

CRYSTALS: UNIVERSAL AND UNIQUE NATURE

L. B. ZUEV

Considered are regularities of the formation and structure of crystalline solids and their basic physical properties, with particular emphasis on the use of crystals for signal conversion as well as on crystal strength and on crystal failure. Remarkable role of crystalline state in the problems of solid state physics is discussed. These problems can only be solved because of the multiplicity factor of crystalline structure.

Рассмотрены закономерности образования и строения кристаллических твердых тел и их основные физические свойства. Особое внимание обращено на использование кристаллов для преобразования сигналов, а также на прочность и разрушение кристаллов. Обсуждается удивительная роль кристаллического состояния в проблемах физики твердого тела, которые могут быть решены только благодаря фактору повторяемости кристаллических структур.

КРИСТАЛЛЫ: УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ И ИСКЛЮЧИТЕЛЬНОСТЬ

Л. Б. ЗУЕВ

Томский государственный университет

*Кристаллы, кристаллы, соцветья
во мглу погруженной земли.
Когда расцвели вы, на свете
другие цветы не цвели.
Нацежен был мало-помалу
из мрака лучистый хрусталь,
чтоб стало под силу кристаллу
вместить неуместимую даль.
Тускла на свету, но как факел
кристалла живая свеча
пылает во мраке... Во мраке —
начало любого луча.*

Мигель де Унамуно

ВВЕДЕНИЕ

В громадных, необозримых пространствах Вселенной вещество находится в редком для нашей Земли состоянии — в виде плазмы (звезды) и межзвездного газа. И только в холодных, заброшенных уголках мироздания возникает конденсированное состояние вещества, появляются жидкости и твердые тела. Именно они так привычны для нас в наших земных условиях, но всегда необходимо помнить, насколько редки эти уголки и насколько далеко друг от друга они находятся. Удивительнее всего, пожалуй, то многообразие форм существования твердых тел, которое характерно для Земли и к которому мы так привыкли, что не замечаем и не хотим удивляться. Но окружающее нас вещество находится в одном из самых удивительных состояний — в высокоупорядоченной кристаллической фазе. Почти все вокруг, по крайней мере в неживой природе, и почти все, что мы умеем производить и изготавливать сами, имеет кристаллическую форму. Редким исключением является вода при обычных температурах. При этом замечательное многообразие типов кристаллов и их свойств не только вызывает изумление, но и позволяет говорить о прямом влиянии кристаллов на всю историю человечества и его культуру.

Подавляющее большинство используемых в современной технике материалов имеет кристаллическое строение. Исключение составляет, пожалуй, только широко известное и используемое стекло — аморфный материал. Его близкие родственники — аморфные металлические сплавы (металлические стекла) до сих пор экзотичны, хотя довольно

уверенно начинают занимать свое место в широком круге используемых человеком материалов. Поэтому, говоря о кристаллах и имея в виду только крупные, красивые, большей частью прозрачные образования, найденные в природе или изготовленные искусственным образом, мы делаем ошибку. Кристаллы — это не только драгоценные камни: простая медная проволочка или алюминиевая вилка состоят из материала, имеющего кристаллическое строение. Сталь для машин, алюминиевые сплавы для ракет и самолетов, полупроводниковые приборы и многое другое содержат в основе кристаллы разного типа, с разными свойствами, но объединенные одним общим главным качеством: правильным расположением атомов или молекул в пространстве.

Именно эта правильность и является наиболее замечательным свойством кристаллов, привлекающим к ним внимание и завораживающим всякого, кто впервые сталкивается с таким интересным объектом. Вся наука о кристаллах началась с осознания того факта, что независимо от своего происхождения кристаллы одного сорта имеют одинаковые внешние формы и внутреннее строение. Это потребовало использования математических понятий для строгого описания формы кристаллов и, собственно, с этого и началась научная кристаллография. “Учение о природе будет содержать науку в собственном смысле лишь в той мере, в какой может быть применена в ней математика” — эту мысль И. Канта наилучшим образом характеризует ситуация, возникшая к той дате, с которой исчисляется возраст научной кристаллографии.

Эта дата хорошо известна. В 1669 году Н. Стенон открыл закон постоянства углов между гранями кристалла. Именно отсюда ведет свое начало научная кристаллография. Следующая замечательная веха на ее пути — 1774 год. Рене Гаюи формулирует закон целых чисел, согласно которому положение любой грани кристалла в пространстве может быть выражено тремя целыми числами. Основы физической кристаллографии, устанавливающей связь между свойствами кристалла и свойствами атомов, из которых он состоит, были заложены нашим соотечественником М.В. Ломоносовым, догадки которого тем более удивительны, что в годы его жизни не существовало сколько-нибудь правильных представлений о природе атомов и молекул. Настоящий расцвет кристаллографии начался в первые годы XX века. Это связано с использованием рентгеновских лучей, открытых незадолго до этого в 1895 году. Применение таких лучей к расшифровке кристаллической структуры (М. Лауэ, 1912) вооружило исследователей мощнейшим инструментом, позволяющим с точностью до четвертого знака после запятой определять межатомные расстояния в кристаллах. После этого экспериментальные исследования кристаллов двинулись вперед очень быстро, и этот марш продолжается до сих пор.

