

Лекція № 4

Тема: Наноструктурні метали

ПЛАН ЛЕКЦІЇ

1. Визначальні особливості металів.
2. Аморфні та наноструктурні сплави.
3. Наноструктуровані квазікристали.

Рекомендована література

1. Поплавко Ю.М. Нанофізика, наноматеріали, наноелектроніка : навчальний посібник / Ю.М. Поплавко, О.В. Борисов, Ю.І. Якименко. – К. : НТУУ «КПІ», 2012. – 300 с.
2. Проценко І.Ю. Основи матеріалознавства наноелектроніки : навчальний посібник / І.Ю. Проценко, Н.І. Шумакова. – Суми : Видавництво СумДУ, 2004. – 108 с.
3. Назаров О.М. Наноструктури і нанотехнології / О.М. Назаров, М.М. Нищенко. – Київ : НАУ, 2012. – 248 с.
4. Погосов В.В. Нанофізика і нанотехнології / В.В. Погосов, Ю.А. Куницький, А.В. Бабіч, А.В. Коротун, А.П. Шпак. – Запоріжжя : ЗНТУ, 2011. – 381 с.
5. Заячук Д.М. Нанотехнології і наноструктури / Д.М. Заячук. – Л. : Львівська політехніка, 2009. – 580 с.
6. Поплавко Ю.М. Мікроелектроніка і наноелектроніка. Вступ до спеціальності. / Ю.М. Поплавко, О.В. Борисов, В.І. Ільченко, Ю.І. Якименко. – К. : НТУУ «КПІ», 2010. – 160 с.
7. Однодворець Л.В. Основи оптоелектроніки. Конспект лекцій / Л.В. Однодворець. – Суми : Видавництво СумДУ, 2010. – 44 с.

НАНОМАТЕРІАЛИ І НАНОТЕХНОЛОГІЇ

1. Наноструктурні метали

Найважливішою електричною властивістю металів (як об'ємних, так і нанокристалічних) є висока електропровідність. Крім металів, в електроніці провідниками електричного струму можуть бути й інші тверді тіла, наприклад, сильнолеговані напівпровідники. Твердими провідниками, крім металів, є деякі модифікації вуглецю, а також оксиди металів і халькогеніди, які також широко використовуються в мікро- та наноелектроніці. Однак *метали* і їх *сплави*, безумовно, найважливіші провідникові матеріали (рис. 2.1). Зазвичай метали мають полікристалічну структуру, але дедалі більшої значущості у техніці набувають аморфні метали. Наноструктуровані метали (квазі- та нанокристалічні) займають проміжну позицію між звичайними й аморфними металами.

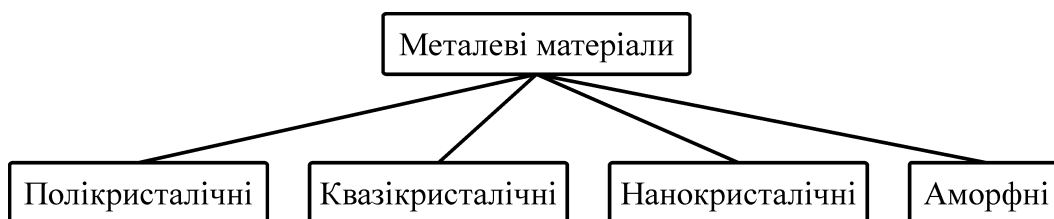


Рис. 2.1. Класифікація металів і сплавів за їх структурою

Саме метали, завдяки їх високій електропровідності, найчастіше використовують для виготовлення провідних сполук у мікросхемах та наноприладах. Інколи виникає потреба у застосуванні матеріалів *зниженого опору* – надпровідників і кріопровідників. З іншого боку, широко застосовують і матеріали *підвищеного опору* для виготовлення резисторів, датчиків і електронагрівальних елементів.

1.1. Визначальні особливості металів

Металам (від грец. *metallon* – шахта) притаманні характерні *металеві властивості*: висока електрична провідність, здатність добре відбивати світлові хвилі (блиск), пластичність, висока теплопровідність.

До металів належать як деякі елементи (прості речовини), так і їхні сплави, а також металеві сполуки, зокрема інтерметаліди. Іноді металами називають інші речовини, що мають ті або інші металічні властивості, наприклад, синтетичні метали (інтеркалати), органічні метали та ін.

Серед 112 елементів таблиці Менделєєва 90 – метали. Межа між металами і неметалами проходить по діагоналі від бору В до астату At. Але щодо деяких елементів, наприклад германію Ge і сурми Sb, немає єдиної думки; більш правильно вважати Ge напівпровідником, а Sb – напівметалом. Цікаво відзначити, що олово Sn існує як у металічній (β -Sn), так і в напівпровідниковій (α -Sn) модифікації. У Ge, Si, P і деяких інших неметалах за високих тисків виявлено модифікації з металічною електропровідністю. Вважається, що за досить високого тиску *всі речовини* можуть набувати металічних властивостей. Тому, чи є той або інший елемент металом чи неметалом, варто з'ясовувати не тільки на підставі розгляду фізичних властивостей простої речовини, але й з урахуванням її хімічних властивостей. Саме тому для елементів, розміщених на межі між металами й неметалами, застосовують термін «напівметали».

Раніше характерними ознаками металів вважали тільки блиск, пластичність і ковкість. Однак металічний блиск притаманний і деяким неметалам, наприклад, напівпровідникам. Пластичність також не є визначальною властивістю металів, оскільки відомі й крихкі метали. Тому найбільш характерною фізичною ознакою металів треба вважати *від'ємний температурний коефіцієнт електричної провідності*, тобто зниження електричної провідності з підвищенням температури.

