимовым с соавторами в 1969 г., являются 12-ные кольца из кремнекислородных тетраэдров (рис. 9.2). Помню, с каким восхищением говорил об открытии этого нового (Si,O)-комплекса академик Н.В. Белов.

Может быть, с этим обстоятельством было связано то, что никто в то время не обратил внимания на другую особенность этой структуры: в соответствии с симметрией ячейки в ней должно было содержаться 90 атомов Na, а с учетом заселенности найденных позиций локализовано лишь 48. Позднее, в 1978 г. группа исследователей под руководством Р.Д. Шэннона (Shannon et al., 1978) предположила, что это должно быть связано с возможным перемещением атомов Na внутри структуры, т.е. с ионной проводимостью. Положения этих мобильных атомов Na показаны на рис. 9.2, б. В итоге оказалось, что статичные атомы Na расположены



► **Рис. 9.2.** Структура  $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ . Проекция каркаса из расположенных на разных уровнях кремнекислородных колец  $\text{Si}_4\text{O}_{12}$  и октаэдров  $\text{YO}_6$  (а). Атомные позиции Na, обеспечивающего ионный транспорт, внутри смешанного каркаса (б)



◀ **Рис. 9.3.** Увеличение проводимости у кристаллов ряда  $\text{Na}_5\text{TRSi}_4\text{O}_{12}$  при увеличении радиуса редкоземельного катиона, по (Shannon et al., 1978)

внутри (Si,O)-колец, а подвижные – между образованными ими колонками внутри каналов, ширина которых определяется размером октаэдров редкоземельных катионов. Далее оказалось, что проводимость растет с увеличением радиуса  $R^{3+}$  катиона, а также при повышении температуры (рис. 9.3). При этом у кристаллов  $\text{Na}_5\text{MSi}_4\text{O}_{12}$ , где  $M = \text{Fe}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Y}$ , были получены весьма значимые ее величины, которые варьируют от  $2 \cdot 10^{-3}$  ( $\text{Om} \cdot \text{cm}$ ) $^{-1}$  у  $\text{Na}_5\text{ScSi}_4\text{O}_{12}$  ( $r\text{Sc}^{3+} = 0.885$ ) до  $3 \cdot 10^{-1}$  ( $\text{Om} \cdot \text{cm}$ ) $^{-1}$  при  $300^\circ\text{C}$  у  $\text{Na}_5\text{SmSi}_4\text{O}_{12}$  ( $r\text{Sm}^{3+} = 0.958$ ).

## Ионные проводники со структурным типом NASICON

Среди наиболее перспективных с точки зрения ионной проводимости соединений важное место занимают представители семейства NASICON с общей формулой  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ,  $0 < x < 3$ . Именно их состав определил название всего семейства NASICON: NA – от Na, SI – от super ionic, CON – от conductor), а изучение его представителей началось в 1968 г. Позднее класс этих материалов расширился, и теперь к нему относят более широкий набор соединений, например  $\text{AM}_2(\text{PO}_4)_3$ , где  $A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ;  $M = \text{Zr}, \text{Th}, \text{Fe}, \text{Sc}$  и др., которые отличаются высокой катионной подвижностью при сравнительно низких температурах и должны обладать высокой гидролитической и термической устойчивостью.

В основе структурного типа NASICON – смешанный каркас из (Si,P)-тетраэдров и Zr-октаэдров (рис. 9.4). В объединении полиэдров разного сорта в единый структурный мотив участвуют все атомы кислорода, т.е. каждый октаэдр соединен с шестью тетраэдрами, а каждый тетраэдр – с четырьмя октаэдрами. Ионы  $\text{Na}^+$  занимают два набора положений: ионы Na(1) лежат в искаженных  $[\text{NaO}_6]$ -октаэдрах, а Na(2) – в пусто-

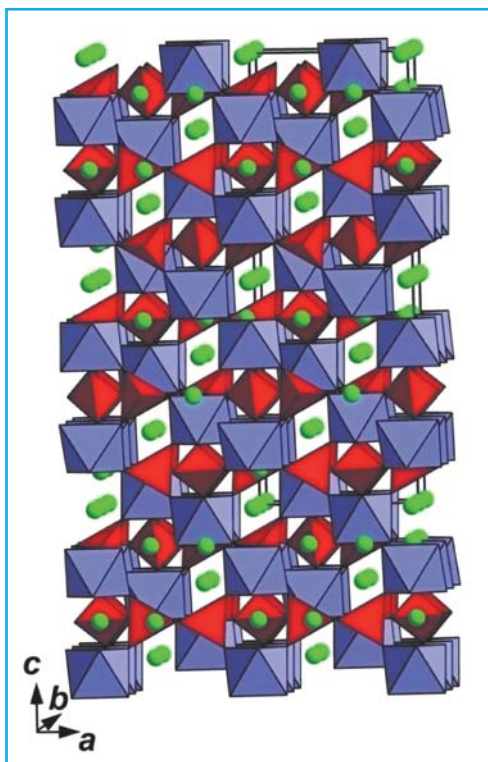


тах каркаса, образованных 10 атомами кислорода. В структурных каналах локализованы атомы Na с частичной заселенностью. Это – важное условие, поскольку благодаря частичной заселенности для них открывается возможность реализовать ионный транспорт.

Этим же свойством определяются и приведенные выше особенности состава  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  со следующими пределами по  $x$ :  $1.8 < x < 2.4$ . При меньших значениях  $x$  в структуре будет мало катионов  $\text{Na}^+$  (носителей зарядов) и соответственно меньшая разность потенциалов в кристалле. При больших значениях  $x$  все возможные для  $\text{Na}^+$  позиции окажутся занятыми, и перемещение по ним катионов окажется невозможно.

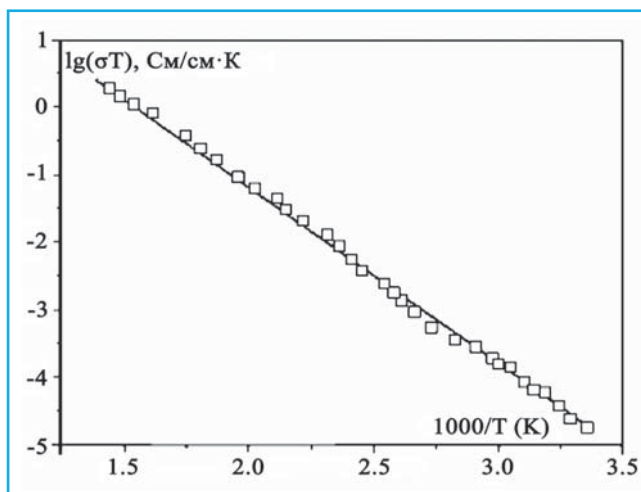
Мобильности катионов  $\text{Na}^+$ , несомненно, способствует размер каналов в смешанном каркасе структуры NASICON. В структурах с октаэдрическими каркасами проводимость связана со смещением электронов. Наоборот, из тетраэдрических каркасов цеолитов ионы легко удаляются.

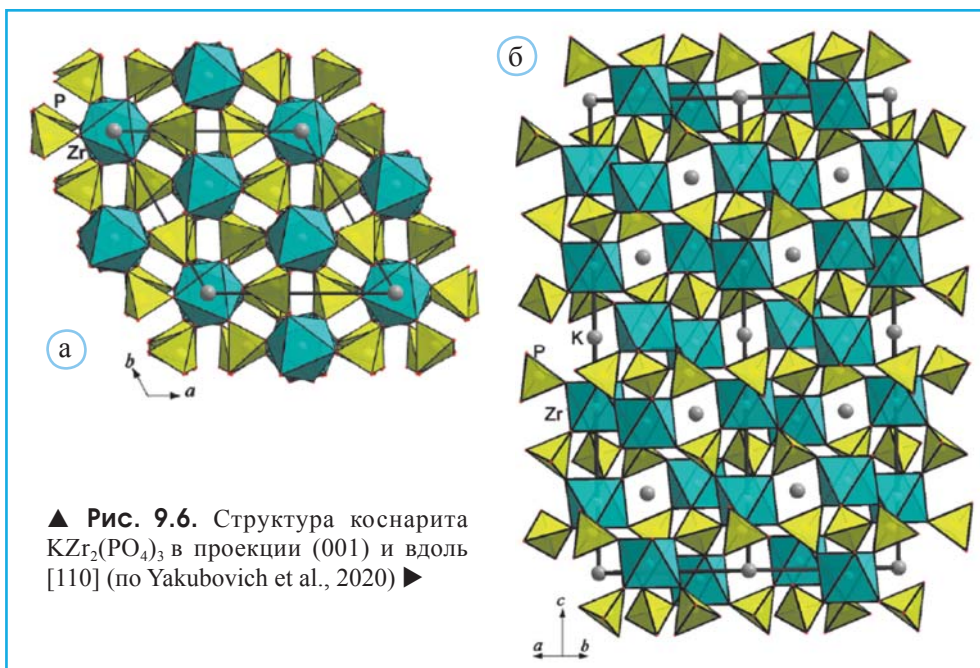
Согласно (Пинус, 2009), у одного из представителей NASICON –  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  зависимость проводимости от температуры представлена прямой линией (рис. 9.5).