В России начала XX века возникли две школы кристаллографов. Первая из них возглавлялась Е.С. Федоровым, который, выведя 230 так называемых федоровских групп, создал учение о кристаллах, лежащее в основе современной кристаллографии. Г.В. Вульф больше тяготел к физическому описанию природы кристаллов. Он первым в России начал всестороннее использование рентгеноструктурного анализа для исследований строения кристаллов и получил основное уравнение рентгеноструктурного анализа, известное как уравнение Вульфа—Брэггов. Ученик Вульфа А.В. Шубников, организатор первого в мире Института кристаллографии Российской Академии наук, вошел в историю не только как выдающийся исследователь свойств кристаллов, но и как пионер использования кристаллов в промышленных масштабах.

С середины нашего столетия кристаллография начала интенсивно разделяться на области знания, связанные между собой единым подходом, но сосредоточенные на разных объектах, причем не только относящиеся к традиционной области интересов — неживой природе, но и к области биофизических и биохимических объектов, таких, как вирусы, белки и т.п. Одновременно усиливались связи кристаллографии с другими науками — геологией, химией, металлургией, физикой и химией твердого тела, теорией прочности и пластичности, электроникой и другими. Можно смело утверждать, что само существование и современный уровень этих наук были бы совершенно невозможны без широкого использования кристаллографических понятий, лежащих в самой их основе.

Бывают кристаллы-герои и кристаллы-труженики. Первые из них имеют свою историю, часто трагическую и кровавую; вторые вписаны в историю техники, но те и другие являются неотъемлемой частью истории человечества. Конечно, приключения каждого из кристаллов-героев заслуживают специального рассказа, как это сделал, например, английский писатель У. Коллинз, изложив в романе “Лунный камень” [1] весьма увлекательную, но абсолютно вымышленную историю крупного алмаза. А вот другой пример, на этот раз совершенно правдивый [2, 3]. В Алмазном фонде России хранится алмаз, имеющий собственное имя “Шах”. Он был найден в Индии около 600 лет тому назад. Много раз он переходил от одного властелина к другому, пока наконец в 1739 году не покинул Индию и не стал собственностью персидского шаха. В память об этих переходах на поверхности “Шаха” выгравированы три надписи. Но самая трагическая часть его биографии связана с Россией. В 1829 году в Персии был убит русский посол, известный писатель, автор комедии “Горе от ума” А.С. Грибоедов. Персидский шах, признав вину, подарил России этот бриллиант, который стал одним из семи исторических драгоценных камней, хранящихся сейчас в Алмазном фонде. Многие другие кристаллы, найденные давно или в

наши дни, имеют свою историю [4], но мне кажется, что те тайны, которые открываются исследователю при изучении свойств кристаллов, и те возможности, которые получает инженер, умеющий использовать кристаллы для своих целей, намного интереснее и богаче детективной истории любого самого знаменитого драгоценного камня. Именно об этом я и хочу рассказать в этой статье.

ПОРЯДОК, ФОРМА, ПОВТОРЯЕМОСТЬ

В систематическом каталоге библиотеки в рубрике “Кристаллография” мы найдем несколько десятков книг под таким или близким названием. Многие из них выпущены давно, например [5], а многие сравнительно недавно или даже в последние годы [6, 7]. Авторы всех этих книг обязательно дают в самом начале определение кристалла и оказывается, что это сделать не просто, так как формулировка такого определения уже требует предварительного знания о структуре и о свойствах обсуждаемого объекта. Вот что пишет автор популярного учебника [8] Е.Е. Флинт: “Кристалл — это твердое тело, имеющее ретикулярное (решетчатое) строение.” Взяв это определение за основу, попробуем разобраться в принципах устройства такого любопытного объекта.

Всем специалистам в области кристаллографии или физики твердого тела совершенно ясно, что в случае кристалла мы имеем дело с упорядоченным расположением в пространстве атомов или ионов. В некоторых случаях, например в кристаллах льда или отверженных газов, речь может идти о молекулах. Для краткости далее будем говорить только об атомах, в том числе ионизированных (ионах), если не оговаривается что-нибудь другое.

Итак, кристалл — это упорядоченная в пространстве система атомов. Они расположены правильным образом и чаще всего так, чтобы максимально плотно заполнить объем пространства. Попытавшись расположить вплотную друг к другу стальные шарики от шарикоподшипника, мы получим вполне приличную модель кристаллического строения и быстро убедимся, что число способов, которыми можно разместить шарики, ограничено. С этого момента в попытках описания кристаллов можно пойти двумя путями. Во-первых, если ограничиться только описанием взаимного положения шаров-атомов, то получится геометрическая кристаллография. Во-вторых, можно задаться вопросом о силах связи и перейти к физической теории решетки. Можно мысленно построить кристалл с помощью легко вообразимых операций. Пусть в пространстве имеется прямая, простирающаяся в оба конца. Разместим вдоль нее на одинаковом расстоянии a_1 друг от друга атомы. Параллельно первой расположим в пространстве на расстоянии a_2 от нее другую прямую и также заполним ее атомами. Повторим такую операцию бесконечное число раз и заполним атомами плоскость. Теперь над ней или

под ней на расстоянии a_3 расположим такую же плоскость. Повторим и эту операцию бесконечное число раз. Весь объем окажется заполненным атомами, правильно расположенными в пространстве (рис. 1). Теперь необходим шаг к реальности. В действительности, и прямые, и плоскости не бесконечны. Реальный кристалл имеет ограниченные размеры, но эти размеры всегда очень велики по сравнению с размерами атомов, так что в единице объема кристалла (1 м^3) содержится около 10^{28} атомов.

