

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 539.213

МОДУЛЬНЫЙ ДИЗАЙН ЛОКАЛЬНО УПОРЯДОЧЕННЫХ  
ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ СТРУКТУР. II. ИХ ОБОБЩЕНИЕ ДЛЯ АМОРФНЫХ  
ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ( $8 - N$ ) И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
СТЕКЛО

© 2012 г. Е. А. Желиговская, Н. А. Бульенков

Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва

E-mail: lmt@phycr.ac.ru

Поступила в редакцию 26.09.2011 г.

Показана возможность применения предложенной ранее модели структуры локальной упорядоченной области из некристаллических модулей тетраэдрических веществ для получения ограниченных упорядоченных структур в аморфных металлах и в аморфных элементарных полупроводниках типа ( $8 - N$ ) с сохранением их структурных инвариантов, образованных сильными связями (гофрированными поверхностями из гексациклов в мышьяке и сурьме и зигзагообразных цепей и шести- и восьмициклов в селене и теллуре).

## ВВЕДЕНИЕ

Принято считать, что аморфное состояние вещества представляет собой неупорядоченную, случайную сетку химических связей между атомами (или молекулами) этого вещества. Направленные химические связи (и сильные ковалентные, и более слабые водородные) характеризуются определенными значениями стереохимических параметров. Поэтому случайная сетка химических связей неизбежно должна или включать в себя большое число разорванных связей, или содержать области каким-либо образом упорядоченного расположения атомов, исключающего появление разорванных связей и тем самым делающего всю структуру более связанной и стабильной.

Для веществ с тетраэдрической координацией атомов (C, Si, SiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и т.д.) условия связанности сетки химических связей наиболее жесткие, так как в этом случае каждый тетраэдрический атом должен образовывать четыре связи, а углы между ними (валентные углы) не должны сильно отклоняться от тетраэдрического угла  $\sim 109.5^\circ$ , являющегося максимальным возможным валентным углом для однородной трехмерной структуры. Связанность атомов в кристаллах удобно описывать с помощью понятия “модуль” – наименьшей замкнутой трехмерной полый петли химических связей, трансляция которой позволяет получить всю кристаллическую структуру [1, 2]. Показано, что можно единственным способом выделить модули кристаллических структур типа вюрцита ( $M_W$ -) [3] и сфалерита ( $M_S$ -модуль) [4]. Введение диспирации ( $\alpha = +60^\circ$ ,  $\tau = c/2$ ) позволяет преобразовать  $M_W$ -модуль в  $H$ -модуль. Также из  $M_W$ - или  $M_S$ -модуля комбинацией сдвига и

кручения получают правый ( $K_D$ -) и левый ( $K_L$ -)  $K$ -модули [2].  $M_W$ - и  $M_S$ -модули являются евклидовыми в том смысле, что путем их трансляции ими можно заполнить без пропусков все трехмерное евклидово пространство.  $H$ - и  $K$ -модулями его нельзя заполнить без пропусков, и в этом смысле они являются неевклидовыми. В то же время значения стереохимических параметров связей в  $H$ - и  $K$ -модулях близки к равновесным, наблюдаемым в кристаллических фазах типа вюрцита и сфалерита.

Ранее [2, 5] была предложена комбинаторная модель структуры аморфных тетраэдрических веществ, которая включает в себя три типа областей: области, состоящие только из кристаллических модулей ( $M_S$ -,  $M_W$ - и некоторых других), взятых в произвольных сочетаниях, области с некоторым содержанием неевклидовых модулей и области, состоящие исключительно из неевклидовых  $K$ -модулей. Подобное модульное строение обеспечивает связность структуры при минимальных отклонениях значений стереохимических параметров связей от равновесных. Кроме того, производный характер неевклидовых модулей от евклидовых делает возможным кооперативный переход из аморфного состояния в кристаллическое, что часто наблюдается экспериментально.

К областям первого типа относится, например, модельная структура аморфного алмазоподобного углерода и кремния, содержащая взаимопроницающие кристаллические кластеры с икосаэдрической симметрией [6]. В силу малых размеров кристаллитов такие области будут рентгеноаморфны. Отметим, что о подобном строении аморфного тела из мелких кристаллических

элементов рассматриваемого вещества, принадлежащих разным его фазам, писал еще В.И. Вернадский [7]. Реализация строения аморфного вещества из кристаллических модулей разных типов рассмотрена также на примере структуры аморфных пленок  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  как октаэдрических слоев  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с когерентными включениями четырех видов кристаллических модулей фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [8].

Области второго типа присутствуют в веществах со структурами типа вюрцита и сфалерита, выросших по механизмам неравновесного одномерного и двумерного геликоидального нормального роста. Ранее было показано, что оси геликоидов кристаллических структур типа вюрцита и сфалерита в различных направлениях могут быть образованы *K*-, *H*- и некоторыми другими неевклидовыми модулями [9–13]. Подобный одномерный и двумерный нормальный рост наблюдается, в частности, при росте природных алмазов в неравновесных условиях [14–16] и при напылении пленок алмазоподобного углерода [17] и кремния [18, 19]. Так как соседние геликоиды могут иметь когерентные боковые границы, такие области могут достигать макроскопических (миллиметровых) размеров. При уменьшении размеров геликоидов в этих областях растет относительное содержание неевклидовых модулей и наблюдается переход от мелкокристаллическости к рентгеноаморфности. Так, в зависимости от условий напыления пленки аморфного кремния могут быть и мелкокристаллическими, и рентгеноаморфными [20]. Другой причиной рентгеноаморфности таких областей может стать рассогласование в них направлений осей геликоидов, что наблюдается в кристаллоподобных балластах [16].