▲ Рис. 9.4. Смешанный каркас NASICON. Зеленые шары – атомы Na

► Рис. 9.5. Возрастание проводимости с ростом температуры у кристаллов  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  со структурой Насикона





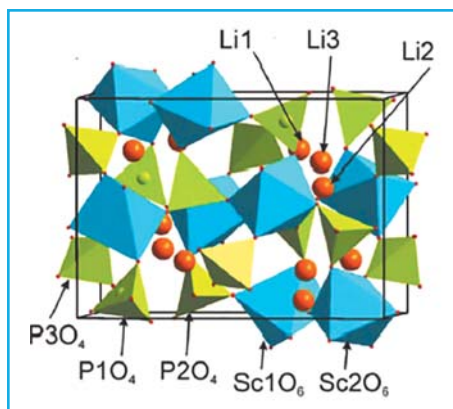
Природным аналогом соединений семейства Насикон является коснарит  $KZr_2(PO_4)_3$ . В его структуре (рис. 9.6), как и у других представителей NASICON, содержится достаточно плотный смешанный каркас  $[Zr_2P_3O_{12}]$ , в полостях которого на инверсионных осях 3 в центрах антипризм размещаются атомы К. Помимо мобильности К, коснарит обладает ионно-обменными свойствами, аккумулируя атомы актинидов.

## Перемещение ионов в структурах проводящих кристаллов

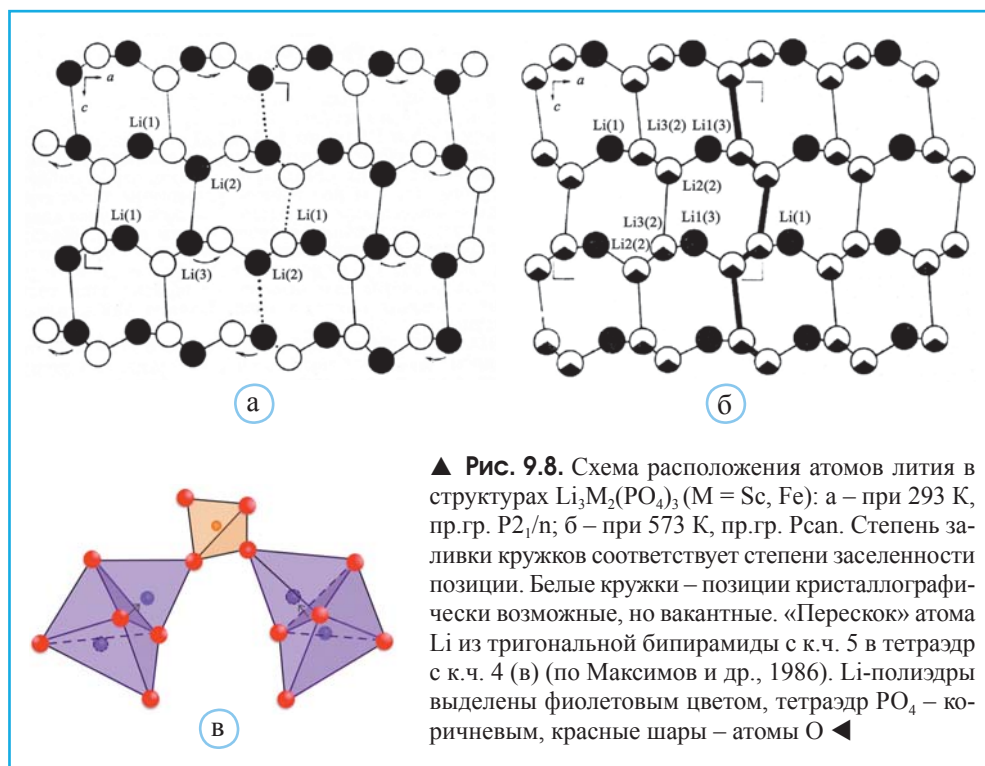
Еще на ранних этапах исследования кристаллов с ионной проводимостью возник вопрос: каким образом катионы, переходя из одного полиэдра в соседний, перемещаются внутри плотной упаковки из анионов, нередко непосредственно касающихся друг друга. В качестве примера рассмотрим суперионные насиконоподобные соединения с проводимостью по литию  $Li_3Sc_2(PO_4)_3$  и  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  (Максимов и др., 1986; Генкина и др., 1986). В этих соединениях при разных температурах происходят два фазовых перехода, причем суперионной является высокотемпературная фаза. Ионная проводимость по литию в этих кристаллах при комнатной температуре оказалась равной  $1 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , а в суперионном состоянии она возросла в  $\sim 10^3\text{--}10^4$  раз –  $1.8 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Трехмерный каркас структуры  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  построен из октаэдров  $[\text{ScO}_6]$  и тетраэдров  $[\text{PO}_4]$ , соединенных через общие кислородные вершины (рис. 9.7). В каналах этого каркаса располагаются ионы лития. Если симметрия низкотемпературных фаз этих кристаллов моноклинная и характеризуется федоровской группой симметрии  $P2_1/n$ , то при переходе в суперионную фазу каркас структуры симметризуется до ромбического, и структура реализуется в рамках группы симметрии  $P63m$ .

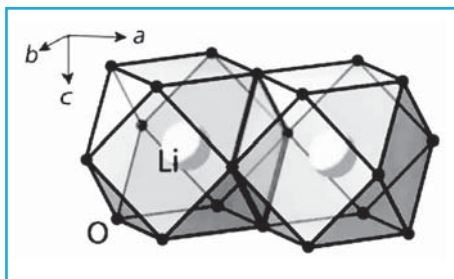
В результате структурного определения показано, что присутствующие в элементарной ячейке кристалла 12 ионов лития в суперионной ромбической фазе лишь наполовину заселяют свои позиции. Таким образом, выявилась существенная разница между размещением  $\text{Li}$  в низкотемпературной и высокотемпературной формах  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  (рис. 9.8). При этом становится понятной причина анизотропии проводимости по ионам лития в этих соединениях: в суперионной ромбической фазе перемещение  $\text{Li}$  вдоль оси  $a$  встретит



▲ Рис. 9.7. Структура моноклинной ( $P2_1/n$ ) модификации  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  в проекции (100) (по Yu et al., 2014)



▲ Рис. 9.8. Схема расположения атомов лития в структурах  $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $M = \text{Sc}, \text{Fe}$ ): а – при 293 К, пр.гр.  $P2_1/n$ ; б – при 573 К, пр.гр.  $P63m$ . Степень заливки кружков соответствует степени заселенности позиции. Белые кружки – позиции кристаллографически возможные, но вакантные. «Перескок» атома  $\text{Li}$  из тригональной бипирамиды с к.ч. 5 в тетраэдр с к.ч. 4 (в) (по Максимов и др., 1986).  $\text{Li}$ -полиэдры выделены фиолетовым цветом, тетраэдр  $\text{PO}_4$  – коричневым, красные шары – атомы  $\text{O}$  ◀



▲ **Рис. 9.9.** «Окно проводимости» в  $\text{Li}_{0,255}\text{La}_{0,582}\text{TiO}_3$  – наиболее узкий участок канала (ромб выделен серой жирной линией) для перескока иона лития из одной позиции в соседнюю (по Иванов-Шиц, Демьянец, 2003)

можно объяснить особой ролью тепловых колебаний атомов каркаса, из-за которых размер «окна проводимости» постоянно меняется — каналы «дышат». Перескок ионов в соседнюю позицию может происходить в момент наибольшей открытости «окна».

препятствие в виде целиком заселенной позиции, тогда как вдоль оси  $c$  его движение окажется более легким (рис. 9.8, в).

Литий-замещенный титанат лантана  $\text{Li}_{0,255}\text{La}_{0,582}\text{TiO}_3$  со структурным типом перовскита может служить еще одной иллюстрацией загадочного явления, связанного с ионной мобильностью (Иванов-Шиц, Демьянец, 2003). На первый взгляд, кристаллическая структура  $\text{Li}_{0,255}\text{La}_{0,582}\text{TiO}_3$  не должна допускать высокой ионной проводимости, поскольку размеры «окна проводимости» недостаточны для беспрепятственного перемещения ионов  $\text{Li}^+$  по каналам внутри каркаса из октаэдров  $\text{TiO}_3$  (рис. 9.9). Наблюдаемое противоречие

## Минералы и минералоподобные соединения с перспективами применения в металл-ионных батареях

В структуре синтетического аналога бриззиита  $\text{NaSbO}_3$  (рис. 9.10) со структурным типом ильменита также отмечен ряд предпосылок, определяющих ионную проводимость (Hong et al., 1974).

В этой структуре все атомы Na частично занимают свои позиции. В результате в элементарной ячейке из 26 возможных положений для Na заселены лишь 12, и тем самым открывается возможность для ионного транспорта. Ему же способствуют и 6 кратчайших расстояний  $\text{Na}-\text{O}$  2.65 Å, которые тем не менее превышают сумму ионных радиусов. В суперионных кристаллах  $\beta$ -оксида алюминия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  катионы  $\text{Na}^+$  в процессе перемещения пересекают общее для двух октаэдров ребро, тогда как в структуре  $\text{NaSbO}_3$  они проходят через общую для соседних октаэдров грань (Hong et al., 1974). Соответственно оба соединения обладают близкими значениями ионной проводимости.