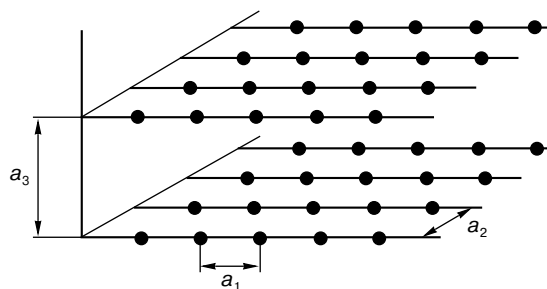


Рис. 1. Схема построения кристалла.

В зависимости от того, как расположены относительно друг друга атомные ряды и атомные плоскости, могут быть получены разные типы кристаллов. В свою очередь тип расположения атомов определяется их взаимодействием между собой, природой связи между частицами. На рис. 2 изображены некоторые из возможных расположений атомов в пространстве для разных кристаллических решеток, а на рис. 3 для сравнения показан внешний вид одной из плоскостей кристалла цинка (так называемая плоскость базиса). Эта плоскость получена

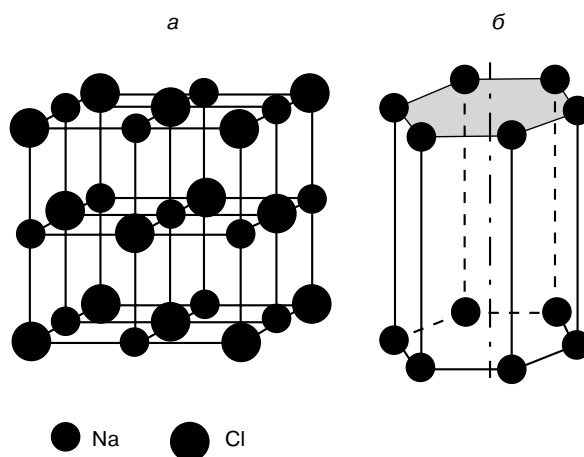


Рис. 2. Примеры кристаллических решеток разных типов: а — решетка кристалла NaCl, б — решетка кристалла цинка (выделена плоскость базиса).

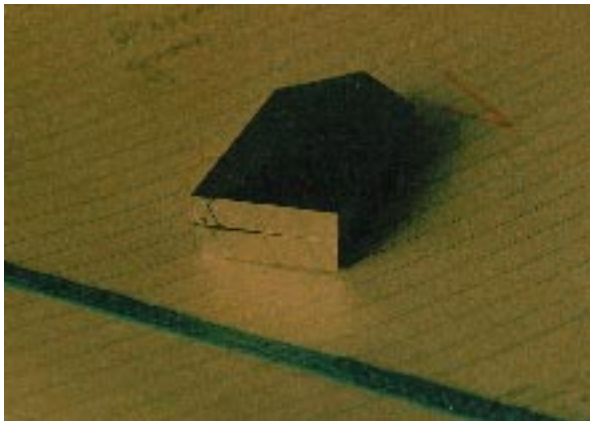


Рис. 3. Скол монокристалла Zn по плоскостям базиса.

при раскалывании кристалла при температуре жидкого азота (77 K). Идеальная зеркальная гладкость такой поверхности связана с внутренним строением кристалла и на первый взгляд представляется загадочной, потому что для получения подобного качества часто необходима специальная шлифовка и полировка.

Не только эта особенность, но и сложная форма некоторых кристаллов кажется загадочной. Действительно, стоит взглянуть на фотографию кристалла кварца (химическая формула SiO_2) на рис. 4. Какие гладкие поверхности, насколько правильные углы между ограничивающими кристалл плоскостями! Даже если попытаться изготовить модель такого кристалла из мягкого, легко обрабатываемого материала, например дерева, то придется сильно постараться, вымеряя углы, согласовывая размеры и отделявая поверхность. А при росте кристалла всё получается само собой, растет ли кристалл в лаборатории или в природе. (На фото показан искусствен-



Рис. 4. Монокристалл кварца с максимальным размером 250 мм.

ный кристалл, но в природе встречаются кристаллы кварца — горного хрусталя не меньшего размера.)

Какими же правилами руководствуется Природа при “изготовлении” таких шедевров? Всё объясняется физически очень просто: это проявление принципа минимума потенциальной энергии. Атомы занимают в пространстве такие положения, чтобы находиться в самых глубоких потенциальных ямах. А кристалл раскалывается по таким плоскостям, чтобы их поверхностная энергия (работа образования новой поверхности) была минимальной. Вернемся к кристаллу цинка на рис. 3. Никакими силами невозможно расколоть его по другим плоскостям, кроме как по плоскости базиса, настолько ее поверхностная энергия ниже, чем у любой другой. Это же относится к хорошо известному хлористому натрию NaCl — поваренной соли. Ее кристаллы всегда раскалываются по плоскостям, составляющим друг с другом прямой угол. Зеркальное отражение от таких плоскостей является причиной блеска крупинки соли в солонке. И здесь они огранены в соответствии с правилами кристаллографии. Подчеркнем, что все эти закономерности проявляются сами собой, без вмешательства человека, возбуждая наш интерес к большим и красивым природным кристаллам разного сорта.