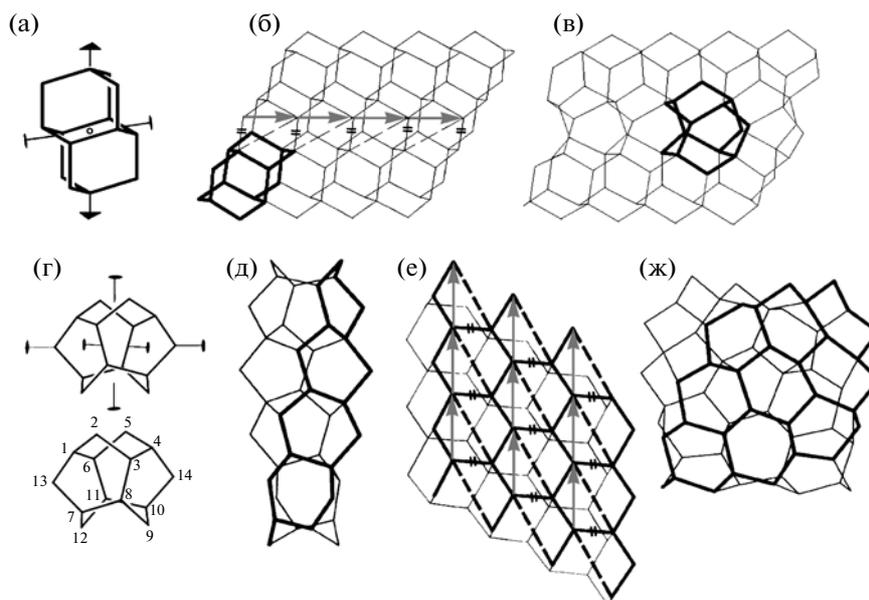
Для областей третьего типа была построена модельная структура тетраэдрического аморфного тела, состоящая исключительно из неевклидовых *K*-модулей [4], которая получила название диспирационной аморфной алмазоподобной структуры (ДААС). Была показана принципиальная ограниченность размеров структуры по крайней мере в двух измерениях и рассмотрена возможность ее кооперативных переходов в структуры типа сфалерита, вюрцита или политипов из чередующихся произвольным образом сфалеритных и вюрцитных слоев [21].

Цель настоящей работы – рассмотреть возможные обобщения этой уникальной тетраэдрической структуры на два типа нететраэдрических веществ. Один из них – это элементарные вещества с меньшим числом ковалентных связей, чем у элементов четвертой группы С и Si, а именно, простые атомные полупроводники, подчиняющиеся правилу  $(8 - N)$ , где *N* – номер группы в Периодической таблице химических элементов, а

$(8 - N)$  – число сильных, ковалентных связей, образуемых атомами элемента. Элементарные атомные полупроводники типа  $(8 - N)$  образуются элементами IV группы С, Si, Ge (для которых и построена ДААС), элементами V группы As, Sb и VI группы Se, Te. Другой возможный тип нететраэдрических веществ, допускающий применение обобщенной модели ДААС, – это металлы с границентрированной кубической (ГЦК) и плотнейшей гексагональной (ПГ) упаковками атомов, так как структуры типа сфалерита ( $A\alpha B\beta C\gamma$ ) и вюрцита ( $A\alpha B\beta$ ) являются производными от ГЦК- и ПГ-упаковок (*ABC*) и (*AB*).

Для построения структур локальных упорядоченных областей некристаллического строения с сохранением стереохимических параметров атомов указанных веществ и отсутствием разорванных связей можно следовать той же схеме, что была применена для построения ДААС, а именно: выделять евклидовы модули различных кристаллических фаз этих веществ, путем введения диспирации, дисклинации или комбинации сдвига и кручения превращать их в неевклидовы модули и, наконец, строить из полученных неевклидовых модулей искомые структуры, потенциально возможные в аморфном, но невозможные в кристаллическом состоянии. Однако особенности стереохимии простых веществ элементов V и VI групп и ГЦК- и ПГ-металлов позволили предположить, что в обоих случаях возможные структуры подобных областей могут быть получены также соответствующими преобразованиями ДААС. Так, в кристаллических простых веществах атомы As и Sb образуют ковалентными связями гофрированные поверхности из гексациклов [22], а атомы Se и Te связываются ковалентными связями в зигзагообразные винтовые спирали; кроме того, атомы Se образуют шести- и восьмичленные циклы [22–24]. ДААС содержит все перечисленные структурные элементы (спирали, циклы и поверхности). В настоящей работе показано, что в ДААС возможна деформация связей, при которой она разбивается на указанные элементы, построенные короткими ковалентными связями и соединенные друг с другом оставшимися слабыми вандер-ваальсовыми связями большей длины. Для аморфного состояния ГЦК- и ПГ-металлов построена структура локальной упорядоченной области, находящаяся в таком же отношении с ДААС, как структуры типа сфалерита и вюрцита с ГЦК- и ПГ-структурами. Напомним, что в структурах типа сфалерита и вюрцита атомы нечетных координационных сфер образуют соответственно ГЦК- и ПГ-структуры.