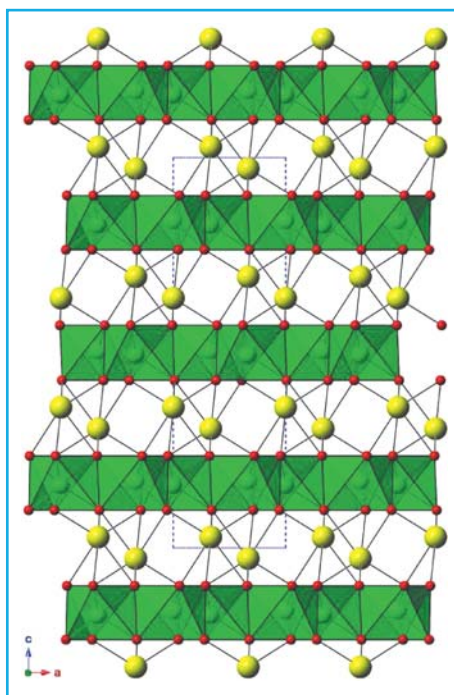
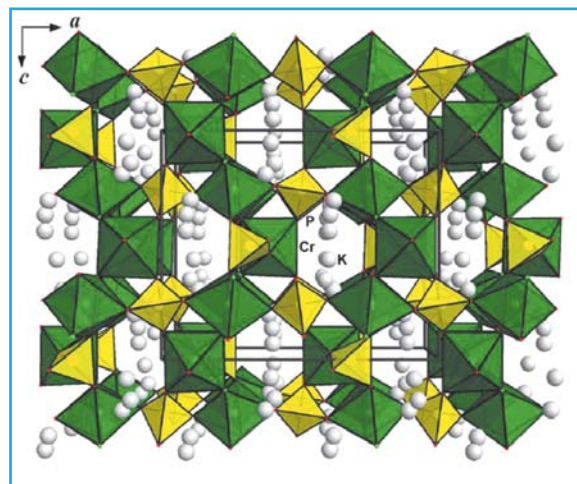
В главах 4 и 7 уже упоминались нелинейно-оптические кристаллы КТР –  $\text{KTiO}(\text{PO}_4)$ , способные управлять частотой лазерного луча. Эти же кристаллы служат примером твердых электролитов, в которых ионную проводимость путем изоморфных замещений можно целенаправленно изменять в сотни раз. На рис. 9.11 представлена модель такой структуры.



Смешанный каркас построен из  $[\text{TiO}_6]$  октаэдров и  $[\text{PO}_4]$  тетраэдров. В отличие от структуры  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ , в которой разрозненные октаэдры объединяются в каркас только тетраэдрами, в  $\text{KTiO}(\text{PO}_4)$  они объединены в пронизывающие весь кристалл цепочки. Тетраэдры скрепляют эти октаэдрические цепочки уже в трехмерный каркас. В каналах винтообразной формы размещены ионы калия, которые и переносят ток. В этих соединениях калий можно частично или полностью заменить на литий, натрий, таллий, рубидий или цезий. При этом именно в кристаллах КТР была зафиксирована наиболее высокая мобильность щелочных катионов. Это позволяет рассматривать КТР как перспективный материал для использования в К-аккумуляторах (Yakubovich et al., 2020). Кроме того, резкое увеличение ионной проводимости может достигаться и иными замещениями. Оказалось (Симонов, 2003), что если четырехвалентный титан частично заменить на пентавалентный ниобий, сохранив количество кислорода, то для компенсации избыточной положительной валентности возникнет дефицит ионов калия:



► **Рис. 9.11.** Структура  $\text{KTiO}(\text{PO}_4)$  в проекции (010). Внутри структурных каналов обозначены позиции атомов К (по Yakubovich et al., 2020)

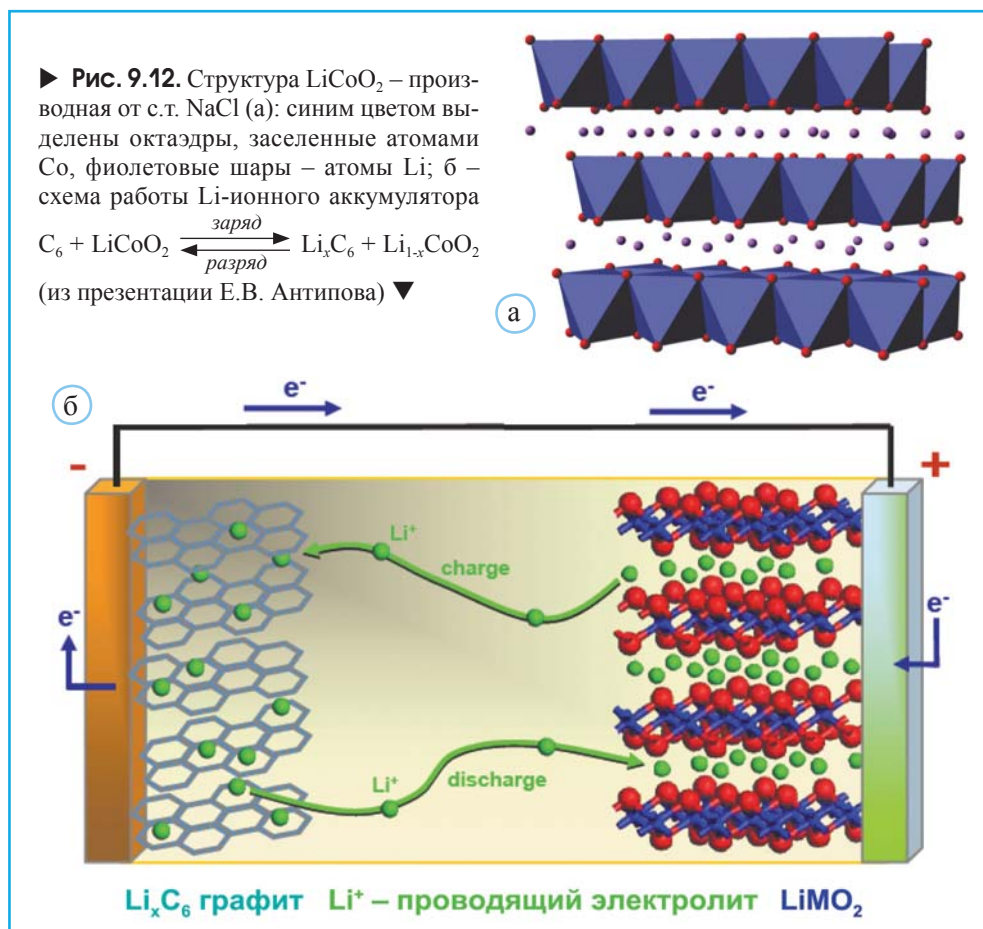


▲ **Рис. 9.10.** Структура бриззита  $\text{NaSbO}_3$ .  $\text{SbO}_6$ -октаэдры (зеленый цвет) образуют гиббито-подобные слои (001). Атомы Na (желтые шары) расположены в межслоевом пространстве

При этом калий в каналах структуры рассредоточивается и занимает свои позиции статистически. Дефектность в заселенностях калием своих позиций обеспечивает возможность его движения по каналам. В таких твердых растворах, где 2 ат.% титана замещены ниобием с образованием кристаллов  $K_{0.98}Ti_{0.98}Nb_{0.02}O(PO_4)$ , электропроводность увеличивается в десятки раз.

## Катодные материалы в Li-ионных батареях

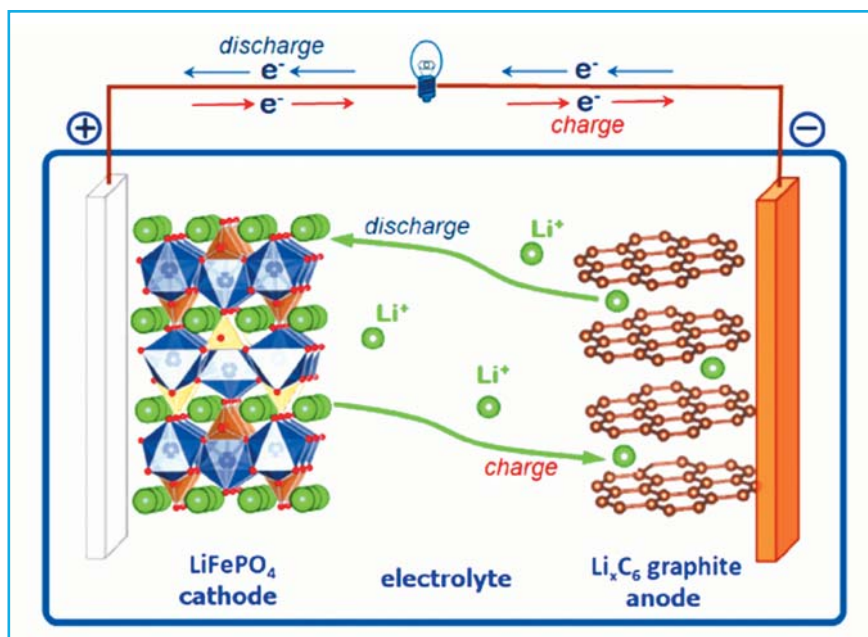
«They created a rechargeable world» – «Они создали перезаряжаемый мир» – таким заголовком начиналось объявление Шведской Королевской Академии Наук о присуждении Нобелевской премии 2019 г. в области химии Дж. Гуденафу, Б. Уайтингему и А. Йошино за разработку литий-ионных аккумуляторов.