Но все-таки не это главное в кристалле, по крайней мере не это определяет его роль в науке. Известный английский физик Дж. Займан начинает свою книгу “Принципы теории твердого тела” [9] словами: “Теорию физических свойств твердых тел было бы практически невозможно построить, если бы наиболее стабильные структуры для большинства твердых тел не представляли бы собой регулярных кристаллических решеток”. Действительно, если вернуться к той мысленной операции создания кристалла, какую мы сделали чуть раньше, то становится понятно, что взаимное расположение атомов остается неизменным при перемещении из одного объема в другой на большие расстояния. Это свойство можно назвать повторяемостью, оно очень облегчает понимание движущих сил процессов, происходящих в твердом теле, и создание теории для описания его физических свойств. Вообще любая книга по теории твердого тела, в том числе и книга Займана, представляет собой изощренную эксплуатацию главного принципа кристаллографии — принципа повторяемости. Только это позволяет объяснить природу тепловых, электрических, магнитных и прочих важнейших свойств твердого тела, получить правильный результат или по крайней мере правильно сформулировать задачу.

Среди кристаллов один имеет перед физикой твердого тела необыкновенные заслуги. Именно с него она началась и именно на нем отрабатываются первые варианты объяснений и теорий, когда сталкивается с новым классом явлений. Я говорю о кристалле хлористого натрия. Считается, что физика

твёрдого тела ведет свое происхождение с работы М. Борна “Теория твёрдого тела” (1915 год, русский перевод [10], 1938 год), в которой впервые детально исследуется кристаллическая решетка NaCl. В дальнейшем, когда физикам открывались новые области исследований, такие, как прочность и пластичность, радиационная прочность, электроника и т.п., они почти всегда начинали опыты именно с этого простого кристалла, только впоследствии переходя к другим более важным в практическом смысле объектам. Причина этого предпочтения понятна. Частицы в кристалле NaCl взаимодействуют друг с другом по закону Кулона как точечные заряды, то есть максимально простым образом.

Мы в дальнейшем также будем использовать это обстоятельство. Совершенно уникальна роль кристаллов в утверждении квантовой механики. Как известно [11], эта наука родилась как гипотеза, точнее как совокупность гипотез М. Планка, Л. де Бройля, Э. Шредингера, В. Гейзенберга, Н. Бора, М. Борна и других. Однако долго не существовало самого главного — прямых экспериментальных подтверждений волновой природы электрона — основного положения квантовой механики. Это доказательство было получено в экспериментах по дифракции электронов на кристаллах никеля в опытах Д. Томсона, К. Дэвиссона и Л. Джермера. Вот как вспоминает об этом К. Дэвиссон в своей Нобелевской лекции 1937 года [12]:

“Из теории следует, что пучки электронов, подобно пучкам света, обладают волновыми свойствами. Рассеиваясь на подходящей решетке, они должны дать дифракционную картину. Об этой интересной возможности не было указано никем из ведущих теоретиков... Поиск дифрагировавшего пучка был начат осенью 1926 года, но найден он был не раньше начала следующего года. Сначала был обнаружен один пучок, затем, очень скоро, двадцать других. В девятнадцати случаях они были использованы для проверки связи между длиной волны и импульсом частицы. В каждом случае формула де Бройля $\lambda = h/mv$ была подтверждена с точностью до ошибок опыта.”

Как часто бывает в науке, эти эксперименты не только выполнили свою главную задачу — представили прямые экспериментальные доказательства волновых свойств и природы электрона, но и послужили теоретической базой для создания одного из самых главных в современной исследовательской практике физика, химика, биолога, врача прибора — электронного микроскопа, с помощью которого (круг замыкается) в кристаллографию были вовлечены новые для нее объекты: молекулы белков и вирусы. Да и исследования обычных кристаллов неорганического происхождения с помощью электронного микроскопа существенно продвинулись вперед, особенно при анализе дефектной структуры реальных кристаллов как металлических, так и не-

металлических. Полученные этим методом изображения тонких деталей строения кристаллов сейчас украшают любую книгу по кристаллографии [6].

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СИГНАЛОВ

Эра, в которую несколько десятилетий назад вступило человечество, может быть названа эрой информационных технологий. Компьютер стал обычным уже не только в лабораториях, но и дома, компьютеры объединяются во всемирную сеть, выходят компьютерные журналы и проводятся компьютерные конференции. В основе обмена информацией лежит процесс получения и обработки сигналов по определенным правилам. Одной из самых частых задач здесь является преобразование сигнала, например электромагнитного в механический, акустический, оптический, который мог бы восприниматься органами чувств человека. Оказывается, такое преобразование проще и надежней всего выполняется с помощью кристаллов. Использование кристаллов в современной технике практически полностью направлено именно на решение этой задачи, причем природные кристаллы технику уже не удовлетворяют и налажено производство искусственных, аналогичных природным, но лучше их или вообще в природе не существующих.

Рассмотрим для примера преобразование электрического сигнала в механический. Кристаллы диэлектрика, попадая в электрическое поле, поляризуются, то есть ионы одного знака смещаются вдоль поля, а другого — в противоположную сторону. Это, конечно, вызывает деформацию кристалла. Она вряд ли будет большой, но вполне может быть измерена. Отвлекаясь от сложных подробностей, в очень грубом приближении можно считать, что в электрическом поле деформация ϵ есть функция напряженности поля E :

$$\epsilon = f(E) \sim (D_p E + Q_e E^2); \quad (1)$$

здесь D_p — коэффициент пьезоэлектрической связи, а Q_e — коэффициент электрострикции. Соответственно, первый член в (1) называется обратным пьезоэффектом, а второй — электрострикцией.