Возможность построения структур локальных упорядоченных, но не кристаллических областей для веществ различных структурных типов означает правильность подхода к структуре аморфного состояния как комбинации когерентно связан-



**Рис. 1.** Кристаллический  $M_S$ -модуль структуры типа алмаза; показана его тройная ось, одна из трех двойных осей и центр симметрии (а). Плоский слой из  $M_S$ -модулей, параллельный грани (111) структуры типа алмаза; жирными линиями выделен один  $M_S$ -модуль; серые стрелки указывают направление переключения помеченных связей в ряду из  $M_S$ -модулей, параллельном [110]; пунктиром показаны новые положения связей (б). Получающийся в результате этого переключения связей дефект с вектором Бюргерса  $\tau = 1/2 [110]$ ; жирными линиями выделен один  $K_L$ -модуль (в).  $K_L$ -модуль с комплексом его трех двойных осей (сверху) и  $K_D$ -модуль с перенумерованными атомами (снизу) (г). Закручивание одиночного ряда из  $K_L$ -модулей, соединенных по общим гексациклам типа “твист-ванна” (д). Переключение связей в каждом ряду плоского слоя из  $M_S$ -модулей, параллельного грани (111); жирными линиями выделена верхняя поверхность из гексациклов; серые стрелки указывают направление переключения помеченных связей (е). Получающийся в результате этого седловидный слой из трех рядов, в каждом из которых по три  $K_L$ -модуля; жирными линиями выделена верхняя поверхность из гексациклов (ж).

ных областей из кристаллических и некристаллических модулей рассматриваемого вещества, включая области, полностью состоящие из неевклидовых модулей, т.е. имеющие принципиально некристаллическое строение. Подобная структура аморфного вещества означает также возможность его кооперативного перехода из аморфного состояния в кристаллическое, что наблюдается экспериментально.

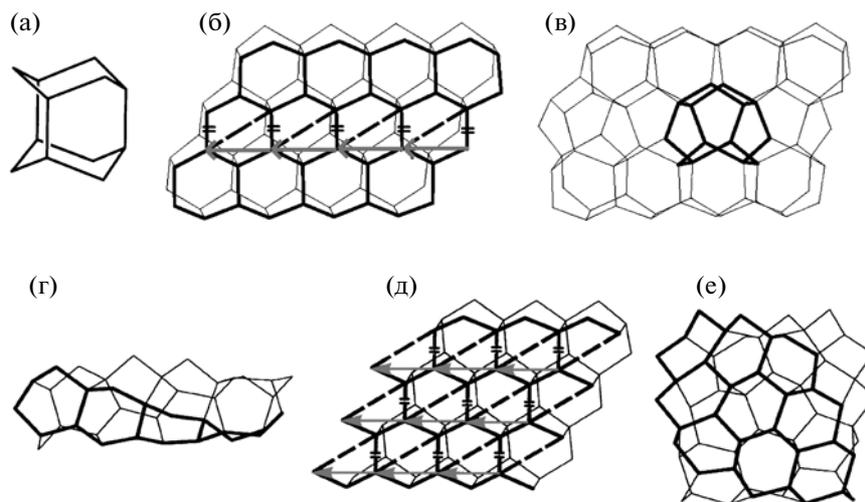
МОДЕЛЬ ДААС

Напомним способ построения ДААС и ее основные структурные элементы [4, 21]. На рис. 1а и 1б изображены модуль структуры типа сфалерита (алмаза)  $M_S$  и плоский слой (ПС) из  $M_S$ -модулей, параллельный грани (111) алмаза. Переключение связей, показанное на рис. 1б, приводит к образованию дефекта с осью  $\langle 110 \rangle$  (рис. 1в) [10]. При этом кристаллические  $M_S$ -модули переходят в трехмерные полые замкнутые петли связей, которые названы  $K$ -модулями (рис. 1в, 1г). При переключении связей, изображенном на рис. 1б, образуются левые модули ( $K_L$ -), а при таком же переключении, но в противоположную сторону — правые модули ( $K_D$ -) (рис. 1г).  $K$ -модуль ограни-

чен шестью гексациклами, из которых два (1–2–3–4–5–6) и (7–8–9–10–11–12) находятся в конформации твист-ванна (правая или левая), а остальные — в конформации твист-кресло (правое или левое) (рис. 1г). В ряду из  $K$ -модулей, полученном переключением связей в ряду из  $M_S$ -модулей,  $K$ -модули соединены по общим гексациклам в конформации твист-ванна (рис. 1в).

Рассмотренный дефект кристаллической структуры алмаза, представляющий собой винтовую дислокацию, при “вырезании” из кристалла претерпевает закручивание (без разрыва связей) и превращается в цепочку из ненапряженных  $K$ -модулей (рис. 1д). Вследствие этого закручивания  $K$ -модули в ненапряженном (или слабо напряженном) состоянии являются неевклидовыми. Рассмотренная процедура получения  $K$ -модуля соответствует диспирационному преобразованию  $M_S$ -модуля в  $K$ -модуль, описанному в [4].