В настоящее время наиболее часто в промышленности используются материалы с литиевой, водородной и кислородной проводимостью. Литиевые проводники занимают важнейшее место в разработке компактных источников тока и батарей. Рассмотрим принцип их работы.

Прежде всего следует отметить, что особую роль в исследовании этих соединений занимают материалы на основе слоистых оксидов  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) со структурой, производной от  $\text{NaCl}$ , которые широко применяются в литий-ионных аккумуляторах (рис. 9.12, а). Связанное с ними основное открытие относится к 1980 г., когда в журнале *Material Research Bulletin* появилась статья исследовательской группы под руководством Дж. Гуденафа « $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 1$ ): a new cathode material for batteries of high energy density». Идея этой работы (рис. 9.12, б) заключалась в создании батареи, содержащей два электрода: графитовый и  $\text{LiCoO}_2$ . Между ними помещается твердый электролит с составом  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$  или других солей  $\text{Li}$ . В процессе зарядки  $\text{Li}^+$  из  $\text{LiCoO}_2$  (вблизи анода) перемещается к графитовому катоду, создавая интеркалированный графит  $\text{Li}_x\text{C}_6$ . При выключении сети начинается разрядка, в процессе которой графит, обогащенный  $\text{Li}^+$ , становится анодом, а  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  (с частично окисленным  $\text{Co}^{4+}$ ) служит катодом. Соответственно  $\text{Li}^+$  потечет в другую сторону, пока вновь не получится  $\text{LiCoO}_2$ . Благодаря такого рода литий-ионным аккумуляторам, созданным и на основе ряда минералоподобных соединений со структурами шпинели, оливина и др. (рис. 9.13), стало возможно появление современной портативной электроники: смартфонов, лэптопов, ноутбуков.



▲ **Рис. 9.13.** Схема Li-ионной батареи на основе трифилина  $\text{Li}(\text{Fe, Mn})\text{PO}_4$  (с.т. оливина). При зарядке катионы  $\text{Li}$  движутся к катоду (графиту). При разрядке – в обратную сторону (по Yakubovich et al., 2020)

## Энергоемкость катодных батарей

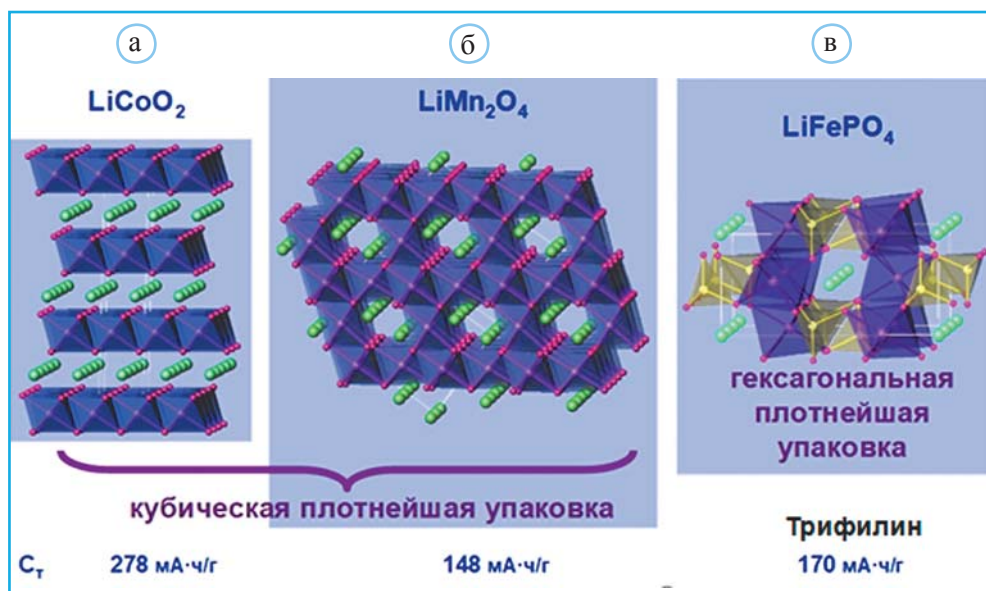
Важнейшей характеристикой ионной батареи служит ее энергоемкость ( $C$ ), которая оценивается по формуле

$$C_T (\text{А} \cdot \text{ч/г}) = \frac{26.8 n}{M}$$

← число  $e^-$  или  $\text{Li}^+$   
← Молекулярный вес (г)

Эта величина называется также удельной емкостью 1 г вещества ( $n$  – число переносимых между электродами зарядов – электронов или катионов щелочного металла,  $M$  – молекулярный вес, 26.8 – константа Фарадея. Физический смысл постоянной Фарадея становится понятен, если рассчитать электрический заряд 1 моля (или г/атома) электронов  $= n \cdot N_A$ ;  $n$  – заряд электрона  $1.602176634 \cdot 10^{-19}$  Кулон  $\cdot N_A = 6.02 \cdot 10^{23} = 96485$  Кл. С внесистемной единицей ампер-час 1 Кл связан соотношением: 1 Кл = 1/3600 ампер-час. Соответственно константа Фарадея в ампер-часах равна отношению  $96500/3600 = 26.8$  (А · ч).

Емкость батареи показывает, сколько времени батарея сможет питать подключенную к ней нагрузку. Обычно измеряется в ампер-часах, а для небольших батареек – в миллиампер-часах. В случае Li-батареи на основе  $\text{LiCoO}_2$  с молекулярным весом  $7 + 59 + 32 = 98$  энергоемкость определяется следующим образом:  $C = 26.8 \cdot 1/98 =$



▲ **Рис. 9.14.** Основные структурные типы Li-катодных материалов для ионных батарей и их энергоемкость: а – с.т. NaCl, б – с.т. шпинели, в – с.т. оливина (трифиллин  $\text{LiFePO}_4$ ). Зеленые шары – атомы Li (из презентации Е.В. Антипова)

0.276 А · ч/г или 276 мА · ч/г. Формализованное изображение важнейших структурных типов у материалов в Li-катодных батареях со значениями их энергоемкости представлено на рис. 9.14.

Завершая краткий обзор кристаллов, обладающих ионной проводимостью, отметим, что основными условиями быстрого ионного транспорта являются наличие разупорядоченности в позициях, занимаемых подвижным ионом, и наличие каналов проводимости, проходящих внутри структуры. В соответствии с этими требованиями поиск новых твердых электролитов ведется по двум направлениям (Киреев, 2001). Главное их свойство – наличие доступных для проводящего иона позиций, между которыми он мог бы свободно перескакивать. Для этого необходимо, чтобы эти позиции были не очень удалены друг от друга и разделены достаточно широким «окном проводимости». Как правило, в идеальном кристалле все такие позиции либо полностью заняты, либо полностью свободны, что приводит к невозможности ионного транспорта. Именно поэтому для создания частично занятых позиций в структуру твердого электролита вводятся различные гетеровалентные изоморфные примеси. Получающиеся таким способом кристаллы с точки зрения химии твердого тела являются твердыми растворами.

**Р**азработка фундаментальных основ создания новых функциональных материалов с лазерными, оптическими, магнитными, электрическими, механическими и другими свойствами является одной из приоритетных задач современной науки. Работы в этом направлении рассматриваются как важная составная часть национального проекта «Наука и университеты» и реализуются во многих научных центрах Российской Федерации. Традиционным путем получения перспективных материалов является поисковый (во многом ненаправленный) синтез с применением различных лабораторных методов и технологий с дальнейшим тестированием технологически важных свойств. Однако целенаправленный синтез неорганических соединений, особенно имеющих сложные кристаллические структуры, зачастую представляет собой весьма трудную или даже неразрешимую современными методами экспериментальную задачу. Несмотря на многочисленные попытки, до сих пор не удалось синтезировать многие широко распространенные в природе минералы, включая некоторые породообразующие виды, обладающие уникальными структурой и свойствами.

В то же время изучение природных кристаллических веществ – минералов, чье разнообразие уже превышает шесть тысяч и продолжает расширяться за счет открытий новых видов, дает возможность изучить строение, физические и химические свойства представителей многих структурных типов, сделать выводы о целесообразности и возможности синтеза их искусственных аналогов, а также оценить перспективность их применения в различных современных технологиях. Особую значимость таким исследованиям придает тот факт, что многие минералы, благодаря фактору геологического времени, образуют по сравнению со своими синтетическими аналогами более крупные и совершенные кристаллы, что позволяет проводить более точные, прецизионные исследования их структуры и физико-химических свойств. Таким образом, формирование научных основ природоподобных технологий, направленных на создание новых кристаллических материалов с заданными свойствами и близкими минералам структурами, открывает новые перспективы для их возможного применения в различных областях современной науки и техники.

Следует особо подчеркнуть, что проблема выяснения взаимосвязи определенных кристаллических структур и соответствующих им физических свойств является междисциплинарной и остается актуальной в современной кристаллографии, физике конденсированного состояния, химии твердого тела и материаловедении. В данном учебнике на ряде примеров было обосновано, что строение кристаллов

в значительной степени предопределяет их физические свойства. Еще недавно эти связи были известны совершенно незначительно, но год от года, благодаря расширяющимся исследованиям, они все больше проясняются. Накопленный к настоящему времени материал уже весьма велик, и можно думать, что скоро он будет подвергнут фундаментальному обобщению. Вместе с тем следует признать, что пока еще в ряде случаев нет единого подхода к анализу корреляций между структурными особенностями кристаллов и их физическими свойствами, а без понимания этой зависимости трудно рационально решать вопросы получения кристаллов с заранее заданными, важными для их применения свойствами. Поэтому эти работы, большой практический интерес которых очевиден, вышли в последнее время на передний край кристаллографии и смежных с ней наук.