Метали характеризуються особливим видом хімічного зв'язку – металічним, за якого кристалічні ґратки утворюються позитивними іонами, тоді як їхні валентні електрони делокалізовані на всьому просторі кристалічної ґратки. Тому метали можна моделювати як ґратку з позитивних іонів, насичену електронним газом, який компенсує сили взаємного відштовхування позитивних іонів.

За будовою електронних оболонок метали поділяють на чотири групи:

- 1) *s*-метали: усі *s*-елементи, крім H і He;
- 2) *p*-метали: елементи третьої групи (крім B), а також Sn, Pb, Sb, Bi, Po;
- 3) *d*-метали: перехідні елементи;
- 4) *f*-метали: перехідні елементи лантаноїдної групи.

Метали перших двох груп іноді називають простими. З цих груп вирізняються деякі більш вузькі групи: із *s*-металів – лужні метали та лужноземельні елементи, із *d*-металів – метали платинової групи. Група рідкісноземельних елементів включає як *d*-, так і *f*-метали (підгрупа Sc і лантаноїди).

Згідно з технічною (або геохімічною) класифікацією елементів виокремлюють:

- чорні метали – Fe;
- важкі кольорові метали – Cu, Pb, Zn, Ni та Sn;
- легкі метали (з густиною меншою ніж 5 г/см^3) – Al, Mg, Ca і т. д.;
- напівметали – C (графіт), Sb, Bi, Hg та ін.;
- коштовні метали – Au, Ag і платинові метали;
- легувальні (або феросплавні) метали – Mn, Cr, W, Mo, Nb, V та ін.;
- рідкісні метали, що розбиваються, у свою чергу, на кілька груп;
- радіоактивні метали – U, Th, Pu та ін.

Більшість металів кристалізується в одному з трьох структурних типів: у кубічному і гексагональному щільному упакованні, а також в об'ємцентричній кубічній ґратці. У щільних упакованнях кожен атом на однакових відстанях має 12 найближчих сусідніх атомів. В об'ємцентричних кубічних ґратках кожний атом має вісім рівновіддалених сусідніх атомів, а ще шість сусідніх атомів розміщені на трохи більшій (на 15 %) відстані. Тому координаційним числом у цій структурі вважають 14 ($8 + 6$). Міжатомні відстані в кристалічній структурі металів характеризуються металевим іонним радіусом.

Під час плавлення метали зберігають свої електричні, теплові й оптичні властивості. Поблизу температури плавлення у рідких металах

спостерігається приблизно такий самий близький порядок, як і в кристалічних металах. Однак з підвищенням температури близький порядок розплаву порушується аж до повного розупорядкування.

Фізичні властивості металів змінюються в дуже широких межах. Так, **температура плавлення** металів становить від мінус 39 °С (Hg) до 3380 °С (W), а **густина** – від 0,53 г/см³ (Li) до 22,5 г/см³ (Os). Питомий **електричний опір** ρ за температури 25 °С має значення від 1,6 (Ag) до 140 (Mn) мкОм·см. **Температурний коефіцієнт питомого електричного опору** змінюється від $5 \cdot 10^{-3}$ (Hg) до $9 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹ (Be).

У металах спостерігається **термоелектронна емісія** (здатність випускати електрони за високої температури). Емісія електронів виникає також під дією електромагнітного випромінювання у видимій і ультрафіолетовій областях спектра (**фотоелектронна емісія**), а також під дією зовнішніх електричних полів високої напруженості (**тунельна, або автоелектронна емісія**). У разі бомбардування поверхні металів електронами відбувається **вторинна електронна емісія**, а іонне бомбардування зумовлює **іонно-електронну емісію**. Нарешті, якщо поверхня металу взаємодіє з плазмою, спостерігається **вибухова електронна емісія**. Перепад температури викликає в металах появу електричної напруги (**термоелектрорушійної сили**).

Випромінювання оптичного діапазону майже цілком відбивається поверхнею металів, унаслідок чого вони стають непрозорими й мають характерний металічний блиск. Але деякі метали, наприклад золото (Au), у вигляді тонкої фольги частково прозорі. Віддзеркалене від поверхні металів плоскополяризоване світло стає еліптично-поляризованим.

Для використання металів як конструкційних матеріалів найважливішим є поєднання механічних властивостей – **пластичності та в'язкості з підвищеною міцністю, твердістю й пружністю**. Ці властивості залежать не тільки від сполуки й чистоти металу, але й від досконалості його кристалічної ґратки (від наявності дефектів), а також від інших особливостей структури, зумовлених попереднім термічним і механічним обробленням зразка.

1.2. Аморфні та наноструктурні сплави

В останні роки виявляється значний інтерес до аморфних твердих тіл, що мають структуру *близького атомного порядку*. Та обставина, що в розміщенні атомів немає далекого впорядкування, часто приводить до таких змін фізичних властивостей, яких важко або неможливо домогтися у твердому тілі з регулярною кристалічною структурою. Деякі з цих властивостей виявилися дуже важливими як для практичного застосування, так і для наукового дослідження.

Аморфні метали за своїми властивостями ближчі до наноструктурних, ніж до об'ємних металів. Натепер розроблені технології, які дають змогу перетворити аморфні метали в наноструктурні, і саме в них досягаються рекордні технічні параметри.

З наукового погляду аморфні тверді тіла є цікавими об'єктами для фундаментальних досліджень, оскільки поглиблюються знання з фізики конденсованих середовищ і з'являється унікальна можливість вивчати неупорядковані системи у твердому стані. Однак практичний інтерес до аморфних металевих сплавів переважає. Наприклад, в аморфних сплавах *температурний коефіцієнт електричного опору* може бути близьким до нуля в широкому інтервалі температур; *корозійні властивості* аморфних сплавів на основі заліза з невеликими домішками хрому значно поліпшені. Такі аморфні металеві сплави виявляються більш стійкими до корозії, ніж неіржавійна сталь у звичайному полікристалічному стані.

