

УДК 541.64:542.62:546.23

## ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ КЛАСТЕРНОЙ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВОВ, ОБРАЗУЮЩИХ НЕПРЕРЫВНЫЙ РЯД ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В ПРОЦЕССЕ РАВНОВЕСНОЙ И НЕРАВНОВЕСНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

© 2019 г. В. Д. Александров<sup>а, \*</sup>, С. А. Фролова<sup>а</sup>, А. П. Зозуля<sup>а</sup><sup>а</sup>Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,  
ул. Державина, 2г, Макеевка, Донецкая обл., 86123 Украина

\*e-mail: primew65@mail.ru

Поступила в редакцию 11.02.2017

После доработки 01.08.2018

Принята к публикации 17.08.2018

Разработана схема кластерного строения расплава, образующего непрерывный ряд твердых растворов, в перегретом и переохлажденном состояниях относительно температур ликвидуса. Проанализирована динамика изменения структуры кластеризованной жидкости по мере охлаждения и дальнейшей равновесной и неравновесной кристаллизации. Обозначены области сосуществования жидкого раствора с кластерами, зародышами и твердой фазой. Определены границы кластеризации и пути их трансформации в зародыши и кристаллы твердых растворов. Рассмотрены термограммы охлаждения, характеризующие различные виды кристаллизации сплавов. На их основе дан анализ путей кристаллизации по диаграмме состояния.

*Ключевые слова:* расплавы, бинарная система, сплавы, твердые растворы, диаграмма состояния, растворимость, энтропия, кластеры, кластеризация, зародыши, равновесная и неравновесная кристаллизация, термограммы.

DOI: 10.1134/S0235010619030034

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Рентгеноструктурными исследованиями доказана близость структуры расплавов вблизи температуры плавления к структуре плавящейся твердой фазы [1–5], которая привела к представлениям о кластерном строении жидкой фазы [6–9]. В литературе неоднократно делались попытки распространения кластерных моделей на сплавы. Перспективной в этом отношении можно считать схему кластеризации расплава в докристаллизационном состоянии, предложенную В.И. Архаровым [9]. Однако данная схема ограничена анализом образования лишь сплавов эвтектического состава при равновесной кристаллизации и не затрагивает областей метастабильного состояния ниже температур ликвидуса. В работах [10, 11] нами был предложен расширенный вариант подобной схемы, охватывающий этапы кластеризации, зародышеобразования, равновесной и неравновесной кристаллизации для сплавов эвтектического типа.

### 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Целью данной работы является анализ динамики изменения кластеризованной структуры расплава при равновесной и неравновесной кристаллизации для сплавов, образующих непрерывный ряд твердых растворов с учетом стадии зародышеобразования.

Кластерное строение расплавов при нагревании сохраняется в жидкости до определенных “критических” температур  $T_K^+$ . Основанием для этого служат многочисленные экспериментальные исследования по влиянию перегрева  $\Delta T^+$  относительно температуры плавления (или ликвидуса)  $T_L$  на характер последующей кристаллизации при

охлаждении [5, 12, 14]. В этих работах показано, что как для компонентов  $A$  и  $B$ , так и для бинарных сплавов в жидком состоянии существуют определенные предельные перегревы  $\Delta T_K^+ = T_K^+ - T_L$  ( $T_K^+ > T_L$ ), характерные тем, что при охлаждении недогретой предварительно до  $T_K^+$  жидкости происходит квазиравновесная кристаллизация с отсутствием переохлаждений. При этом температуры начала равновесной кристаллизации приходятся для сплавов на линию ликвидуса, а для чистых компонентов на температуру плавления. После же перегрева расплава выше  $T_K^+$  и дальнейшего охлаждения жидкость переходит в метастабильное переохлажденное состояние, а самопроизвольная кристаллизация расплава наступает после достижения определенной для каждого сплава температуры  $T_{\min}$  или переохлаждения  $\Delta T^-$  ( $\Delta T^- = T_L - T_{\min}$ ,  $T_{\min} < T_L$ ).

Рассмотрим диаграмму состояния бинарной смеси компонентов  $A$  и  $B$ , образующих непрерывный ряд твердых растворов (рис. 1) и нанесем на нее “критические” температуры  $T_K^+$  для соответствующих сплавов. Эти точки образуют границу раздела между жидким раствором и кластеризованной жидкостью (см. пунктирную линию выше кривой ликвидуса).

Ниже этой границы в жидкости (ж) могут образовываться кластеры  $K_\alpha$   $\alpha$ -фазы и  $K_\beta$   $\beta$ -фазы. Из этих кластеров при охлаждении, например из точек  $a^*$  и  $\hat{a}^*$ , ниже линии ликвидуса могут формироваться кристаллы твердых растворов  $\alpha_T$  и  $\beta_T$ . Для их количественного определения в разных областях диаграммы, необходима некая “реперная” граница, разделяющая  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы. В работах [9–11] при разработке схем кристаллизации и определения количественного состава фаз для сплавов эвтектического типа такими реперными ориентирами являлись эвтектическая точка и т.н. бинодаль для определения границы расслоения кластеризованной жидкости от некластеризованной. Подобного расслоения кластеризованной жидкости на “самостоятельные” кластеры  $K_\alpha$  и  $K_\beta$  для расплавов, из которых образуются твердые растворы, не происходит.

Поэтому в данной работе предлагается в качестве бинодали использовать кривые растворимости  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз в твердом состоянии. Для этого воспользуемся классическим анализом энтропии  $S$  смешения, свободной энергией  $G$  и уравнением растворимости [15].