Вставка закрученного ряда из ненапряженных  $K$ -модулей в кристалл невозможна, так как для этого необходимо его раскручивать, однако возможен помодульный рост этого ряда как оси геликоида с одновременным образованием вокруг каждого нового  $K$ -модуля  $M_S$ -модулей, составляющих незарастающую поверхность (110) гелико-



**Рис. 2.** Кристаллический  $M_W$ -модуль структуры типа вюрцита (а). Плоский слой из  $M_W$ -модулей, параллельный грани (0001) структуры типа вюрцита; жирными линиями показана верхняя поверхность из гексациклов; серые стрелки указывают направление переключения помеченных связей в ряду из  $M_W$ -модулей, параллельных  $[2\bar{1}10]$ ; пунктиром указаны новые положения связей (б). Получающийся в результате этого переключения связей дефект структуры; жирными линиями выделен один  $K_D$ -модуль (в). Закручивание одиночного ряда из  $K_D$ -модулей, соединенных по общим гексациклам типа твист-кресло (г). Переключение связей в каждом из трех рядов плоского слоя из  $M_W$ -модулей, параллельного грани (0001) структуры типа вюрцита; жирными линиями показана верхняя поверхность из гексациклов; серые стрелки указывают направление перестройки помеченных связей; пунктиром указаны новые положения связей (д). Получающийся в результате этого седловидный слой из трех рядов, в каждом из которых по три  $K_D$ -модуля; жирными линиями указана верхняя поверхность из гексациклов (е).

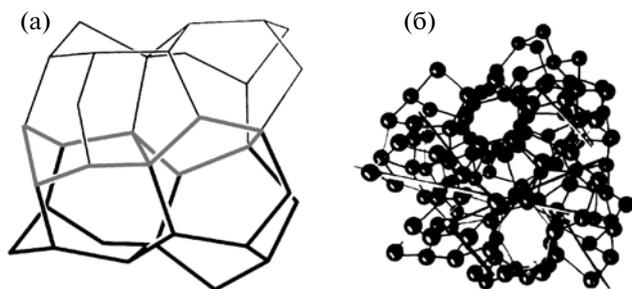
ида. Отметим, что напряженный характер рассмотренной винтовой дислокации (рис. 1в) заставил предположить, что в реальном кристалле она может расщепляться на две параллельные дислокации, занимающие соседние каналы [10].

Если в ПС из  $M_S$ -модулей провести подобное переключение связей в каждом ряду из  $M_S$ -модулей (рис. 1е), то получится изогнутый слой из  $K$ -модулей (рис. 1ж), вид и степень искривления которого зависят от формы исходного фрагмента плоского слоя из  $M_S$ -модулей [21]. Отметим, что получаемый таким образом слой толщиной в один  $K$ -модуль должен иметь ограниченные размеры хотя бы по одному из двух оставшихся направлений, так как при приближении к его краям увеличивается (из-за изогнутости слоя) расстояние между атомами, составляющими  $K$ -модули, что приводит к увеличению упругих напряжений в слое. Если при описанной процедуре переключения связей в исходном плоском слое из  $M_S$ -модулей получается слой, состоящий из  $N$  рядов, в каждом из которых по  $N$   $K$ -модулей, то этот слой принимает седловидную форму (рис. 1е, 1ж).

Этот же седловидный слой из  $K$ -модулей можно получить из плоского слоя кристаллических  $M_W$ -модулей, параллельного грани (0001) структуры типа вюрцита (рис. 2). Переключение связей в ряду из  $M_W$ -модулей, параллельном направлению  $\langle 2\bar{1}10 \rangle$  (рис. 2б), приводит к дефекту с осью

$\langle 2\bar{1}10 \rangle$ , представляющему собой ряд из  $K$ -модулей, соединенных по общим гексациклам в конформации твист-кресло (рис. 2в). Если этот ряд “вырезать” из кристаллической структуры типа вюрцита, релаксация напряжений в нем также приведет к его закручиванию (рис. 2г). Переключение связей в каждом ряду плоского слоя из  $M_W$ -модулей, параллельного плоскости (0001) (рис. 2д), переводит его в изогнутый слой из  $K$ -модулей (рис. 2е), такой же, как и полученный переключением связей в плоском слое из  $M_S$ -модулей (рис. 1ж).

Оказалось, что седловидный слой из  $K_D$ -модулей можно наложить на аналогичный слой из  $K_L$ -модулей и наоборот. При этом ряды из  $K_D$ -модулей, соединенных по общим твист-ваннам, накладываются на ряды из  $K_L$ -модулей, соединенных по общим твист-креслам (рис. 3а), и верхняя поверхность нижнего слоя, состоящая из гексациклов типа твист-кресло, становится одновременно нижней поверхностью верхнего слоя. Последовательное наложение слоев из  $K$ -модулей разных знаков друг на друга с обобществлением промежуточной поверхности из гексациклов приводит к образованию трехмерной структуры из  $K$ -модулей, ограниченной в двух направлениях и неограниченной в третьем, вдоль которого происходит наложение слоев из  $K$ -модулей (рис. 3б). Эта структура и была названа ДААС.



**Рис. 3.** Ряд из  $K_L$ -модулей (тонкие линии), соединенных по общим твист-креслам, наложенный на ряд из  $K_D$ -модулей (жирные линии), соединенных по общим твист-ваннам; полоска из гексациклов твист-кресло, общая для обоих рядов, обозначена толстыми серыми линиями (а). ДААС из трех седловидных слоев из К-модулей. Вид вдоль параллельных каналов первого и третьего слоев (б).

В [21] показано, что для ДААС, состоящей из  $i$  седловидных слоев, нужно провести порядка  $i^2$  переключений связей в поверхностях из гексациклов, чтобы перейти в структуру типа сфалерита или вюрцита (или соответствующего политипа).