Однак найбільший інтерес становлять *магнітні властивості* аморфних матеріалів. Деякі аморфні металеві сплави, що складаються з феромагнітних компонентів, є *магнітом'якими матеріалами*, характеристики яких кращі, ніж пермалоїв (сплавів заліза з нікелем), і одночасно ці ж сплави механічно міцні, як і високотверді сталі. Крім того, аморфні магнітні сплави відрізняються від полікристалічних сплавів більш слабкою залежністю магнітних властивостей від частоти, що дає змогу використовувати їх у більш високочастотному діапазоні (у якому зазвичай застосовуються ферити).

Склоподібні аморфні металеві сплави, у тому числі й магнітні, відомі порівняно давно. Нанокристалічні феромагнітні сплави застосовують як магнітом'які матеріали з низькими значеннями коерцитивної сили й надвисокою магнітною проникністю. Найбільшої намагніченості можна досягти за розміром наночастинок близько 3 нм. Однією з причин є підвищення питомої намагніченості атома. Крім того, у малих частинках не може істотно виявлятися магнітна анізотропія. Тому за більш низьких температур ефект малих зерен виявляється сильніше – саме в цьому діапазоні зростають коерцитивні властивості в звичайних феромагнетиках (рис. 2.2). Перспективи застосування магнітних наноматеріалів зростають, і не тільки для магнітом'яких і магнітотвердих матеріалів (див. підрозд. 2.6).

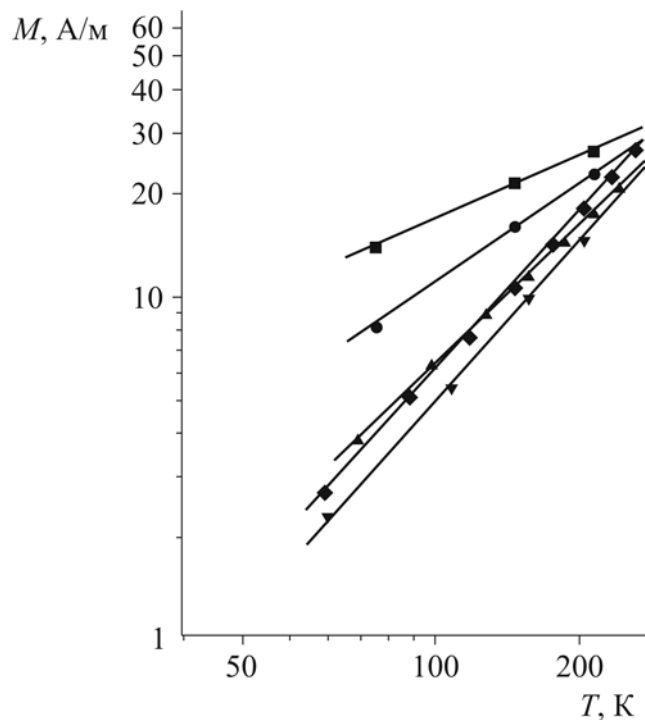


Рис. 2.2. Температурна залежність намагніченості наночастинок заліза в матриці MgF_8 за різних розмірів кристаліту Fe:

■ – 3 нм; ● – 4 нм; ▲ – 5 нм; ▼ – 6 нм; ◆ – 7,5 нм

Аморфні металеві стекла поділяють на дві великі групи: сплави *метал–металоїд* і сплави *метал–метал*.

До сплавів *метал–металоїд* належать сплави *перехідних* металів (Fe, Co, Ni, Re, Ti, Pd та ін.) з металоїдами (B, C, P, Si), атомна маса яких становить 15–25 %.

До сплавів *метал–метал* належать сплави:

- перехідних металів (наприклад, Nb–Ni, Zr–Pd та ін.);
- простих металів (Mg–Zn, Mg–Cu та ін.);
- простих металів з перехідними металами (Ti–Be, Zr–Be та ін.);

- простих металів з рідкісноземельними металами (La–Al, La–Be та ін.);
- перехідних металів з рідкісноземельними металами (Gd–Co, Tb–Co та ін.).

Крім бінарних сплавів, з наведених елементів можуть бути утворені численні багатокомпонентні аморфні сплави.

Методи створення твердих тіл з аморфною структурою досить різні. Вибір тих або інших методів створення аморфної структури залежить від хімічного складу, необхідної форми зразка й інших умов. Методи виготовлення матеріалів з аморфною структурою поділяють на три великі групи відповідно до вихідного агрегатного стану:

- методи виготовлення аморфних металевих сплавів із *газоподібного* стану речовини;
- створення аморфних металевих сплавів із *рідкого* стану;
- виготовлення аморфних металевих сплавів із *твердофазного* стану.

Ці методи за відповідної зміни технології застосовують також і для створення матеріалів з полікристалічною і навіть монокристалічною структурою. Наприклад, тонкі плівки й фольга, що мають аморфну структуру, осаджуються на підкладку шляхом конденсації атомів з вихідного *газоподібного* стану.

Є кілька технологічних методів:

- вакуумне термічне напилювання;
- катодне та іонно-плазмове розпилення;
- розкладання (осадження) у тліючому розряді;
- хімічне осадження з парової фази й ін.

Кожний з цих методів має свої переваги та недоліки і застосовується залежно від матеріалу, що розпорошується, і його призначення. Ці методи застосовують для виготовлення як аморфних металів, так і аморфних діелектриків.

Для виготовлення аморфних матеріалів з *рідкої фази* (тобто з розплавів) необхідно створити такі умови процесу охолодження, у яких зберіга-

лися б як гомогенний, так і ізотропний стан розплаву для запобігання процесам кристалізації і створення зародків. У загальному випадку аморфні матеріали з рідкого стану можна отримати різними способами:

- загартуванням з розплаву;
- електролітичним методом;
- газополуменевим методом;
- лазерним обробленням поверхні.