- Барсанов Г.П., Яковлева М.Е.* Цвета минералов // Труды минерал. музея АН СССР. 1963. № 14. С. 32–78.
- Бахтин А.И., Горобец Б.С.* Оптическая спектроскопия минералов и руд и ее применение в геологоразведочных работах. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1992. С. 233.
- Белов К.П.* Редкоземельные магнитные материалы // Природа. 1975. № 2. С. 71–75.
- Белов Н.В.* Кристаллохимия минерализаторов // Докл. АН СССР. 1950. Т. 71, № 1. С. 61–64.
- Белов Н.В.* Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
- Бетехтин А.Г.* Курс минералогии: учебное пособие. М.: КДУ, 2008. 736 с.
- Бляссе Ж.* Кристаллохимия феррошпинелей. М.: Металлургия, 1968. 184 с.
- Болотина Н.Б.* Рентгеноструктурный анализ модулированных кристаллов. Обзор // Кристаллография. 2007. Т. 52, № 4. С. 673–685.
- Буй Минь Туан.* Исследование температурных зависимостей электрофизических свойств сегнетоэлектрических материалов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб.: Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2019.
- Вул Б.М.* К истории открытия сегнетоэлектрических свойств титаната бария // Титанат бария. М.: Наука, 1973. С. 5–7.
- Гафт М.Л., Горобец Б.С., Наумова И.С., Миронова Н.А., Гринвалд Г.Л.* Связь люминесцентных свойств с кристаллохимическими особенностями минералов марганца // Минерал. 1981. Т. 3, № 2. С. 80–90.
- Генкина Е.А., Мурадян Л.А., Максимов Б.А.* Кристаллическая структура моноклинной модификации  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  при  $T = 293 \text{ K}$  // Кристаллография. 1986. Т. 31, № 3. С. 595–596.
- Глушкова Т.М., Харабадзе Д.Э., Салецкий А.М.* Электромагнетизм. Исследование процессов поляризации сегнетоэлектриков. М.: МГУ, 2014. 21 с.
- Григорьев Д.П., Абакумова Н.Б.* От чего “болеют” цветные камни? // Природа. 1975. № 1. С. 67–71.
- Григорьев Д.П., Евзикова Н.З., Зидарова В., Костов И., Кузнецов С.К., Малеев М., Минеев Д.А., Попов В.А., Чесноков В.В., Шафрановский И.И., Юшкин Н.П.* Кристалломорфологическая эволюция минералов. Сыктывкар: АН СССР. Коми филиал. Научные доклады. 1981. 27 с.



- Дробосюк М.О.* Магнитокалорический эффект в трех- и четырехкомпонентных сплавах Гейслера: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Челябинск: Челябинский ГУ, 2015.
- Желудев И.С.* Основы сегнетоэлектричества. М.: Атомиздат, 1973. 472 с.
- Желудев И.С.* Электрические кристаллы. М.: Наука, 1979. 200 с.
- Иванов-Шиц А.К., Демьянец Л.Н.* Материалы ионники твердого тела // Природа. 2003. № 12. С. 35–43.
- Иванов-Шиц А.К., Мурун И.В.* Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2000. 615 с.
- Присова Н.А., Тимофеев Ю.П., Фридман С.А.* Люминесценция позволяет видеть невидимое // Природа. 1975. № 1. С. 83–88.
- Кадошцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П., Пятаков А.П., Кротов С.С., Камиллов К.И., Иванов В.Ю., Мухин А.А., Звездин А.К., Кузьменко А.М., Безматерных Л.Н., Гудим И.А., Темеров В.Л.* Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства редкоземельных ферроборатов // Физика низких температур. 2010. Т. 36, № 6. С. 640–653.
- Капустин В.И., Сигов А.С.* Материаловедение и технологии электроники. М.: НИЦ ИНФРА-М, 2014. 427 с.
- Келлерман Д.Г.* Магнетохимия. Екатеринбург: Уральский ГУ им. А.М. Горького, 2008. 156 с.
- Киреев В.В.* Синтез и свойства литиевых монокристаллических твердых электролитов: Автореф. канд. дис. М., 2001.
- Киреев В.В., Якубович О.В., Иванов-Шиц А.К., Мельников О.К., Демьянец Л.Н., Чабан Н.Г.* Рост, структура и ионная проводимость монокристаллов  $A_2TiGeO_5$  ( $A = Li, Na$ ) // Координационная химия. 2001. Т. 27, № 1. С. 34–41.
- Костов И.* Генетические типы габитусов минералов // Мин. сб. Львовского геологического об-ва. 1962. № 16. С. 75–90.
- Костов И.* Минералогия. М.: Мир, 1971. 590 с.
- Коцуг Д.Г., Кротова О.Д.* Физика минералов. М.: Инфра-М, 2017. 348 с.
- Кузьминов Ю.С., Осико В.В.* Кристаллы управляют лазерным излучением // Природа. 1974. № 12. С. 28–34.
- Леонюк Н.И., Мальцева Л.И.* Применение метода Вульфа–Делоне при оценке габитусов кристаллов // Кристаллография. 1980. Т. 25, № 5. С. 916–920.
- Максимов Б.А., Мурадян Л.А., Генкина Е.А., Верин И.А.* Кристаллическая структура моноклинной модификации  $Li_3Sc_2(PO_4)_3$  при  $T = 573 K$  // Кристаллография. 1986. Т. 31. С. 592–594.
- Марфунин А.С.* Введение в физику минералов. М.: Недра, 1974. 328 с.
- Марфунин А.С., Бершов Л.В.* Реальная структура и электронно-дырочные центры в минералах // Идеи Е.С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Л.: Наука, 1970. С. 186–206.
- Пинус И.Ю.* Исследование катионной подвижности в материалах со структурой НАСИКОН,  $A_{1-x}Zr_{2-x}Nb_x(PO_4)_3$  ( $A = Li, H$ ): Автореф. канд. дис. М.: Высший химический колледж РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 2009.

- Платонов А.Н. Природа окраски минералов. Киев: Наукова думка, 1976. 264 с.
- Порошина И.А. Определение элементов структуры силикатов методами кристаллооптики и рефрактометрии: Автореф. канд. дис. М., 1979.
- Пуцаровский Д.Ю. Секреты кристаллов // Природа. 1972. № 9. С. 32–39.
- Пуцаровский Д.Ю. Структура и свойства кристаллов. М.: МГУ, 1982. 106 с.
- Пуцаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. М.: Геоинформмарк, 2000. 292 с.
- Пишибрам К. Окраска и люминесценция минералов. М.: ИЛ, 1959. 458 с.
- Рез И.С. О некоторых вопросах кристаллохимии // Кристаллография. 1960. Т. 5, № 1. С. 63–70.
- Светцов В.И. Оптическая и квантовая электроника: учеб. пособие. 2-е изд., исправл. и доп. Иваново: Иван. гос. хим.-техн. ун-т, 2010. 196 с.
- Симонов В.И. Физическими свойствами кристаллов можно управлять // Природа. 2003. № 11. С. 4–10.
- Смирнова Е.С. Структурные особенности монокристаллов мультиферроиков  $R_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ ,  $R = Gd, Y, Ho$ , в интервале температур 11–500 К: Автореф. канд. дис. М., 2000.
- Соболев В.С. Введение в минералогию силикатов. Львов: Изд-во Львовск. гос. ун-та, 1949. 328 с.
- Соболев В.С. Зависимость свойств силикатов от их структуры // Геохимия. 1956. № 6. С. 49–60.
- Сонин А.С., Василевская А.С. Электрооптические кристаллы. М.: Атомиздат, 1971. 328 с.
- Таращан А.Н. Люминесценция минералов. Киев: Наукова думка, 1978. 296 с.
- Татарский В.В. Кристаллооптика и иммерсионный метод исследования минералов. М.: Недра, 1965. 306 с.
- Томашипольский Ю.А., Веневцев Ю.Н. Исследование атомного строения сегнетоэлектриков типа титаната бария // Титанат бария. М.: Наука, 1973. С. 41–50.
- Трофимова Т.И. Физика. М.: Издат. центр «Академия», 2013. 352 с.
- Файф У. Введение в геохимию твердого тела. М.: Мир, 1967. 230 с.
- Ферсман А.Е. Цвета минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1936. 159 с.
- Филатов С.К., Кривовичев С.В., Бубнова Р.С. Общая кристаллохимия: учебник. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2018. 276 с.
- Шаскольская Н.Е. Очерки о свойствах кристаллов. М.: Наука, 1978. 191 с.
- Aoyagi Shinobu, Osawa Hitoshi, Sugimoto Kuniyoshi, Iwata Makoto, Takeda Shoichi, Moriyoshi Chikako, Kuroiwa Yoshihiro. Crystal structure analysis of  $LiTaO_3$  under electric field // Japanese Journal of Applied Physics. 2015. Vol. 54(10S). 10NB03. doi:10.7567/JJAP.54.10NB03
- Arakcheeva A., Bindi L., Pattison P., Meisser N., Chapuis G., Pekov I. The incommensurately modulated structures of natural natrite at 120 and 293 K from synchrotron X-ray data // Amer. Mineral. 2010. Vol. 95(4). P. 574–581. doi:10.2138/am.2010.3384
- Araki N., Ohsato H., Kakimoto K., Kuribayashi T., Kudoh Y., Morikoshi H. Origin of piezoelectricity for langasite  $A_3Ga_5SiO_{14}$  ( $A = La$  and  $Nd$ ) under high pressure // Journal