**РАЗЛИЧНЫЕ МОДИФИКАЦИИ ДААС С СОХРАНЕНИЕМ ОБРАЗОВАННЫХ СИЛЬНЫМИ СВЯЗЯМИ ИНВАРИАНТОВ СТРУКТУР ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ТИПА (8 – N)**

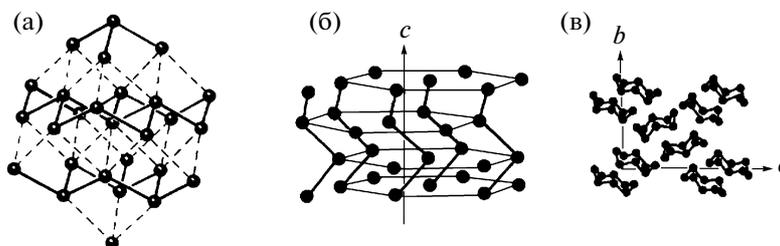
*Элементарные полупроводники V группы (As, Sb).* Атомы As и Sb образуют три ковалентные связи. При нормальных условиях образуются ромбоэдрическая и ромбическая кристаллические модификации мышьяка, причем первая из них является устойчивой формой, а вторая метастабильной, переходящей в первую при 520 К [22]. В обеих модификациях атомы As связаны ковалентными связями в гексациклы в конформации “кресло”, причем в ромбоэдрической модификации гексациклы образуют слои, аналогичные

слоям в структуре типа алмаза, параллельным плоскости (111), а в ромбической – параллельным плоскости (110). Слои связаны друг с другом слабыми межмолекулярными связями. В ромбоэдрической модификации внутри слоя каждый атом As образует три ковалентные связи с соседними атомами As ( $r_1 = 2.51 \text{ \AA}$ ) и три слабые межслоевые связи с атомами As из соседнего гофрированного слоя ( $r_2 = 3.15 \text{ \AA}$ ) (рис. 4а). Таким образом, соседние слои из атомов As, связанных ковалентными связями, сдвинуты друг относительно друга по сравнению с расположением атомов в структуре алмаза. В ромбической модификации расстояния между атомами внутри слоев (т.е. длины ковалентных связей) составляют 2.48 и 2.49  $\text{\AA}$ , и, судя по межатомным расстояниям, помимо трех коротких ковалентных связей каждый атом As образует еще две более длинные слабые связи внутри слоя и одну слабую межслоевую связь. Таким образом, число межслоевых связей в разных кристаллических модификациях мышьяка, получающихся при нормальном давлении, может изменяться в три раза.

Дифрактограммы аморфного мышьяка имеют черты, характерные для слоистых структур, а при нагревании пленок до 520 К или объемного аморфного мышьяка до 600 К происходит его кристаллизация в ромбоэдрическую модификацию [22].

При нормальных условиях сурьма кристаллизуется в описанный структурный тип ромбоэдрической модификации мышьяка ( $r_1 = 2.908$ ,  $r_2 = 3.355 \text{ \AA}$ ) [22]. При получении тонких пленок сурьмы осаждением из газовой фазы или переохлаждением тонкого слоя расплава в пленках наблюдаются как области кристаллического строения, соответствующие описанной ромбоэдрической форме или формам высокого давления, так и рентгеноаморфные области [25]. При нагревании вся пленка приобретает описанную выше равновесную ромбоэдрическую кристаллическую структуру [25].

Для построения локальной упорядоченной, но принципиально некристаллической области на



**Рис. 4.** Некоторые структурные инварианты, образованные ковалентными связями, в элементарных кристаллических веществах элементов V и VI групп: поверхности из гексациклов в ромбоэдрической модификации мышьяка (а), зигзагообразные винтовые цепи в тригональном селене (б) и восьмичленные циклы в  $\alpha$ -моноклинном селене (в).

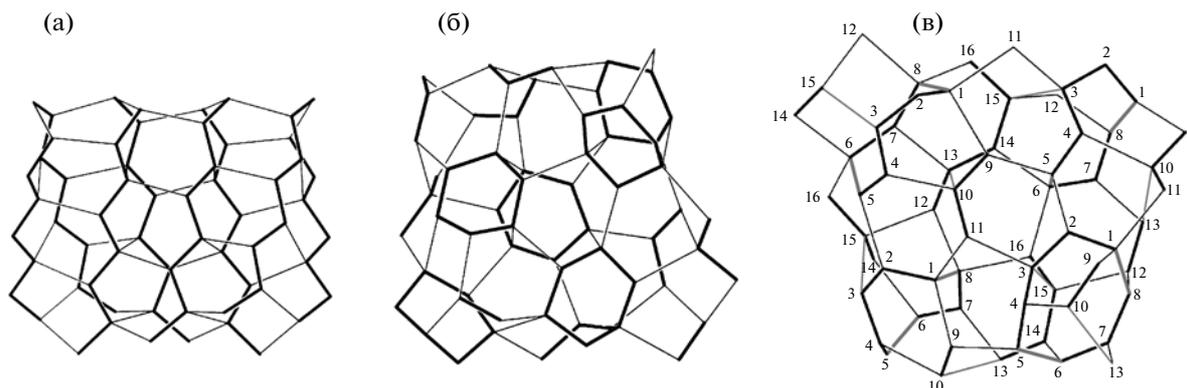


Рис. 5. Преобразования ДААС с сохранением основных структурных инвариантов элементарных полупроводников VI группы: цепей  $Se_n$  (а) и колец  $Se_6$  (б) и  $Se_8$  (в).