Практика показала, що розплави речовин сильно розрізняються за схильністю до утворення аморфного стану. Наприклад, деякі метали (Pb, Cu, Ag, In та ін.) взагалі не вдається здобути в аморфному стані – навіть у разі швидкої конденсації парів металу на підкладку, охолоджену до 4,2 К. Водночас схильність до склоподібності виявляють металеві сплави подвійних, потрійних і більш складних систем. Це вказує на визначальну роль атомної структури розплаву й міжатомних зв'язків у формуванні аморфного стану.

Для утворення аморфної твердої фази швидкість охолодження має бути настільки великою, щоб не допустити перекивання кривої швидкості утворення зародків і швидкості зростання кристалів від температури у критичному діапазоні (тобто там, де конкурують кристалізація й утворення аморфної фази). Оскільки процеси створення зародків і кристалізації мають статистичний характер, то для підвищення схильності розплаву до створення склоподібної фази вводять додаткові умови, наприклад, позбавляють матеріал центрів кристалізації.

Лазерний процес передбачає формування склоподібних аморфних структур у тонких поверхневих шарах реальних деталей, виготовлених зі сплавів, шляхом взаємодії речовини за короткий період часу з лазерним випромінюванням високої густини енергії. Основна частина енергії лазерного випромінювання витрачається на швидке плавлення поверхневого шару речовини у той час, як уся маса матеріалу внаслідок короткочасності процесу залишається не нагрітою. Збереження холодної по-

верхні на межі контакту з тонким шаром розплаву зумовлює охолодження зі швидкістю 10^5 – 10^8 К/с. У процесі швидкого плавлення виникає гомогенна рідина, яка після затвердіння утворює твердий аморфний стан з особливими фізико-механічними властивостями.

Електролітичне і хімічне осадження аморфних шарів дають змогу створювати аморфні сплави порівняно низької чистоти, але для створення речовин високої чистоти ці методи непридатні. Перевагою методів є порівняно просте формування плівок з великою площею поверхні.

Досягнення аморфного стану з твердого кристалічного стану нетермічними способами ґрунтується на досить сильному впливі на них зовнішніх сил. Атоми можуть залишати свої рівноважні позиції за рахунок дії зовнішнього імпульсу енергії. Основні методи створення аморфних структур за цією технологією такі:

- іонна імплантація;
- механічне оброблення;
- ударна хвиля;
- твердофазні реакції.

Аналіз експериментальних даних дослідження структури аморфних систем **метал–метал** показав, що для складання аморфної системи найближчими атомами можуть бути як різнойменні, так і однойменні атоми.

Навпаки, у сплавах **метал–металоїд** атоми металоїду зазвичай оточені атомами металу. Міжатомні відстані між різнойменними атомами виявляються меншими, ніж сума атомних радіусів, що свідчить про зміну близького порядку в разі переходу від кристалічного стану до аморфного внаслідок перерозподілу електронної густини.

Топологічні моделі аморфних сплавів ґрунтуються на **кластерах** – атомних групах, подібних до мікрокристалів. Структурними одиницями цих моделей є некристалографічні упорядковані кластери атомів, що відіграють таку ж роль, що й мікрокристали. Типовими (з багатьох можливих) структурними одиницями є тринадцятиатомний *ікосаедр* і пента-

гональний додекаедр (аморфон), характерною особливістю яких є наявність осі симетрії п'ятого порядку (яка «заборонена» у кристалічних структурах з далеким порядком розміщення атомів).

У конфігураціях випадкових щільних упаковок виокремлюють структурні елементи як кристалографічних, так і некристалічних упаковок (див. рис. 1.7).

В останнє десятиліття особливий інтерес становить **нанокристалізація феромагнітних аморфних сплавів** на основі Fe з домішками Nb, Cu, Si, B на основі Co або Fe–Co з домішками Si і B, а також сплавів систем Fe–M–C, Co–M–C, Ni–M–C (де M = Zr, Hf, Nb, Ta). Методом кристалізації таких аморфних матеріалів створюють нанокристалічні сплави з розміром зерна 8–20 нм, що мають унікальні магнітні властивості. Аморфні сплави кристалізуються за малої рухливості атомів, що більше сприяє утворенню кристалітів, ніж їх зростанню, тобто сприяє формуванню нанокристалічної структури.

Добре відомі нанокристалічні сплави $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ системи Fe–Cu–Nb–Si–B названі *finemet*. Ці сплави є м'якими магнітними матеріалами з дуже малою коерцитивною силою H_k , близькою до значення H_k аморфних сплавів на основі кобальту, і високим магнітним насиченням, порівнянним з таким в аморфних сплавах на основі Fe.

Розвиток наноструктури в аморфному сплаві припускає поєднання великої швидкості утворення центрів кристалізації і малої швидкості їх зростання. У сплавах системи Fe–Cu–Nb–Si–B наявність Cu сприяє збільшенню кількості центрів кристалізації і їх рівномірному розподілу в обсязі, Nb сповільнює зростання зерен, а Si зумовлює утворення об'ємцентричної кубічної фази $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$. Відпал аморфного сплаву за температури 740–820 K зумовлює виділення кристалітів упорядкованого твердого розчину $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ розміром 10–15 нм з умістом Si до 13–19 атомних часток, причому кристаліти $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ розділені тонким шаром аморфної фази (рис. 2.3).

Наявність міді знижує енергію активації кристалізації і полегшує зародження об'ємцентричної кубічної (ОЦК) фази $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$. Кристалізація

за вищої температури відпалу зумовлює утворення боридних фаз. Виділення тих або інших фаз залежить від співвідношення між температурою і часом відпалу: кількість об'ємноцентричної кубічної фази збільшується, а аморфної фази – зменшується з підвищенням температури й часу відпалу. Найбільшу магнітну проникність μ і магнітне насичення мають сплави з високим умістом об'ємноцентричної кубічної фази, створені відпалом за температури 780–820 К за одну годину.