- of the European Ceramic Society. 2007. Vol. 27(13-15). P. 4099–4102. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.177
- Balents L. Spin liquids in frustrated magnets // *Nature*. 2010. Vol. 464(7286). P. 199–208. doi:10.1038/nature08917
- Balitsky D., Villeval P., Lupinski D. Growth of large scale nonlinear LBO and electro-optic RTP crystals: State of the art and applications // *Advanced Solid State Lasers*. 2015. doi:10.1364/assl.2015.am1a.2
- Balitsky D., Villeval P., Lupinski D. Elaboration of large LBO and RTP crystals for nonlinear and electro optic applications // ICCGE-19/OMVPE-19 Program and Abstracts Book. 2019. Friday, August 2, Symposium: Fundamentals of Crystal Growth: Colloids and Crystal Growth in Solution. P. 8.30–8.45.
- Balz C., Lake B., Reuther J. et al. Physical realization of a quantum spin liquid based on a complex frustration mechanism // *Nature Phys.* 2016. Vol. 12. P. 942–949. <https://doi.org/10.1038/nphys3826>
- Barnes N.P. Solid-state lasers from an efficiency perspective // *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. 2007. Vol. 13(3). P. 435–447. doi:10.1109/jstqe.2007.895280
- Barnes N.P., Storm M.E., Cross P.L., Skolaut M.W. Jr. Efficiency of Nd laser materials with laser diode pumping // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1990. Vol. 26, N 3. P. 558–569.
- Bartasyte A., Margueron S., Baron Th., Oliveri S., Boulet P. Toward high-quality epitaxial LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> thin films for acoustic and optical applications // *Advanced Materials Interfaces*. 2017. Vol. 4(8). 1600998. doi:10.1002/admi.201600998
- Bierwagen O. Indium oxide – a transparent, wide-band gap semiconductor for (opto)electronic applications // *Semiconductor Science and Technology*. 2015. Vol. 30, N 2. 024001. doi:10.1088/0268-1242/30/2/024001
- Bindi L., Steinhardt P.J., Yao N., Lu P.J. Natural quasicrystals // *Science*. 2009. Vol. 324. P. 1306–1309. doi: 10.1126/science.1170827
- Bindi L., Lin C., Ma C., Steinhardt P.J. Collisions in outer space produced an icosahedral phase in the Khatyrka meteorite never observed previously in the laboratory // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6. 38117. doi:10.1038/srep38117
- Bindi L., Nespolo M., Krivovichev S.V., Chapuis G., Biagioni C. Producing highly complicated materials. Nature does it better // *Rep. Prog. Phys.* 2020. Vol. 83. 106501 (40 pp). doi: 10.1088/1361-6633/abaa3a
- Bloss D.F. Crystallography and crystallochemistry. N.Y.: Holt, Rinehart and Winston, 1971. 545 p.
- Bruni Y., Hatert F., George P., Cambier H., Strivay D. A gemmological study of the reliquary crown of Namur, Belgium // *Eur. J. Mineral.* 2021. Vol. 33. P. 221–232. <https://doi.org/10.5194/ejm-33-221-2021>
- Dam B., Janner A., Donnay J.D.H. Incommensurate morphology of calaverite (AuTe<sub>2</sub>) crystals // *Physical Review letters*. 1985. Vol. 55. P. 2301–2304.
- Demidovich A.A., Shkadarevich A.P., Danailov M.B., Apai P., Gasmii T., Gribkovskii V.P., Kuzmin A.N., Ryabtsev G.I., Batay L.E. Comparison of cw laser performance of Nd:KGW, Nd:YAG, Nd:BEL, and Nd:YVO<sub>4</sub> under laser diode pumping // *Appl. Phys.* 1998. B 67(1). P. 11–15. doi:10.1007/s003400050467

- Donnay I.D.H., Harker D.* A new law of crystal morphology extending the law of Bravais // Amer. Mineral. 1937. Vol. 22, № 5. P. 446–467.
- Druffel D.L., Kuntz K.L., Woomer A.H., Alcorn F.M., Hu J., Donley C.L., Warren S.C.* Experimental demonstration of an electride as a 2D material // Journal of the American Chemical Society. 2016. Vol. 138, N 49. P. 16089–16094. doi: 10.1021/jacs.6b10114
- Faure B., Durand E., Maurice S.* et al. New developments on ChemCam laser transmitter and potential applications for other planetology programs // Proceedings of the SPIE. 2017. V. 10564. id. 105642I 9 pp.
- Fedotov S.S., Samarin A.Sh., Antipov E.V.* KTiOPO<sub>4</sub>-structured electrode materials for metal-ion batteries: A review // Journal of Power Sources. 2020. Vol. 480. 228840. doi:10.1016/j.jpowsour.2020.228840
- Ferraris G.* Early contributions of crystallography to the atomic theory of matter // Substantia. 2019. Vlo. 3, N 1. P. 131–138. doi:10.13128/Substantia-81
- Ferraris C., Weinert O., Ferraris G.* La correspondance entre Henri Hureau de Sénarmont et Quintino Sella // Saggi e Studi, Rivista di Storia dell'Università di Torino. 2020. IX.2, P. 51–127.
- Fujihala M., Morita K., Mole R.* et al. Gapless spin liquid in a square-kagome lattice antiferromagnet // Nat. Commun. 2020. Vol. 11. 3429. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17235-z>
- Furue Sh., Ishizuka Sh., Yamada A., Iioka M., Higuchi H., Shibata H., Niki Sh.* Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells and mini-modules fabricated on thin soda-lime glass substrates // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2013. Vol. 119. P. 163–168. doi:10.1016/j.solmat.2013.05.058
- Gao B., Chen T., Tam D.W.* et al. Experimental signatures of a three-dimensional quantum spin liquid in effective spin-1/2 Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore // Nat. Phys. 2019. Vol. 15. P. 1052–1057. <https://doi.org/10.1038/s41567-019-0577-6>
- Gartia M.R., Hsiao A., Pokhriyal A., Seo S., Kulsharova G., Cunningham B., Bond T.C., Liu G.L.* Colorimetric plasmon resonance imaging using nano Lycurgus Cup Arrays // Advanced Optical Materials. 2013. Vol. 1(1). P. 68–76. doi:10.1002/adom.201200040
- Gfeller F.* From minerals to the first stable electride crystals // Highlights in mineralogical crystallography / ed. by Th. Armbruster and R.M. Danisi. Berlin: D, De Gruyter, 2015. P. 201. doi:10.1515/9783110417104-009
- Goldschmidt V., Palache C., Peacock M.* Über calaverit // N. Jahrb. Miner. 1931. Vol. 63. P. 1–58. BB(A).
- Gomis O., Santamaría-Pérez D., Ruiz-Fuertes J., Sans J.A., Vilaplana R., Ortiz H.M., García-Domene B., Manjón F.J., Errandonea D., Rodríguez-Hernández P., Muñoz A., Mollar M.* High-pressure structural and elastic properties of Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Journal of Applied Physics. 2014. Vol. 116(13). 133521. doi:10.1063/1.4897241
- Goreva J., Ma C., Rossman G.R.* Fibrous nanoinclusions in massive rose quartz. The source of rose coloration // American Mineralogist. 2001. Vol. 86. P. 466–472.
- Groth R.* Untersuchungen an halbleitenden Indiumoxydschichten // Phys. Status Solidi b. 1966. Vol. 14, N 1. P. 69–75. doi: 10.1002/pssb.19660140104
- Guowu Li., Ming Xiong, Nicheng Shi, Zhesheng Ma.* A new three-dimensional superstructure in bafertisite // Acta Geol. Sinica. 2011. Vol. 85(5). P. 1028–1035. doi:10.1111/j.1755-6724.2011.00538.x