Поскольку $Q_e \ll D_p$, явление электрострикции использовать в технических целях трудно. Другое дело пьезоэффект. Если в (1) электрическое поле не постоянное, а меняется во времени, то и деформация кристалла в точности повторяет колебания поля. Так можно, например, возбудить высокочастотные ультразвуковые колебания и тем самым преобразовать электрический сигнал в механический (ультразвуковой). Далее, в формуле (1) речь идет об обратном пьезоэффекте. Следовательно, есть и прямой. Действительно, прямой пьезоэффект состоит в преобразовании механической деформации в электрический сигнал, который можно снять с поверхности кристалла, преобразовывать и передавать, пользуясь приемами электротехники и техники связи.

Вот пример остроумного использования прямого и обратного эффектов в одном и том же устройстве. Нередко возникает необходимость сравнения двух последовательных сигналов. Такая проблема важна, в частности, в радиолокации. В этом случае необходимо заставить первый сигнал подождать, пока придет второй. Для этого часть своего пути он должен пройти с меньшей скоростью. В устройстве, называемом ультразвуковой линией задержки, электрический сигнал с помощью обратного пьезоэффекта превращается в ультразвуковой и направляется в звукопровод, изготовленный из стекла, плавленного кварца, кристалла NaCl. Во всех такого рода веществах ультразвуковой сигнал распространяется со скоростью $3 \cdot 10^3$ м/с, что, конечно, значительно меньше скорости распространения электромагнитного сигнала (скорость света $3 \cdot 10^8$ м/с). Если длина звукопровода ~ 1 м, то временная задержка составляет ~ 300 мкс, а за это время как раз успевает подойти следующий сигнал. На выходе из линии задержки ультразвуковой сигнал снова преобразуется в электромагнитный за счет прямого пьезоэффекта, после чего задержанный и незадержанный сигналы можно сравнивать, обнаруживая движение радиолокационных целей.

Интересно использование пьезоэффекта для слежения за состоянием особо ответственных сооружений, таких, как ядерные и химические реакторы, мосты, конструкции самолетов. Здесь необходимо как можно раньше узнать о начале возможного разрушения, пока еще есть возможность предпринять какие-то меры и предотвратить катастрофу. Давно установлено, что появление мельчайших трещин сопровождается излучением слабых ультразвуковых сигналов. Это явление называется акустической эмиссией. Однако излучаемые сигналы обычно настолько слабы, что уловить их очень трудно. Единственный способ регистрации основан на использовании пьезопреобразователей. В этом случае на поверхность ответственной конструкции приклеивается кристалл-преобразователь. Его небольшие деформации при акустической эмиссии преобразуются в электрический сигнал, усиливаются и анализируются. Таким образом удастся зафиксировать начало опасной стадии разрушения задолго до его заметных признаков, заметить пораженную конструкцию или снизить нагрузку на нее.

Особенно эффектно использование кристаллов в оптике. Здесь сразу же вспоминается лазер на кристалле рубина. Рубин (оксид алюминия Al_2O_3 с примесью хрома) — известный в природе драгоценный камень. Но то, что хорошо для драгоценных ювелирных камней, совсем не годится для лазерной техники. Поэтому пришлось наладить искусственное выращивание кристаллов рубина и изготовление из них стержней для лазеров, генерирующих красный свет с длиной волны 694,3 нм (рис. 5). От природных кристаллов лазерные отличаются более

высоким совершенством и равномерным распределением примеси хрома. Но что там греха таить, природные кристаллы, конечно, красивее!

Нельзя обойти вниманием полупроводниковые кристаллы, из которых наиболее известны кремний и германий. В Периодической системе элементов Д.И. Менделеева они находятся в IV группе, там же, где углерод. Так вот, кремний и германий имеют кристаллическую решетку в точности такую, как у алмаза. Она так и называется “решетка алмаза”. Для современной техники, однако, полупроводниковые элементы куда важнее алмазов. Полупроводниковый прибор — пластинка Ge или Si с системой электродов — может иметь размеры в доли миллиметра, а расстояние между электродами иногда бывает меньше 1 мкм. Они почти вытеснили электронные лампы. Это привело к снижению размеров и веса электронной и радиоаппаратуры, к снижению энергопотребления. Вся современная техника пошла по такому пути. Именно это привело к распространению компьютеров, к улучшению связи, к появлению ее космических видов и началу эры информационных технологий, которую я упомянул в начале этого раздела.

Теперь немного об уникальных оптических возможностях кристаллов. Из всех сигналов свет распространяется с максимальной скоростью. Поэтому понятно стремление использовать в информатике оптические сигналы. Но в отличие от электромагнитных, их трудно изменять и вообще обрабатывать. Практически единственная здесь возможность — это применить кристаллы. Вот один пример. Я держу в руках небольшой кристалл странной формы. Его гладкие грани образуют так называемый ромбоэдр — фигуру, каждая грань которой — параллелограмм. Если посмотреть через этот прозрачный кристалл на текст или рисунок, то линии его двоятся. Эти кристаллы известны очень давно. Когда-то предприимчивые моряки привозили их для забавы из

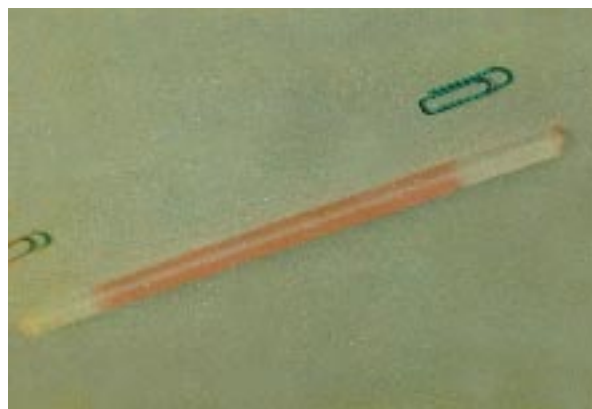


Рис. 5. Рубиновый стержень для твердотельного лазера.