основе ДААС заметим, что в структуре ДААС легко выделить гофрированные слои из гексациклов, так как именно такие слои являются верхними и нижними поверхностями седловидных слоев из  $K$ -модулей (рис. 1ж и 2е). Таким образом, путем деформации ДААС, заключающейся в растяжении связей между гофрированными поверхностями из гексациклов, приходим к модели локальной (т.е. имеющей ограниченные размеры) упорядоченной области в аморфных мышьяке и сурьме. В ее структуре сохраняется характерный для ромбоэдрического мышьяка и сурьмы структурный инвариант – гофрированная поверхность из атомов As (или Sb), связанных сильными связями в гексациклы, а подобные поверхности связаны друг с другом слабыми межслоевыми связями. Кооперативный переход такой структуры в ромбоэдрическую кристаллическую структуру мышьяка может происходить путем распрямления искривленных поверхностей из гексациклов, образованных ковалентными связями, и перестройки слабых межмолекулярных связей с увеличением их числа между поверхностями из гексациклов.

*Элементарные полупроводники VI группы (Se, Te).* Атомы селена и теллура образуют две ковалентные связи. Термодинамически стабильной кристаллической модификацией селена вплоть до температуры плавления является тригональный селен, состоящий из зигзагообразных винтовых цепей из связанных ковалентными связями атомов Se (рис. 4б) [22, 23]. Также известны три метастабильные моноклинные кристаллические модификации селена ( $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -формы) [22, 23]. Они состоят из гофрированных восьмичленных колец из связанных ковалентными связями атомов Se и различаются взаимным расположением этих колец (рис. 4в). Кроме того, сообщалось о ромбоэдрической форме кристаллического селена, где атомы Se связаны ковалентными связями в шестичленные кольца [23, 24]. Цепи в триго-

нальной модификации и кольца в моноклинных и ромбоэдрической модификациях селена связаны между собой слабыми межмолекулярными связями. В тонких пленках селена также могут присутствовать его кристаллические формы высокого давления [23].

При нормальном давлении теллур кристаллизуется в структурный тип тригонального селена (рис. 4б) [22].

Все перечисленные структурные инварианты кристаллических структур селена (цепи и шести- и восьмичленные кольца из атомов Se, связанных ковалентными связями) присутствуют также в аморфном селене [22, 23]. Для построения локальной упорядоченной, но принципиально некристаллической области в аморфном селене на основе ДААС выделим эти инварианты в ДААС и построим ее разбиения, где каждый атом принадлежит какому-либо из инвариантов и образует две короткие связи внутри инварианта и две длинные связи с атомами из соседних инвариантов.

Зигзагообразные цепи из атомов Se (Te), соединенных ковалентными связями, лежат на поверхностях из гексациклов, ограничивающих седловидные слои из  $K$ -модулей, составляющие ДААС. При удлинении оставшихся связей между атомами до расстояний, характерных для слабых связей между атомами Se (Te), получаем модель структуры локальной упорядоченной области в аморфном селене (теллуре), состоящей из зигзагообразных цепей. На рис. 5а изображен один седловидный слой из  $K$ -модулей, на верхней и нижней поверхностях из гексациклов которого жирными линиями выделены цепи из ковалентных связей между атомами, а более длинные межмолекулярные связи показаны обычными линиями.

Шестичленные кольца  $Se_6$  также лежат на поверхностях из гексациклов, ограничивающих седловидные слои из  $K$ -модулей. На рис. 5б пока-

зан один седловидный слой из  $K$ -модулей, в котором кольца  $Se_6$  выделены жирными линиями, а более длинные межмолекулярные связи показаны обычными линиями.

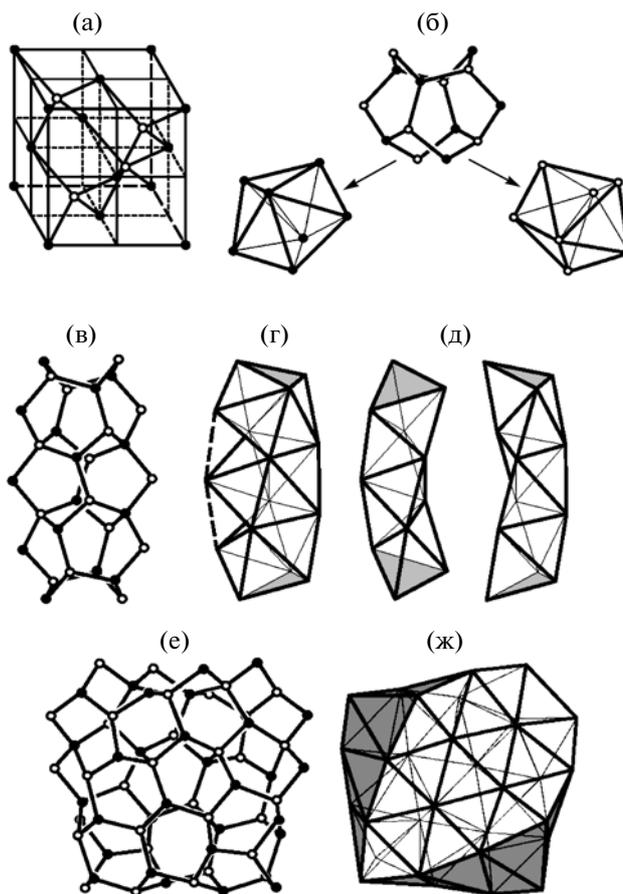
В восьмигранных кольцах  $Se_8$  одна часть связей лежит на поверхностях, ограничивающих седловидные слои из  $K$ -модулей, а другая часть — между этими поверхностями. На рис. 5в показан один слой из  $K$ -модулей, в котором выделены кольца 1–2–3–4–5–6–7–8, целиком принадлежащие этому слою, и фрагменты колец 9–10–11 и 12–13–14–15–16, принадлежащих соответственно соседним верхнему и нижнему слоям из  $K$ -модулей. Оставшиеся более длинные межмолекулярные связи показаны обычными линиями.