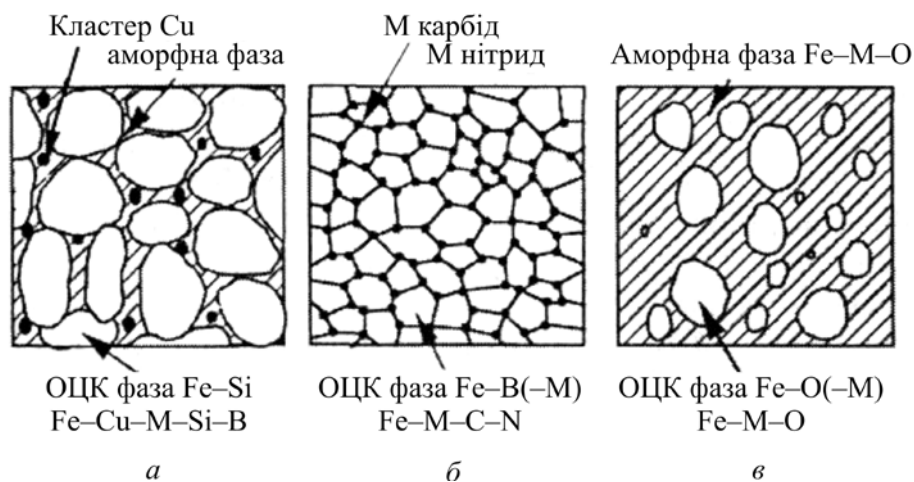


Рис. 2.3. Схематичне зображення мікроструктури типових нанокристалічних м'яких магнітних сплавів, отриманих кристалізацією з аморфного стану

У звичайних феромагнітних сплавах зростання зерен приводить до зменшення коерцитивної сили. Але для нанокристалічних сплавів систем Fe–Cu–M–Si–B (де M = Nb, Ta, W, Mo, Zr, V) коерцитивна сила пропорційна квадрату розміру зерна. Сплав $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ із середнім розміром зерен близько 10 нм має дуже малу коерцитивну силу: $H_k = 0,5$ А/м.

Висока чутливість магнітної проникності, коерцитивної сили, намагніченості насичення, магнітострикції й інших магнітних характеристик цих сплавів до їх мікроструктури спонукали до активних досліджень умов кристалізації аморфних сплавів. Натепер відомі й інші магнітом'які нанокристалічні сплави, отримані кристалізацією аморфних сплавів. Сплави Fe–M–C, Fe–M–B, Fe–M–N і Fe–M–O (де M = Zr, Hf, Nb, Ta, Ti) за середнього розміру зерен 10 нм мають намагніченість насичення 1,5–1,7 Т, проникність $\mu = 4000\text{--}5000$ і мале ($< 10^{-6}$) значення магнітострикції.

Кристалізація аморфних сплавів дозволяє виготовляти не тільки магнітом'які, але й магнітотверді нанокристалічні матеріали з високою коерцитивною силою. Наприклад, відпал протягом однієї години за температури 823 К аморфних м'яких магнітних сплавів $\text{Fe}_{81}\text{Si}_7\text{B}_{12}$ приводить до збільшення коерцитивного поля до 700 разів. Кристалізація за температури 873 К протягом однієї години або швидка кристалізація протягом десяти секунд за температури 923 К аморфного м'якого магнітного сплаву $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{Bi}_{10}$, якщо $H_k < 1$ А/м, дозволяють створювати нанокристалічні сплави з розміром зерен 50–200 нм і $H_k = 3200$ А/м.

Отже, близький порядок в аморфному й нанокристалічному станах сплавів метал–метал, як і в інших аморфних сплавах, є різним і контрольованим, і саме за рахунок впливу близького порядку на магнітні властивості в аморфних і наноструктурних сплавах досягаються високі технічні параметри.

1.3. Наноструктуровані квазікристали

Кристалічні структури визначають як системи з далеким порядком розміщення частинок. Знаючи будову елементарної комірки кристала, через тривимірну періодичність можна передбачити укладання атомів у будь-якій іншій комірці й взаємне розміщення атомів у всій структурі – положення кожного атома відносно іншого атома, віддаленого на будь-яку відстань. Це означає, що *ідеальний кристал* має *трансляційну симетрію*. Структуру такого кристала можна описати за допомогою нескінченного переміщення одиничної елементарної комірки по трьох векторах трансляції.

Трансляційна симетрія забезпечує наявність у кристалі регулярних кристалографічних площин, завдяки яким розсіювання рентгенівського випромінювання створює характерну дифракційну картину з *чітко виявленими вузькими максимумами*. Така особливість дифракційної рентгенівської картини, властива для кристалів, стала їх відмінною характеристикою.

Полікристалічні тіла за своєю будовою подібні до монокристалів, оскільки вони складаються з дрібних хаотично орієнтованих кристалів.

Унаслідок розсіювання рентгенівських променів на полікристалах формуються пучки з конічною симетрією і чітко вираженими дифракційними максимумами, за якими можна визначити як симетрію, так і параметри кристалічної ґратки.