Исландии, за что они получили название “исландский шпат”. Химическая формула очаровывает своей простотой: CaCO_3 — углекислый кальций, кальцит. Кстати, изучение именно этого кристалла в свое время привело Р. Гаюи к закону целых чисел.

Двоение изображения, наблюдаемое с помощью исландского шпата, — это проявление двойного лучепреломления. Все знают из курса физики [13], как трудно понять и объяснить это явление, какие сложные чертежи и расчеты для этого необходимы. А кристалл кальцита легко выполняет эту операцию. Посмотрите на рисунок 6. На нем показано двойное лучепреломление лазерных лучей (зеленого, $\lambda = 530$ нм, и красного, $\lambda = 632,8$ нм). То же может совершать кристалл кварца. Есть искусственные кристаллы, например ниобат лития (LiNbO_3), выполняющий такую операцию безукоризненно, и другие менее известные кристаллы природного или искусственного происхождения.

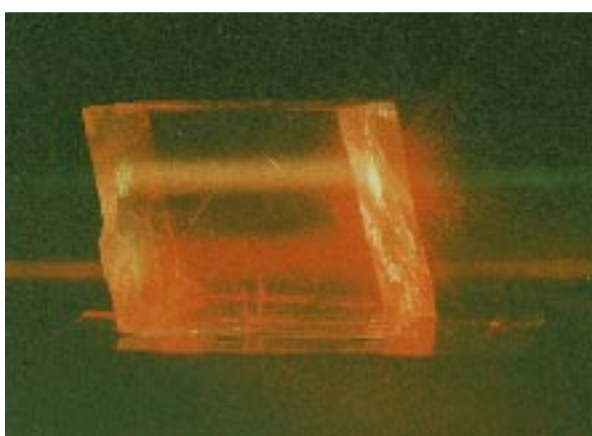


Рис. 6. Двулучепреломление в кристалле кальцита.

Заканчивая этот раздел, я хотел бы сказать, что современное состояние и перспективы техники определяются возможностями используемых в ней кристаллов. Возникла мощная отрасль промышленности, сосредоточенная на производстве различных кристаллов, используемых в электронике, радиотехнике, оптике, лазерной технике, технике измерений — практически везде. В свою очередь приборы, в которых главной частью является тот или иной кристалл, проникли всюду — от космического корабля до домашней кухни (пьезоэлектрическая зажигалка для газовой плиты). Это победное шествие кристаллов-тружеников, природных и искусственных, продолжается, и замены им пока не видно.

ПРОЧНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ

Проблема прочности кристаллов была и остается одной из самых важных в современной технике.

Дело в том, что широко используемые конструкционные материалы в большей части представляют собой сплавы железа (сталь), алюминия (силумин, дюралюминий), меди (латунь, бронза) и некоторых других металлов, и все они имеют кристаллическое строение. В случае металлов мы редко имеем дело с такими правильными и красивыми кристаллами, о которых шла речь раньше. Металлические сплавы имеют так называемое поликристаллическое строение, то есть состоят из отдельных зерен — кристаллов, несколько развернутых друг относительно друга. Для примера на рис. 7 приведена фотография поликристаллического слитка висмута, на котором хорошо видны такие отдельные зерна. Правда, в этом образце зерна специально сделаны очень большими (10 мм), тогда как в реально используемых металлах и сплавах их размеры почти никогда не превышают 0,1 мм.

Существует мнение, и мне кажется, что оно справедливо, что вся история человечества — это история борьбы за прочность. Действительно, самое грубое деление на эпохи, как известно, представляется таким: каменный — бронзовый — железный века. Железный век продолжается до сих пор. Шаг за шагом человек переходил от менее прочного материала к более прочному, это вело к совершенствованию всей используемой техники и расширению ее возможностей. Сейчас в борьбе за прочность счет идет уже только на проценты; из технических материалов выжато практически все, что можно, и каждый последующий шаг дается со все большим трудом.

Какова же прочность материала, чем она определяется? Известный физик Я.И. Френкель [14] сделал простой расчет этой величины, то есть напряжения разрушения кристаллического твердого тела. Повторим этот расчет для кристалла NaCl , который, как говорилось выше, часто используется как модельный материал. Вычислим силу, которую необходимо приложить, чтобы разорвать кристалл с



Рис. 7. Поликристаллический слиток висмута.

единичным (1 м^2) сечением. Кристалл хлористого натрия состоит из ионов двух сортов, Na и Cl, которые взаимодействуют между собой по закону Кулона. Поскольку кристалл кубический, то $a_1 = a_2 = a_3 = a$. Следовательно,

$$\sigma_F = \frac{1}{a^2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a^4}. \quad (2)$$

Здесь $e^2/(4\pi\epsilon_0 a^2)$ — сила взаимодействия между парой ионов разного знака, $1/a^2$ — число таких пар на единицу площади. Значения величин в формуле (2) следующие: заряд иона $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, межатомное расстояние $a \approx 2,81 \cdot 10^{-10}$ м, электрическая постоянная $\epsilon_0 = 8,86 \cdot 10^{-12}$ Кл² · Н⁻¹ · м⁻².