При кооперативном переходе структур этих областей в соответствующие кристаллические структуры должны происходить перестройка слабых связей и изменение конформации инварианта, образованного сильными связями, причем разрыва и образования новых сильных связей при этом не требуется.

**МОДЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА ЛОКАЛЬНОЙ УПОРЯДОЧЕННОЙ ОБЛАСТИ В АМОРФНЫХ ГЦК- И ПГ-МЕТАЛЛАХ, ПОСТРОЕННАЯ НА ОСНОВЕ ДААС**

Использование модели Бернала [26] статистических плотнейших упаковок твердых сфер для описания структуры аморфного состояния металлов не позволяет получить наблюдаемого значения плотности [27], так как эта модель наряду с тетраэдрическими ядрами большой плотности содержит большое количество нететраэдрических областей меньшей плотности. Отсюда следует, что в структуре аморфных металлов наряду с областями статистического расположения атомов неизбежно должны присутствовать области их регулярной укладки, обеспечивающей более высокое значение плотности. Модель структуры подобной области регулярной, но некристаллической укладки атомов металлов можно получить из ДААС, воспользовавшись известной взаимосвязью между структурами типа вюрцита и сфалерита и ПГ- и ГЦК-упаковками соответственно.

Структура типа сфалерита ( $A\alpha B\beta C\gamma$ ) представляет собой две вставленные друг в друга ГЦК-упаковки атомов ( $ABC$ ), из которых одна сдвинута на вектор  $[1/4 \ 1/4 \ 1/4]$  относительно другой (рис. 6а). Таким образом, атомы всех нечетных (или всех четных, включая нулевую) координационных сфер какого-либо атома структуры типа сфалерита составляют ГЦК-упаковку. То же верно и для структуры типа вюрцита, т.е. вычитая атомы всех нечетных (или всех четных) координационных сфер какого-либо атома из структуры типа вюрцита (а в случае четных сфер и сам этот атом), получаем ПГ-упаковку.



**Рис. 6.** Применение метода вычитания для построения плотных структур: производный характер структуры алмаза от ГЦК-упаковки (а); получение двух модулей  $D_{5h}$  путем применения метода вычитания половины атомов к структуре  $K_D$ -модуля (б); ряд из  $K_L$ -модулей, соединенных по общим твист-ваннамам (в), полученный из него методом вычитания “белых” атомов ряд из модулей  $D_{5h}$  (г) и разделение его на две цепочки Бернала из тетраэдров (д); слой из  $K_L$ -модулей (е) и полученный из него методом вычитания “белых” атомов слой из тетраэдров, объединенных в модули  $D_{5h}$  (ж).

Подобный метод вычитания половины атомов позволяет закономерным образом получать упорядоченные структуры для атомов с большими координационными числами (КЧ) из упорядоченных тетраэдрических структур (КЧ-4), число которых ограничено из-за наиболее жестких условий связанности в таких структурах. Так, используя подобную взаимосвязь между  $T$ -узлом и икосаэдром, из структурной единицы кристаллического аппроксиманта структуры ПС воды [29] получили структурную единицу кристаллического аппроксиманта ПС ртути, размножение которой по соответствующей бинарной операции симметрии позволило построить всю структуру кристаллического аппроксиманта ПС ртути [28]. Отметим, что указанная модельная структура ПС

пути [28] не может быть полностью получена из модельной структуры ПС воды [29] методом вычитания, так как структурные единицы в них связаны между собой разными бинарными операциями симметрии.

Метод вычитания позволяет показать взаимосвязь между  $K$ -модулем и модулем  $D_{5h}$ , представляющим собой структуру из пяти смежных тетраэдров с общим ребром (рис. 6б) [2] и являющимся отображением фрагмента политопа  $\{3, 3, 5\}$ , построенного в искривленном пространстве, в евклидово пространство [27]. Применение метода вычитания к рядам из  $K$ -модулей, соединенных по общим твист-ваннам (рис. 1д, 6в) или твист-креслам (рис. 2г), приводит к цепочке из модулей  $D_{5h}$  (рис. 6г), которую можно представить как две смежные цепочки Бернала из тетраэдров [2] (рис. 6д). Соответственно седловидный слой из  $N \times N$   $K$ -модулей (рис. 6е) порождает седловидный слой из тетраэдров (рис. 6ж), и вся структура ДААС как совокупность седловидных слоев из  $K$ -модулей порождает соответствующую структуру из седловидных слоев тетраэдров. Кроме того, возможны и другие различные искривленные слои из тетраэдров, аналогичные слоям из  $K$ -модулей [21]. Во всех перечисленных структурах, кроме цепочки Бернала, форма тетраэдров несколько отклоняется от правильной, так как эти структуры являются проекциями в евклидово пространство структур из правильных тетраэдров в искривленном пространстве. Чем крупнее эти структуры в двух направлениях, тем заметнее в них степень искажения крайних тетраэдров по сравнению с формой правильного тетраэдра.

В принципе, так же как слои из  $K$ -модулей были получены соответствующими сдвигами в слоях из кристаллических  $M_S$ -модулей структуры типа алмаза, все указанные структуры из почти правильных тетраэдров можно было получить непосредственно комбинацией соответствующих сдвигов в ГЦК-структуре. Однако в ГЦК-структуре КЧ каждого атома велико (двенадцать), и поэтому проанализировать структуры, получаемые сдвигом в ГЦК-упаковке, было бы затруднительно.