Рентгенівські спектри **аморфних твердих тіл** характеризуються розмитою картиною дифузійного розсіювання без вузьких чітко виявлених максимумів. Аморфний стан – це такий стан твердого тіла, у якому немає тривимірної періодичності. Відповідно до такого визначення аморфної структури терміни «невпорядкований», «некристалічний», «аморфний», «склоподібний» є синонімами. Розміщення атомів у такому тілі, однак, не зовсім випадкове, як у газах. Сили зв'язку, що діють між атомами в аморфному тілі, подібні до сил у кристалі, і, хоча далекого порядку не спостерігається, близький порядок зберігається. Цей близький порядок розміщення атомів характеризується такими параметрами, як довжини й кути зв'язків, а також кількістю найближчих сусідніх атомів. В аморфному стані через порушення структури ці параметри мають певний статистичний розкид, і їх середні значення можуть трохи відрізнитися від значень в ідеальному кристалі.

Квазікристали демонструють особливий, **новий тип симетрії**, відмінний від усіх перерахованих вище випадків. У них виявляються такі елементи симетрії, які раніше вважалися неможливими. Річ у тім, що трансляційна симетрія ідеального кристала накладає тверді обмеження на порядок поворотних осей симетрії, які наявні в кристалі. Ідеальний кристал, крім тривіальної осі *першого* порядку, може мати тільки осі симетрії *другого, третього, четвертого і шостого* порядків. Тільки ці осі забезпечують рівнобіжне перенесення елементарної комірки в процесі її трансляції. Сформоване уявлення про ідеальні кристали суперечить наявності в них осей симетрії *п'ятого, сьомого і вищих* порядків. Елементарні комірки з такими осями не можуть забезпечити повного заповнення навіть площини (і тим більше – об'єму) кристала.

Уперше в 1984 р. Шехтман описав металевий сплав з незвичайними властивостями – віссю симетрії *п'ятого* порядку. Цей сплав було створено швидким охолодженням розплаву алюмінію і марганцю (зі швидкістю охолодження близько 10^6 К/с). У цьому сплаві виявилися зерна у формі правильного додекаедра – тіла з поворотними осями симетрії п'ятого порядку. Як відомо, осі симетрії п'ятого порядку мають два типи з п'яти відомих правильних опуклих багатогранників – *ікосаедр* і *додекаедр* (рис. 2.4). Можливість існування тільки п'яти правильних опуклих багатогранників уперше довів ще Ейлер.

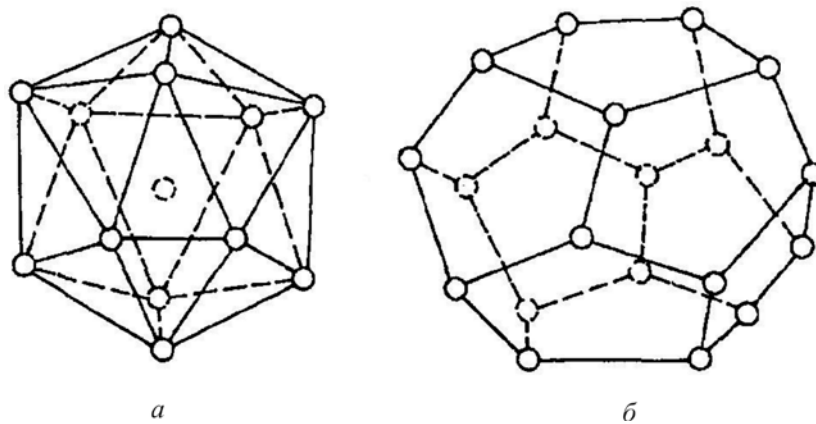


Рис. 2.4. Моделі однієї з квазікристалічних структур:

a – тринадцятиатомний ікосаедр; *б* – двадцятиатомний пентагональний додекаедр

Ікосаедр являє собою правильний багатогранник, що складається з 20 граней – рівносторонніх трикутників – і має 12 вершин та 30 ребер (рис. 2.4, *a*). **Додекаедр** – це правильний багатогранник, що складається з 12 граней (правильних п'ятикутників) і має 30 ребер та 20 вершин (рис. 2.4, *б*).

Ікосаедр і додекаедр описуються однаковими елементами симетрії, зокрема й осями симетрії п'ятого порядку (тому відповідну симетрію називають *ікосаедричною*). Додекаедр та ікосаедр уписуються один в один, подібно до куба й октаедра. Оскільки в ідеальних кристалах вісь симетрії п'ятого порядку заборонена, то ікосаедр і додекаедр в описі трансляційної симетрії в *класичній кристалографії* не використовувалися.

Дифракційна картина розсіювання рентгенівських променів на сплаві алюмінію і марганцю являє собою регулярні максимуми, що відповідають

структурі, яка має *поворотну симетрію n 'ятого порядку*. Подібна дифракційна картина може утворитися тільки в тому разі, коли сама атомна структура має вісь симетрії n 'ятого порядку. Це означає, що ікосаедрична симетрія може бути властива не тільки зерну металу (об'єкта розміром кілька сотень мікронів), але й розміщенню атомів в елементарних комірках.

Виявлена структура, названа «шехтманітом», спочатку видавалася парадоксальною. Різкі рефлекси свідчили про впорядкування атомів у структурі, а наявність осі симетрії n 'ятого порядку – про те, що досліджений матеріал у звичайному розумінні не можна вважати кристалом. Додаткові дослідження «шехтманіту» методом електронної мікроскопії підтвердили однорідність отриманої речовини і збереження обертальної симетрії n 'ятого порядку в мікроділянках розміром кілька десятків нанометрів, що унеможливлювало пояснення незвичайної для кристалів симетрії n 'ятого порядку двійникуванням структури.

Дотепер уже виявлено й синтезовано багато аналогічних структур сплавів, названих *квазікристалами*. Наприклад, квазікристали можна отримати різким охолодженням розплаву алюмінію, міді й заліза, в якому у процесі затвердіння утворюються додекаедричні зерна. У більшості синтезованих квазікристалів за допомогою рентгенодифракційних досліджень були виявлені характерні структури з ікосаедричною симетрією, властивою точковій групі симетрії $m\bar{3}5$, що містить поворотні осі n 'ятого порядку. Крім того, знайдено й інші квазікристали – з поворотними осями симетрії *восьмого, десятого й дванадцятого* порядків (усі ці осі симетрії також «заборонені» у трансляційній симетрії ідеальних кристалів).