Прodelав необходимые вычисления, получаем $\sigma_F = 1,44 \cdot 10^{11}$ Па и, для того чтобы лучше прочувствовать полученную величину, используем другую размерность:

$$1,44 \cdot 10^{11} \text{ Па} = 1,44 \cdot 10^4 \text{ кг/мм}^2.$$

Безусловно, полученное значение напряжения разрушения кристалла σ_F (прочность) кажется удивительным. Ведь это почти 15 тонн на 1 квадратный миллиметр! Всякий, кто когда-нибудь имел дело с поваренной солью, для которой сделан расчет, не поверит в результат. Да и металлы и сплавы не имеют такой прочности. В чем же дело? Ошибку сделать негде, модель решетки NaCl правильна, а цифра в тысячи раз больше, чем в действительности.

Из неверного на первый взгляд результата следуют два важных вывода. Во-первых, разрушение идет, конечно, не так, как мы молчаливо предполагали, производя расчет. Не все связи разрываются одновременно, они рвутся по очереди, так что справиться с ними значительно проще и усилия нужны более скромные. В этом можно убедиться, наблюдая за процессом развития разрушения. На рис. 8 показана трещина, остановившаяся внутри кристалла окиси магния MgO, очень похожего на NaCl. Видны линии равной толщины — результат интерференции на тонком клине, в который превратилась тонкая трещина. Теперь достаточно приложить небольшую силу, и трещина продолжит свой путь до тех пор, пока не развалит кристалл на две половины и не завершит начатый когда-то, но прерванный на полпути процесс разрушения. Между прочим, это очень интересная и важная проблема — рост трещин. Оказывается, что они способны расти со скоростью до 2 км/с, проходя, например, в стальных трубопроводах сотни метров, что, конечно, влечет непоправимо тяжелые последствия [15].

Второе следствие из нашего расчета связано с тем, что полученная цифра должна, конечно, иметь какой-то смысл, должна чему-то соответствовать. Действительно, величина, которую мы рассчитали, называется теоретической прочностью и характеризует абсолютно идеальный кристалл, не содержащий каких-либо дефектов, с которых начинается

разрушение. Если бы удалось такой кристалл получить, то он бы имел именно теоретическую прочность. И такие кристаллы существуют. Правда, их удается вырастить только очень маленькими, с площадью поперечного сечения около 10×10 мкм и длиной ~10 мм. Называются они нитевидными, а чаще просто усами в соответствии с их формой. Открыты они были случайно, но когда обнаружилась их необычайно высокая прочность, их стали искусственно выращивать. Сейчас получены усы металлов и неметаллов, и у всех них обнаруживается чрезвычайно высокая прочность.

Лет двадцать назад казалось, что если научиться выращивать бездефектные кристаллы большого размера, то проблема прочности будет полностью решена, а расход металла в сотни раз сократится. К сожалению, эти надежды не сбылись. Вырастить идеальный кристалл большого размера или очень дорого, или невозможно. Только в таких областях, как радиоэлектроника, это можно себе позволить. Например, полупроводниковые кристаллы Ge и Si выращиваются практически бездефектными. Таковыми же являются и рубиновые кристаллы для лазеров (рис. 5). Что же касается конструкционных материалов, то здесь пока приходится достигать высоких значений прочности, идя традиционным путем.

И еще одно важное заключение. Оказывается, что многие физические свойства кристаллов, в первую очередь их прочность, определяются не идеальной кристаллической решеткой, а отклонениями от идеальности — дефектной структурой [16]. Умелое использование таких пороков кристалла позволяет управлять его свойствами и приспособлять их к разнообразным требованиям современной техники. Для физика или инженера дефекты являются очень важной составной частью кристалла, без которой он практически не может существовать. Но тема дефектов в кристаллах заслуживает более



Рис. 8. Остановившаяся трещина в кристалле окиси магния.

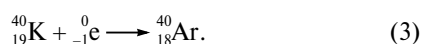
глубокого и всестороннего обсуждения, чем то, которое возможно в этой статье.

КРИСТАЛЛЫ И ВРЕМЯ

Еще одно обстоятельство приходит на ум, когда рассматриваешь кристаллы и думаешь об их внутреннем устройстве. Дело в том, что природные кристаллы образовались в столь отдаленные времена, что им нет аналога в нашем опыте. Действительно, для нас вещи, имеющие возраст в несколько столетий, — уже древность. Египетские пирамиды построены 4 — 5 тысяч лет назад и являются наиболее древними памятниками человеческой культуры, широко известными по фотографиям, описаниям и преданиям. В то же время возраст кристалла кальцита, показанного на рис. 6, не менее 10 миллионов лет. Как представить себе, что более 10 миллионов лет назад в толще пород, находящихся сейчас в современной Якутии [4], сформировались эти кристаллы, которые уже почти никак не изменились за все это колоссальное время. Сменяли одна другую цивилизации, менялось государственное устройство, сменялся общественно-политический строй, да просто за это время, около 2 — 4 миллионов лет назад на Земле появился человек, а ромбоэдр кальцита оставался таким, каким он сформировался и каким он сегодня предстал перед нами. Разумеется, это же относится и к другим кристаллическим минералам, залегающим в толще горных пород, и среди них есть кристаллы значительно более солидного возраста.