- Hamze A.K., Reynaud M., Geler-Kremer J., Demkov A.A. Design rules for strong electro-optic materials // *Computational Materials*. 2020. Vol. 6(1). P. 130. doi:10.1038/s41524-020-00399-z
- Hargittai I., Hargittai B. (2020). 2020 Physics Nobel laureate Roger Penrose and the Penrose pattern as a forerunner of generalized crystallography // *Struct. Chem*. 2020. Vol. 32. P. 1–7. doi:10.1007/s11224-020-01669-8
- Harris L.A., Yakel H.L. The crystal structure of  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$  // *Acta Cryst*. 1968. Vol. B24(5). P. 672–682. doi:10.1107/s0567740868003018
- Hartman P., Perdok W. On the relation between crystal structure and crystal morphology // *Acta Crystallogr*. 1955. Vol. 8, № 1. P. 49–52. doi: 10.1107/S0365110X55000121
- Hazen R.M., Downs R.T., Jones A.P., Kah L. Carbon mineralogy and crystal chemistry // *Rev. Mineral. Geochem*. 2013. Vol. 75(1). P. 7–46. doi:10.2138/rmg.2013.75.2
- Hong H.Y.-P., Kafalas J.A., Goodenough J.B. Crystal chemistry in the system  $\text{MSbO}_3$  // *J. Solid State Chem*. 1974. Vol. 9(4). P. 345–351. doi:10.1016/0022-4596(74)90093-0
- Hosono H., Tanabe K., Takayama-Muromachi E., Kageyama H., Yamanaka Sh., Kumakura H., Nohara M., Hiramatsu H., Fujitsu S. Exploration of new superconductors and functional materials, and fabrication of superconducting tapes and wires of iron pnictides // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2015. Vol. 16, N 3. P. 033503. doi:10.1088/1468-6996/16/3/033503
- Hsu R., Maslen E.N., Boulay D.D., Ishizawa N. Synchrotron X-ray studies of  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  // *Acta Cryst*. 1997. Vol. B 53(3). P. 420–428. doi:10.1107/s010876819600777x
- Iliev M.N., Hadjiev V.G., Iniguez J., Pascual J. Raman imaging approach to the study of ferroelectric domains and raman spectra of multiferroic boracites // *Acta Physica Polonica A*. 2009. Vol. 116, N 1. P. 19–24.
- Janner A., Janssen T. From crystal morphology to molecular and scale crystallography // *Physica Scripta*. 2015. Vol. 90(8). 088007. doi:10.1088/0031-8949/90/8/088007
- Jenssen H.P., Begley R.F., Webb R., Morris R.C. Spectroscopic properties and laser performance of  $\text{Nd}^{3+}$  in lanthanum beryllate // *Journal of Applied Physics*. 1976. Vol. 47(4). P. 1496–1500. doi:10.1063/1.322815
- Khuntia P., Velazquez M., Barthélemy Q., Bert F., Kermarrec E., Legros A., Bernu B., Messio L., Zorko A., Mendels P. Gapless ground state in the archetypal quantum kagome antiferromagnet  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  // *Nat. Phys*. 2020. Vol. 16. P. 469–474. <https://doi.org/10.1038/s41567-020-0792-1>
- Kim S.W., Toda Y., Hayashi K., Hirano M., Hosono H. Synthesis of a room temperature stable  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  electride from the melt and its application as an electron field emitter // *Chemistry of Materials*. 2006. Vol. 18, N 7. P. 1938–1944. doi:10.1021/cm052367e
- Korekawa M., Jagodzinski H. Die satelliten reflexe des labradorits // *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt*. 1967. Vol. 47. P. 269–278.
- Kuz'micheva G.M., Kaurova I.A., Ivleva L.I., Khramov E.V., Eistrikh-Geller P.A., Rybakov V.B., Chukhlovina T.V., Firstov S.V. Structure and composition peculiarities and spectral-luminescent properties of colorless and pink  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  scintillation crystals // *Arabian Journal of Chemistry*. 2018. Vol. 11(8). P. 1270–1280. S1878535217301454. doi:10.1016/j.arabjc.2017.07.015

- Kwon K.D., Refson K., Bone S., Qiao R., Yang W.-L., Liu Z., Sposito G.* Magnetic ordering in tetragonal FeS: Evidence for strong itinerant spin fluctuations // *Physical Review B*. 2011. Vol. 83(6). 064402. doi:10.1103/PhysRevB.83.064402
- Li J., Ma Z., He C.* et al. An effective strategy to achieve deeper coherent light for  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  // *Journal of Materials Chemistry C*. 2016. Vol. 4(10). P. 1926-1934. doi:10.1039/c5tc03814f
- Liu Q., Shen B., Smidman M., Li R., Nie Z.Y., Xiao X.Y., Chen Y., Lee H., Yuan H.Q.* Structural and magnetic properties of  $\text{CeZnAl}_3$  single crystals // *Sci. China Phys. Mech. Astron.* 2018. 61, 77411. https://doi.org/10.1007/s11433-018-9208-6
- Ma Chi, Goreva J.S., Rossman G.R.* Fibrous nano-inclusions in massive rose quartz: HRTEM and AEM investigations // *American Mineralogist*. 2002. Vol. 87, N 2-3. P. 269–276. doi:10.2138/am-2002-2-308
- Maczka M., Sieradzki A., Poprawski R., Hermanowicz K., Hanuza J.* Lattice dynamics calculations and temperature dependence of vibrational modes of ferroelastic  $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$  // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2006. Vol. 18. P. 2137–2147. doi:10.1088/0953-8984/18/7/003
- Mandarino J.A.* The Gladstone–Dale relationship. I. Derivation of new constants // *Can. Mineral.* 1976. Vol. 14. P. 498–502.
- Mandarino<sup>a</sup> J.A.* Comments on the calculation of the density of minerals // *Canadian Mineralogist*. 1981. Vol. 19. P. 531–534.
- Mandarino<sup>b</sup> J.A.* The Gladstone–Dale relationship. IV. The compatibility concept and its application // *Can. Mineral.* 1981. Vol. 19. P. 441–450.
- Marchenko E.I., Fateev S.A., Petrov A.A., Korolev V.V., Mitrofanov A., Petrov A.V., Goodilin E.A., Tarasov A.B.* Database of 2D hybrid perovskite materials: open-access collection of crystal structures, band gaps and atomic partial charges predicted by machine learning // *Chem. Mater.* 2020. Vol. 32, N. 17. P. 7383–7388. doi:10.1021/acs.chemmater.0c02290
- Maurice S., Wiens R.C., Bernardi P.* et al. The SuperCam instrument suite on the Mars 2020 Rover: Science objectives and Mast-Unit description // *Space Sci. Rev.* 2021. Vol. 217: 47. P. 108. doi:10.1007/s11214-021-00807-w.
- Nassau K.* The origin of color in minerals // *Amer. Mineral.* 1978. Vol. 63, N 3-4. P. 219–229.
- Nolas G.S., Goldsmid H.J.* Thermal conductivity of semiconductors // *Physics of Solids and Liquids*. 2004. Ch. 1.4. P. 105–121. doi:10.1007/0-387-26017-x\_4
- Novikova N., Sorokina N., Verin I.* et al. Structural reasons for the nonlinear optical properties of KTP family single crystals // *Crystals*. 2018. Vol. 8(7). 283. doi:10.3390/cryst8070283
- Ozgur U., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoc H.* A comprehensive review of ZnO materials and devices // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 98, N 4. P. 041301. doi:10.1063/1.1992666
- Paściak M., Kopecký M., Kub J., Fábry J., Dec J., Ondrejčovic P., Hlinka J., Buixaderas E.* X-ray diffuse scattering observations for  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  single crystals with  $x = 0.35$  and  $0.81$  // *Phase Transitions*. 2018. P. 1–7. doi:10.1080/01411594.2018.1507034
- Pecharsky V.K., Gschneidner K.A., Jr.* Giant magnetocaloric effect in  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$  // *Phys. Rev. Lett.* 1997. Vol. 78. P. 4494–4497.



- Pereira A.L.J., Gracia L., Santamaría-Pérez D., Vilaplana R., Manjón F.J., Errandonea D., Beltrán A. Structural and vibrational study of cubic  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  under high pressure // *Physical Review B*. 2012. Vol. 85(17). doi:10.1103/physrevb.85.174108
- Petříček V., Van Der Le, A., Evain M. On the use of crenel functions for occupationally modulated structures // *Acta Crystallogr. Section A*. 1995. Vol. 51(4). P. 529–535. doi:10.1107/S0108767395000365
- Pujol M.C., Sole R., Massons J., Gavalda Jna., Solans X., Zaldo C., Diaz F., Aguilo M. Structural study of monoclinic  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  and effects of lanthanide substitution // *J. Appl. Crystallogr.* 2001. Vol. 34(1). P. 1–6. <https://doi.org/10.1107/s0021889800013352>
- Pushcharovsky D.Yu., Balitsky D.V., Bindi L. The importance of crystals and crystallography in space research programs // *Crystallography Reports*. 2021. Vol. 66, N 6. P. 934–939. doi:10.1134/S1063774521060298
- Rau U., Schock H-W.  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  Thin-Film Solar Cells // *Solar Cells*. Chapter IC-3. 2013. P. 261–304. doi:10.1016/B978-0-12-386964-7.00009-3
- Rieu J., Beley V., Guy B. On an exceptional sample of wooden crystallographic models from the collection of minerals at the École des Mines de Saint-Étienne (France): description, history, digitalization, duplication // *Eur. J. Mineral.* 2022. Vol. 34. P. 85–94. <https://doi.org/10.5194/ejm-34-85-2022>
- Sanhai Wang, Yanqiao Xu, Ting Chen, Weihui Jiang, Jianmin Liu, Xin Zhang, Wan Jiang, Lianjun Wang. A red phosphor  $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$  with zero-thermal-quenching and high quantum efficiency for LEDs // *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 404. 125912. doi:10.1016/j.cej.2020.125912
- Schechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry // *Phys. Rev. Lett.* 1984. Vol. 53. P. 1951–1953.
- Schwarzenbach D. *Crystallography*. Chichester; New York: John Wiley & Sons, 1996. 241 p.
- Shannon R.D., Taylor B.E., Gier T.E., Chen H.Y., Berzins T. Ionic conductivity in sodium yttrium silicon oxide ( $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ )-type silicates // *Inorganic Chemistry*. 1978. Vol. 17(4). P. 958–964. doi:10.1021/ic50182a033
- Tai P.H., Jung C.H., Kang Y.K., Yoon D.H. Electrical and optical properties of  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  electride doped indium tin oxide thin film deposited by RF magnetron co-sputtering // *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517, N 23. P. 6294–6297. doi:10.1016/j.tsf.2009.02.068
- Tan X., Chai P., Thompson C.M., Shatruk M. Magnetocaloric effect in  $\text{AlFe}_2\text{B}_2$ : Toward magnetic refrigerants from Earth-abundant elements // *Journal of the American Chemical Society*. 2013. Vol. 135(25). P. 9553–9557. doi:10.1021/ja404107p
- Valenta J., Honda F., Vališka M., Opletal P., Kaštil J., Mišek M., Diviš M., Sandratskii L., Prchal J., Sechovský V. Antiferromagnetism and phase transitions in noncentrosymmetric  $\text{UIrSi}_3$  // *Physical Review B*. 2018. Vol. 97(14). 144423. doi:10.1103/PhysRevB.97.144423
- Wagner T., Schönleber A. A non-mathematical introduction to the superspace description of modulated structures // *Acta Crystallogr.* 2009. Vol. B 65(3). P. 249–268. doi:10.1107/s0108768109015614