Квазікристали зазвичай складаються з атомів металів і (іноді) кремнію, наприклад сплави Al–Li–Cu, Al–Pd–Mn, Zn–Mg–Y, Al–Cu–Co–Si, Al–Ni–Co, Au–Na–Si та деякі інші.

Структура квазікристалів характеризується сполученням нетрадиційної локальної симетрії (наприклад, ікосаедричної) з далеким упорядкуванням, що забезпечує різкі піки дифракційної картини, що спо-

стерігаються в експерименті. Після виявлення квазікристалів з віссю симетрії п'ятого порядку природно залучати для їх модельної характеристики правильні багатогранники: додекаедр та ікосаедр.

Наприклад, ікосаедричні кластери можна використовувати в моделі, що складається з однакових твердих сфер, якими зображують атоми. З чотирьох щільно з'єднаних сфер можна утворити тетраедричну структуру, обмеживши її площинами, що проходять через центри цих сфер, правильний тетраедр. Сполучення 20 таких тетраедрів утворює дещо спотворений ікосаедр. Подібну ж структуру можна побудувати, оточивши тверду сферу 12 рівновіддаленими сферами. Однак між 12 периферійними сферами, що зображують атоми, неминуче виникають зазори, оскільки в цьому випадку кожен атом буде віддалений приблизно на 5 % один від одного порівняно з відстанню до центрального атома. Щільне заповнення простору такими ікосаедричними кластерами має швидко порушитися, тобто таке ікосаедричне пакування не може поширитися на весь кристал.

Структури, що мають близький ікосаедричний порядок, називають *металевими стеклами*. Вони утворюються в умовах дуже швидкого охолодження (близько 10^6 K/c) деяких розплавів металів. Такі структури мають тільки близький порядок, і, будучи аморфними, формують рентгенівський спектр із широкими розмитими максимумами. У квазікристалах, однак, рентгенівські максимуми виражені чітко.

Для пояснення спектрів квазікристалів висувалася ідея про наявність на межах ікосаедричних кластерів регулярних спотворень, що могли б забезпечити далекий порядок у структурі й, отже, сформувати рентгенівську дифракційну картину з вузькими піками. Тому для характеристики деяких квазікристалів пропонувалися досить складні структурні одиниці, що містять кілька десятків атомів. Але в цьому разі виникала проблема фізичної природи формування і стабільності настільки складних кластерів. Більш того, рентгенівські й нейтронодифракційні методи показали, що в реальних структурах квазікристалів лише мала частина атомів має ікосаедричне оточення.

Таким чином, для забезпечення реально існуючого далекого порядку всі квазікристаличні структури мають бути «нетрансляційно» упорядкованими. Тобто у цих структурах простір заповнюється атомами (молекулами) за певним алгоритмом, коли далекий порядок забезпечується без повної трансляційної симетрії. Без трансляційного обмеження така квазікристалична структура може мати осі п'ятого порядку. Упорядковане розміщення структурних одиниць забезпечує інтерференцію рентгенівських хвиль, розсіяних атомами в певних напрямках, та утворення вузьких і сильних дифракційних рефлексів.

Основні ідеї побудови квазікристалів розглядалися на одновимірних і двовимірних структурах. Забезпечити далекий порядок в **одновимірній (1D)** структурі без трансляційної симетрії можна різними способами. Наприклад, далекий порядок розміщення атомів можна змодельовувати в лінійному ланцюжку атомів з міжатомною відстанню a в разі зсуву кожного атома на відстань

$$\Delta_j = c a \sin(2\pi \sigma_j a),$$

де c – деяке число; j – порядковий номер атома.

Якщо число c ірраціональне, то зсуви всіх атомів будуть різними, навіть якщо розглядати нескінченний ланцюжок з певною кількістю атомів. Створена таким методом одновимірна (1D) структура не має жодної трансляції. Разом з тим координати всіх атомів визначаються єдиним законом, тобто визначена послідовність є абсолютно упорядкованою структурою. Трансляційна симетрія в цьому разі викликана не хаотичним зсувом атомів (що характерно для аморфних структур), а накладенням таких двох неспіврозмірних періодичностей у їх розміщенні, а відношення їх періодів – ірраціональне число. Оскільки випадкових зсувів атомів не спостерігається, то нетрансляційне упорядкування зумовлює дифракційну картину розсіювання рентгенівських хвиль, що характеризується чітко вираженими максимумами. Побудований у такий спосіб ланцюжок атомів є прикладом 1D-квазікристала. Цей приклад показує доцільність використання ірраціональних чисел для побудови моделей квазікристалів.

Як математичну модель *двовимірних (2D)* квазікристалів можна використати «мозаїку Пенроуза» (рис. 2.5). Ця структура принципово відрізняється від класичних «застиглих» форм ідеальних кристалів. Пенроуз розробив алгоритм заповнення нескінченної площини без порожнеч і перекриттів фігурами всього двох видів. Обидві фігури, необхідні для побудови мозаїки Пенроуза, являють собою ромби з однаковими сторонами. Внутрішні кути «широкого» ромба дорівнюють 72° і 108° , а внутрішні кути «вузького» ромба – 36° і 144° .