Такая устойчивость структуры позволила использовать кристаллы в качестве эталона для определения возраста горных пород. Эта проблема очень важна для геологии и всех других горных наук, но простого решения она не имеет; уж с очень большими временами приходится иметь дело. Тем не менее, если структура со временем не меняется, то возможны изменения химического состава кристалла, связанные только с изменениями входящих в его состав атомов. Атомы, очевидно, могут претерпевать радиоактивный распад, превращаясь в другие, не характерные для данного состава кристалла. На этой идее основан самый распространенный метод определения возраста горных пород, имеющий несколько вариантов. Вот вкратце суть одного из них — калий-аргонового.

Калий — один из часто встречающихся в составе кристаллических минералов элементов. Его изотоп $^{40}_{19}\text{K}$ является радиоактивным. По реакции К-захвата (захват ядром электрона с ближайшей к ядру электронной орбиты) он превращается в изотоп аргона $^{40}_{18}\text{Ar}$:



Что же касается аргона, то он редко встречается в природных кристаллах. Таким образом, чем меньше

$^{40}_{19}\text{K}$ и чем больше $^{40}_{18}\text{Ar}$, тем старше горная порода. Измерив отношение концентраций калия и аргона и зная период полураспада $^{40}_{19}\text{K}$ ($1,32 \cdot 10^9$ лет), можно довольно точно определить ее возраст [17]. Различные варианты таких оценок возраста основаны на использовании реакций радиоактивного распада других элементов (^{238}U , ^{232}Th , ^{87}Rb) [17].

Таким образом, встречаясь с природным кристаллом естественного происхождения, мы имеем уникальную возможность взять в руки предмет, по сравнению с возрастом которого все остальные привычные для нас масштабы исторического времени просто ничто. Разбивая обычный камень, мы всегда должны себе представлять, что поверхность разрушения образовалась в первый раз за миллионы, а иногда и миллиарды лет его существования. Таковы эти уникальные объекты, окружающие, тем не менее, нас со всех сторон на нашей кристаллической Земле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой статье я попытался дать синтетическое представление о роли кристаллического состояния в современной нам цивилизации. Действительно, мало говорить о применении кристаллов в науке, даже вообще и в технике. Мы видели, что с кристаллами связаны исторические и эстетические проблемы, нетрудно также вспомнить и о проблемах экономических, не затронутых в настоящей статье. Живя на Земле, сложенной кристаллическими породами, мы, безусловно, никак не можем отвлечься от проблемы кристалличности. Иногда даже может показаться, что все остальные встречающиеся в наших условиях состояния — жидкое и газообразное — некоторое досадное исключение из всеобщего правила кристалличности. И действительно, достаточно понизить температуру на несколько десятков градусов, и жидкая вода кристаллизуется, а если еще снижать температуру, то закристаллизовать можно и газы, в том числе и благородные.

Осознание той выдающейся роли, которую играют кристаллы во всех областях науки и техники, приводит к мысли о том, что вся наша культура выглядела бы по-другому, если бы преимущественным на Земле было, например, аморфное состояние. Это настолько трудно себе представить, что автор не решается фантазировать на подобную тему.

Я прошу читателя вернуться к началу этой статьи, к ее эпиграфу. Испанский поэт и философ Мигель де Унамуно с присущим всем крупным поэтам даром кратко формулировать очень глубокие мысли, заканчивает стихотворение словами: "...кристалла живая свеча пылает во мраке... Во мраке — начало любого луча." Это очень верно. Мне кажется, что главные достижения человечества, о чем бы ни шла речь, обязаны своим существованием тому удивлению и восхищению, какое мы испытываем при взгляде на кристалл и знакомстве с его устройством.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коллинз У. Лунный камень. Пер. с англ. М.: ГИХЛ, 1947.
2. Тынянов Ю. Смерть Вазир-Мухтара. М.: Советский писатель, 1948.
3. Ферсман А.Е. Занимательная минералогия. М.: Детгиз, 1953.
4. Самсонов Я.П., Туринге А.П. Самоцветы СССР. М.: Недра, 1984.
5. Вульф Г.В. Кристаллы, их образование, вид и строение. М., 1917.
6. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высшая школа, 1976.
7. Динамическая теория и физические свойства кристаллов / Под ред. А.Н. Лазарева. СПб.: Наука, 1992.
8. Флинт Е.Е. Начала кристаллографии. М.: Высшая школа, 1961.
9. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. Пер. с англ. М.: Мир, 1966.
10. Борн М., Гепперт-Майер М. Теория твердого тела. Пер. с нем. М.: ОНТИ НКТП, 1938.
11. Хунд Ф. История квантовой теории. Пер. с нем. Киев: Наукова думка, 1980.
12. Вихман Э. Квантовая физика. Берклевский курс физики. Т. 4. Пер. с англ. М.: Наука, 1974.
13. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Оптика. М.: Наука, 1980.
14. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. М.: ГИФМЛ, 1958.
15. Финкель В.М. Портрет трещины. М.: Металлургия, 1981.
16. Гегузин Я.Е. Живой кристалл. М.: Наука, 1981.
17. Земля. Введение в общую геологию. Пер. с англ. / Под ред. В.Е. Хаина М.: Мир, 1974.

* * *

Лев Борисович Зуев, доктор физико-математических наук, профессор Томского государственного университета, зам. директора Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской Академии наук. Автор 200 научных статей и 2 монографий.