- Witze A.* A month on Mars: What NASA's perseverance rover has found so far // *Nature*. 2021. Vol. 591. P. 509–510. doi:10.1038/d41586-021-00698-5
- de Wolf P.M.* The pseudo-symmetry of modulated crystal structures // *Acta Crystallogr.* 1974. Vol. A30(6). P. 777–785. doi:10.1107/s0567739474010710
- Yakubovich O., Khasanova N., Antipov E.* Mineral-inspired materials: Synthetic phosphate analogues for battery applications // *Minerals*. 2020. Vol. 10(6). 524. doi:10.3390/min10060524
- Yakubovich O.V., Kiriukhina G.V., Dimitrova O.V., Shvanskaya L.V., Volkova O.S., Vasiliev A.N.* A novel cobalt sodium phosphate hydroxide with the ellenbergerite topology: crystal structure and physical properties // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44(26). P. 11827–11834. doi:10.1039/C5DT00753D
- Yakubovich O.V., Shvanskaya L.V., Kiriukhina G.V., Volkov A.S., Dimitrova O.V., Vasiliev A.N.* Hydrothermal Synthesis and a Composite Crystal Structure of  $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4[\text{Cl}_3(\text{OH})_3]$  as a Candidate for Quantum Spin Liquid // *Inorganic Chemistry*. 2021. Vol. 60(15). P. 11450–11457. doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c01459
- Yu S., Xia Z., Molokeev M.S., Miao H., Atuchin V.V.* Synthesis and luminescence properties of blue-emitting phosphor  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}$  // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2014. Vol. 3(8). P. R159–R163. doi:10.1149/2.0071408jss
- Zhuo Y., Brgoch J.* Opportunities for next-generation luminescent materials through artificial intelligence // *J. Phys. Chem. Lett.* 2021. Vol. 12, N 2. P. 764–772. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c03203>

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b> .....	5
<b>ОТ РЕДАКТОРА ПЕРВОГО ИЗДАНИЯ</b> .....	7
<b>ВВЕДЕНИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ</b> .....	8
<b>Глава 1. ОГРАНКА КРИСТАЛЛОВ</b> .....	10
Представления о внешней и внутренней структуре кристаллов в эпоху ранней кристаллографии .....	10
Изучение огранки минералов с использованием моделей их кристаллов .....	15
Идеи о связи огранки и структуры кристаллов после открытия дифракции рентгеновских лучей .....	17
Апериодическая кристаллография, морфология и реальные структуры минералов .....	32
Загадочная огранка калаверита $Au_{1-x}Ag_xTe_2$ .....	33
Элементы апериодической кристаллографии .....	36
Соразмерная модуляция в структурах кристаллов .....	37
Особенности структур и свойства квазикристаллов .....	39
Дифракционные картины структур с несоразмерной модуляцией .....	44
Типы модуляции .....	45
Интерпретация дифракционных картин несоразмерно-модулированных кристаллов .....	48
Положения атомов в реальном пространстве и суперпространстве .....	49
<b>Глава 2. ОКРАСКА И СТРУКТУРА МИНЕРАЛОВ</b> .....	52
Главные периоды в изучении окраски минералов .....	55
Зонная теория и окраска минералов .....	61
Окраска минералов и теория кристаллического поля .....	68
Окраска минералов, связанная со структурными нарушениями .....	78
Теория молекулярных орбиталей и окраска минералов .....	83
<i>Электронные переходы между катионами металла</i> .....	85
<i>Электронные переходы между катионами металла и анионами</i> .....	87
<i>Электронные переходы между атомами неметаллов</i> .....	88

<b>Глава 3. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ</b> .....	92
Люминесценция для диагностики минералов (шеелит, флюорит, рубин, алмаз) и оценки их качества .....	93
Структурные предпосылки для возникновения люминесценции .....	97
Интерпретация люминесценции в рамках зонной теории .....	98
Люминесценция в рамках теории кристаллического поля .....	101
Люминесценция в рамках теории молекулярных орбиталей .....	105
Применение люминесцирующих кристаллов .....	106
Монокристалльные сцинтилляторы .....	107
<b>Глава 4. ЛАЗЕРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ</b> .....	112
Принцип устройства лазера .....	113
Основные типы лазеров.....	117
<i>Твердотельные лазеры</i> .....	118
<i>Газовые лазеры</i> .....	124
<i>Полупроводниковые лазеры</i> .....	127
Лазерные светодиоды и оптическая накачка .....	129
Применение ИК-лазеров в волоконных линиях связи .....	131
Лазерные кристаллы в аналитических установках на борту космических аппаратов .....	134
<b>Глава 5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ</b> .....	139
Поляризованный свет .....	139
Показатель преломления .....	140
Двупреломление кристаллов.....	141
Оптическая индикатриса .....	142
Оптическая дисперсия.....	144
Связь поляризуемости атомов с показателем преломления.....	145
Анизотропия поляризуемости .....	148
Влияние структурных особенностей на оптические свойства .....	149
Оптические свойства твердых растворов .....	154
Плотность и показатель преломления .....	155
Блеск минералов .....	157
<b>Глава 6. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ</b> .....	159
Магнитные моменты электрона и атома.....	160
Диамагнетизм .....	163
Парамагнетизм .....	164
Магнитная восприимчивость.....	165
Ферромагнетизм .....	168
Антиферромагнетизм.....	173
Ферримагнетизм.....	175
Некоторые минералы, иллюстрирующие связь магнитных свойств и структуры.....	178
Магнитокалорический эффект.....	180

Квантовые спиновые жидкости .....	182
Магнитная симметрия .....	185
<b>Глава 7. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ .....</b>	<b>188</b>
Диэлектрическая проницаемость и диэлектрическая восприимчивость .....	189
Электрическая поляризация диэлектриков .....	189
Пьезоэффект и электрострикция .....	190
Кварц и лангасит $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ как генераторы ультразвуковых колебаний .....	193
Пирозлектрики и сегнетоэлектрики .....	195
Точечные группы и доменное строение сегнетоэлектриков .....	197
Упорядочение водородных связей в кристаллах сегнетоэлектриков .....	201
Сегнетоэлектрики с октаэдрическими каркасами .....	206
Сегнетоэлектрики в нелинейной оптике .....	208
Мультиферроики .....	213
<b>Глава 8. СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ .....</b>	<b>218</b>
Проводимость полупроводников .....	219
Эффект Холла или как определяют тип проводимости полупроводника .....	221
Полупроводниковые материалы в солнечных батареях .....	222
Тонкослойные ячейки, применяемые в солнечных батареях .....	223
Слоистые гибридные структуры .....	224
Полупроводники и электриды .....	227
Неорганические электриды .....	228
Двумерные электриды .....	229
Применение электридов в оптоэлектронике .....	230
<b>Глава 9. ИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ ИЛИ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ .....</b>	<b>233</b>
Основные структурные предпосылки для ионной проводимости .....	233
Ионные проводники со структурным типом NASICON .....	236
Перемещение ионов в структурах проводящих кристаллов .....	238
Минералы и минералоподобные соединения с перспективами применения в металл-ионных батареях .....	240
Катодные материалы в Li-ионных батареях .....	242
Энергоемкость катодных батарей .....	244
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>246</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>248</b>

*Научное издание*

**Дмитрий Юрьевич Пушаровский**

# **СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ**

Редактор издательства: *Л.В. Филиппова*  
Компьютерная верстка *М.В. Стариковой*

Подписано к печати 00.00.2022  
Формат 70×100<sup>1/16</sup>. Бумага офсетная.  
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Уч. изд. л. 30,0  
Тираж 200 экз. Заказ №

ООО «Издательство ГЕОС»  
119017, Москва, Пыжевский пер., 7, к. 332  
Тел./факс: (495) 959-35-16, 8-926-222-30-91  
e-mail: [geos-books@yandex.ru](mailto:geos-books@yandex.ru)  
[www.geos-books.ru](http://www.geos-books.ru)

Отпечатано в полном соответствии с качеством  
предоставленного электронного оригинал-макета  
в ОАО «Альянс «Югполиграфиздат»», ООО ИПК «Панорама»  
400001, г. Волгоград, ул. КИМ, 6. Тел. (8442) 26-60-10, 97-49-40