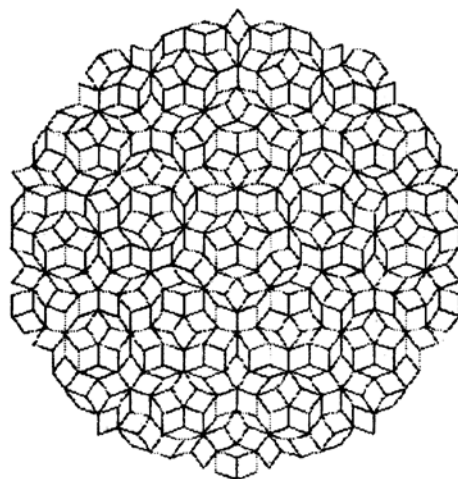


Рис. 2.5. Мозаїка Пенроуза – зразок двовимірної квазікристалічної структури

Мозаїкою з таких ромбів можна заповнити весь «нескінченний» простір на площині, але тільки за спеціального вибору кутів цих ромбів. Примітно, що відношення кількості «вузьких» ромбів до кількості «широких» ромбів точно дорівнює величині *золотого перерізу*. Золотим перерізом називають певне число $(\sqrt{5} - 1)/2 = 0,618\dots$, що дорівнює відношенню двох частин цілого (Φ і S), яке підпорядковується такому правилу: відношення більшої частини Φ до цілого дорівнює відношенню меншої частини S до більшої частини: $\Phi/(\Phi + S) = S/\Phi$.

Оскільки золотий переріз являє собою ірраціональне число, то і в розглянутій мозаїці неможливо виділити яку-небудь елементарну комірку, що містить цілу кількість ромбів кожного виду за будь-якої трансляції, якою можна було б заповнити площину. Отже, мозаїка Пенроуза не є 2D-кристалом у традиційному розумінні, але являє собою **2D-квазікристал**.

Важливо звернути увагу на такі факти:

- істотно те, що побудова мозаїк реалізується за визначеними алгоритмами, тобто мозаїки є не випадковими, а упорядкованими структурами;
- розрахунком розсіювання рентгенівських променів для структури,

утвореної атомами, розміщеними у вершинах фігур мозаїки Пенроуза, було виявлено, що дифракційна картина має поворотну симетрію ***п'ятого порядку***. Річ у тім, що мозаїка Пенроуза містить правильні десятикутники, що мають абсолютно однакові орієнтації;

– ромби мозаїки (з рівнобіжними сторонами) утворюють п'ять сімей паралельних ліній. Лінії з різних сімей перетинаються під кутами, кратними куту 72° .

Отже, у мозаїці Пенроуза є далекий порядок, що й забезпечує дифракційну картину з поворотною симетрією п'ятого порядку.

Після відкриття «шехтманіту» було вивчено і ***тривимірне (3D)*** узагальнення мозаїки Пенроуза, що має ікосаедричну симетрію. Експериментальні дослідження показали, що в реальних квазікристалах більшість атомів мають такі найближчі сусідні атоми, які розміщені у вершинах правильного додекаедра. Однак у разі побудови структури з твердих сфер із двадцятьма вершинами додекаедра реальні атоми займають не більше восьми вершин. Тому перша координаційна сфера кожного атома може змінюватися.

Подібні структури, що мають як близький, так і далекий порядок (але не звичайний трансляційний), можна побудувати з ромбоєдрів тільки двох типів: один з ромбоєдрів – стисканням куба вздовж його просторової діагоналі, другий – розтяганням куба вздовж його просторової діагоналі. У двох протилежних вершинах першого ромбоєдра сходяться три однакові тупі кути граней:

$$\alpha_c = \arccos(-1/3) \approx 109^\circ 39''.$$

У двох протилежних вершинах другого ромбоєдра сходяться три рівні гострі кути $\alpha_d = \pi - \alpha_c \approx 70^\circ 32''$. Всі грані обох ромбоєдрів однакові, а довжини просторових діагоналей утворюють золотий переріз.

Щільно упакувавши такі ромбоєдри, можна побудувати кластери із симетрією ікосаедра. У «нескінченній» тривимірній мозаїці відношення кількості ромбоєдрів одного типу до кількості ромбоєдрів іншого типу,

так само, як і в «паркеті» Пенроуза, дорівнює величині золотого перерізу. Цю мозаїку також не можна створити традиційною трансляцією одного елементарного осередку. Розрахунки дифракційної картини, побудованої розсіюванням рентгенівських променів, виявилися близькими до тих, що були розраховані для «шехтманіту».

Алгоритм пакування $2D$ -ромбів або $3D$ -ромбоедрів у мозаїках Пенроуза складається з декількох кроків і тому має альтернативи. Зі зростанням реального квазікристала можливі збої алгоритму побудови структури, тому в квазікристалі можуть утворюватися ділянки з її порушенням. Подібні аморфні вкраплення розширюють піки на рентгенівській дифракційній картині, що й спостерігається в експериментах. Крім того, свідченням наявності локальних ділянок безпорядку є низька електропровідність синтезованих квазікристалів металевих сплавів, у той час, як щільнопаковані структури, побудовані за алгоритмом Пенроуза, мають добре проводити електричний струм.

Квазікристали зазвичай отримують різким охолодженням сплавів, у мікроструктурі яких переважають нетрансляційні осі симетрії. Тому в умовах нерівноважного охолодження – методом «теплового шоку» – виникають і стабілізуються передусім ті структури близького порядку (наприклад ті, що мають осі п'ятого порядку), які характерні для локальної електронної структури розплаву й не заборонені симетрією кулі. Ці структурні елементи (у розгляданому випадку з осями п'ятого порядку) залишаються в «застиглій» після теплового удару структурі і забезпечують у ній далекий порядок. Річ у тім, що утворювані кластери можуть мати достатню енергію внутрішнього зв'язку, щоб протистояти тепловому руху й зберігати елементи симетрії, неординарної для ідеального (трансляційного) далекого порядку. Сплав, що зазнав різкої зміни температури, властиві «статичні» елементи симетрії, забезпечувані динамікою трансляційної ґратки. Тому властивості такого сплаву стають нетрадиційними.