Описанная структура, полученная методом вычитания из ДААС половины атомов, ограничена в размерах по двум направлениям и не ограничена в третьем. Она целиком состоит из почти правильных тетраэдров и поэтому ее плотность выше плотности случайной упаковки, но так как тетраэдры неидеальны, ее плотность, разумеется, ниже плотности ГЦК-упаковки. Это соответствует экспериментально наблюдаемому соотношению между плотностями металлов в кристаллическом и аморфном состояниях и плотности случайной плотнейшей упаковки твердых сфер.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе модели структуры локальной упорядоченной некристаллической области в тетраэдрических веществах построены модельные структуры аналогичных областей в элементарных полупроводниках типа  $(8 - M)$  и в ГЦК- и ГП-металлах. Это подтверждает предположение о комбинаторном строении аморфного тела как совокупности когерентно связанных областей трех типов: областей, состоящих исключительно из евклидовых модулей различных кристаллических модификаций рассматриваемого вещества, из сочетания кристаллических и полукристаллических из них неевклидовых модулей и исключительно из неевклидовых модулей.

Предложенный в настоящей работе метод вычитания половины атомов из тетраэдрических структур, основанный на соотношении между структурами типа алмаза (вюрцита) и ГЦК- (ПГ)-упаковки, может быть плодотворно применен и для получения различных модельных плотных структур из известных тетраэдрических структур.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бульенков Н.А. // Вестн. Нижегород. ун-та. Сер. ФТТ. 1998. Вып. 1. С. 19.
2. Bulienkov N.A. // Fields Institute Monographs. V. 10. Quasicrystals and Discrete Geometry / Ed. Patera J. Providence: American Mathematical Society, 1998. P. 67.
3. Бульенков Н.А. // Биофизика. 1991. Т. 36. № 2. С. 181.
4. Бульенков Н.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 6. С. 1392.
5. Бульенков Н.А., Желиговская Е.А. // Тез. докл. Первых московских чтений по проблемам прочности материалов, посвященные 85-летию со дня рождения профессора В.Л. Инденбома и 90-летию со дня рождения профессора Л.М. Утевского. Москва, 1–3 декабря 2009. С. 41.
6. Gaskell P.H. // Philos. Mag. 1975. V. 32. P. 211.
7. Вернадский В.И. О полиморфизме как общем свойстве материи. "Ученые записки" Императорского Московского Университета. Отдел естественно-исторический. Вып. 9. М.: Университетская типография, 1891.
8. Bulienkov N.A., Phan Van An. // CD Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Conference on Composite Materials. Paris, July 5–9, 1999. P. 1.
9. Bul'enkov N.A., Cynober L.I. 12<sup>th</sup> European crystallographic meeting. Collected abstracts. Moscow, 1989. V. 2. P. 45.
10. Хорнстра Дж. // Дефекты в кристаллах полупроводников. М.: Мир, 1969. С. 15.
11. Belov A.Ye., Scheerschmidt K., Gösele U. // Phys. Status Solidi. A. 1999. V. 171. P. 159.
12. Бульенков Н.А., Желиговская Е.А. // Матер. XIV Междунар. научно-технической конф. "Высокие технологии в промышленности России" и XXI Меж-

- дунар. симп. “Тонкие пленки в электронике”. М.: ОАО ЦНИТИ “ТЕХНОМАШ”, 2008. С. 466.
13. Желиговская Е.А., Бульенков Н.А. // Тез. докл. VII Нац. конф. “Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии” (РСНЭ-НБИК 2009). Москва, 16–21 ноября 2009. С. 284.
  14. Орлов Ю.Л., Бульенков Н.А., Мартовицкий В.П. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252. № 3. С. 703.
  15. Orlov Yu.L., Bulienkov N.A., Martovitsky V.P. // Phys. Chem. Miner. 1982. V. 8. № 3. P. 105.
  16. Мартовицкий В.П., Бульенков Н.А., Солодова Ю.П. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1985. № 6. С. 71.
  17. Спицын Б.В., Белянин А.Ф., Бульенков Н.А., Ривилус В.М. // Техника средств связи. Сер. ТПО. 1987. Вып. 1. С. 61.
  18. Haji L., Joubert P., Stoemenos J., Economidou N.A. // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. № 8. P. 3944.
  19. Sirtl E., Spielmann W. // Z. Angew. Phys. 1963. XV. B. 4. S. 295.
  20. Аморфные полупроводники и приборы на их основе: Пер. с англ. / Под. ред. Хамакавы Й. М.: Металлургия, 1986. 376 с.
  21. Желиговская Е.А., Бульенков Н.А. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 1126.
  22. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 558 с.
  23. Minaev V.S., Timoshenkov S.P., Kalugin V.V. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2005. V. 7. № 4. P. 1717.
  24. Miyamoto Ya. // Jpn. J. Appl. Phys. 1980. V. 19. № 10. P. 1813.
  25. Akhtar D., Vankar V.D., Goel T.C., Chopra K.L. // J. Mater. Sci. 1979. V. 14. P. 988.
  26. Бернал Дж.Д. // Кристаллография. 1962. Т. 7. № 4. С. 507.
  27. Глезер А.М. // Росс. хим. журн. 2002. Т. 46. № 5. С. 57.
  28. Бульенков Н.А., Желиговская Е.А., Клечковская В.В. // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. Приложение. С. S93.
  29. Бульенков Н.А., Желиговская Е.А. // Журн. физ. хим. 2006. Т. 80. № 10. С. 1784.