Как известно, непрерывный ряд твердых растворов образуют вещества, имеющие близкие физико-химические свойства компонентов  $A$  и  $B$ . Поэтому число способов размещений  $N$  молекул по  $N$  узлам структуры твердого раствора должно быть равным  $N!$  Число способов размещений молекул в каждом из кристаллов  $A$  и  $B$  будет соответственно  $N_A!$  и  $N_B!$  Полное число способов распределения в системе, состоящей из смеси обоих кристаллов, равно  $N_A! N_B!$  Энтропия смешения для одного моля вещества:

$$S_{\text{см}} = S_1 - S_2 = R \ln \frac{N!}{N_A! N_B!}. \quad (1)$$

Пользуясь формулой Стирлинга  $\ln N! \approx N \ln N - N$ , получают:

$$S_{\text{см}} = -R \{ N_A \ln N_A + N_B \ln N_B - (N_A + N_B) \ln (N_A + N_B) \} = -R [ N_A \ln c + N_B \ln (1 - c) ], \quad (2)$$

где  $c = \frac{N_A}{N}$  – концентрация компонента  $A$ ,  $1 - c = \frac{N_B}{N}$  – концентрация компонента  $B$ .



Здесь первый член выражает часть энтропии, обусловленной хаотичностью теплового движения, и связан с нагреванием тела, а второй представляет собой энтропию смешения.

Энтропия (3) является составной частью свободной энергии Гельмгольца  $F(c, T)$ , т.к.  $dF = dU - TdS$ . Поэтому:

$$F(c, T) = U(c) + RT[c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)], \quad (4)$$

где  $U(c)$  – внутренняя энергия сплава, зависящая от концентрации  $c$ .

Из выражения свободной энергии (4) сплава получают уравнение кривой растворимости [16].

Из условия  $\frac{dF(c, T)}{dc} = 0$  находят уравнение кривой растворимости:

$$1 - 2c + p[\ln c - \ln(1 - c) = 0]. \quad (5)$$

Откуда

$$\frac{c}{1 - c} = e^{-\frac{U(1-2c)}{RT}}, \quad (6)$$

где  $p = U/RT$ .

При малых концентрациях из выражения (6) получаем экспоненциальную зависимость концентрации  $c$  от температуры:

$$c \approx e^{-U/RT}. \quad (7)$$

Вид зависимости энтропии смешения  $S$  от концентрации показан на рис. 1 в виде куполообразной кривой  $AMP_{\max}NB$ . Подобный вид имеет и кривая растворимости. Проведем через точки  $E$  и  $E'$  ось, разделяющую область существования, в основном,  $\alpha$ -фазы (в левой части) от области существования, в основном,  $\beta$ -фазы (в правой части от оси  $EE'$ ). Концентрация молекул компонента  $B$  в  $\alpha$ -растворе от точки  $A$  до точки  $E$  нарастает и достигает насыщения  $\alpha_T^H$  в точке  $E$ . Аналогично концентрация молекул  $A$  в  $\beta$ -растворе от точки  $B$  до точки  $E$  будет увеличиваться и достигать максимума  $\beta_T^H$  в точке  $E$ . Очевидно, что в точке  $E$   $\alpha_T^H = \beta_T^H$ .

Линии разграничения, включающие ось  $EE'$ , кривую растворимости, границу кластеризованной жидкости позволяют выделить области существования кластеров  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ , твердых растворов  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, и находить концентрации молекул и фаз в различных зонах. Так, площадь фигуры  $T_A P_{\max} A T_A$  относится к  $\alpha$ -твердому раствору, а площадь фигуры  $T_B P_{\max} B T_B$  к  $\beta$ -твердому раствору. Зона под куполом  $AMP_{\max}NB$  относится к смеси  $\alpha_T + \beta_T$ . Линии  $AP_{\max}$  и  $BP_{\max}$  разграничивают области индивидуальных фаз  $\alpha_T$  и  $\beta_T$  от смеси этих фаз  $\alpha_T + \beta_T$  в твердом состоянии.

В таком представлении можно применять правило рычага для всех зон для нахождения фазового состава  $\xi$  в различных частях. Как известно, по конноде, например  $gh$ , в области между линиями ликвидуса и солидуса традиционно определяют содержание жидкость + твердая фаза (в данном случае под твердой фазой понимают смесь  $\alpha_T$ - и  $\beta_T$ -фаз). В нашем случае, для левой и правой частей диаграммы по правилу рычага можно конкретизировать относительное содержание фаз как до оси  $EE'$ , так и после нее, в частности находить содержание  $\xi$  фаз  $\alpha_T$ ,  $\alpha_T^H$ ,  $\beta_T$ ,  $\beta_T^H$  по отношению к насыщен-

ному состоянию. Например, по отрезку  $AE$   $\xi_{\alpha_T} = AM'/AE$ ,  $\xi_{\alpha_T^H} = M'E/AE$  в левой части диаграммы и по отрезку  $BE$   $\xi_{\beta_T} = BN'/BE$ ,  $\xi_{\beta_T^H} = N'E/BE$  в правой части диаграммы. Кроме того, по конноде  $MN$  под кривой  $AMP_{\max}NB$ , например в точке  $n$ , можно определить концентрацию  $\alpha$ - и  $\beta$ -твердых растворов  $\chi_{\alpha_T} = Mn/MN$  и  $\chi_{\beta_T} = nN/MN$  в смеси  $\alpha_T + \beta_T$ .

Содержание насыщенных  $\alpha$ - и  $\beta$ - твердых растворов, очевидно, будет пропорционально длине перпендикуляров  $MM'$  в точке  $M$ ,  $P_{\max}E$  в точке  $P_{\max}$  для  $\alpha_T^H$ , а по длинам отрезков  $NN'$  в точке  $N$  и отрезку  $P_{\max}E$  в точке  $P_{\max}$  для  $\beta_T^H$  и т.д.

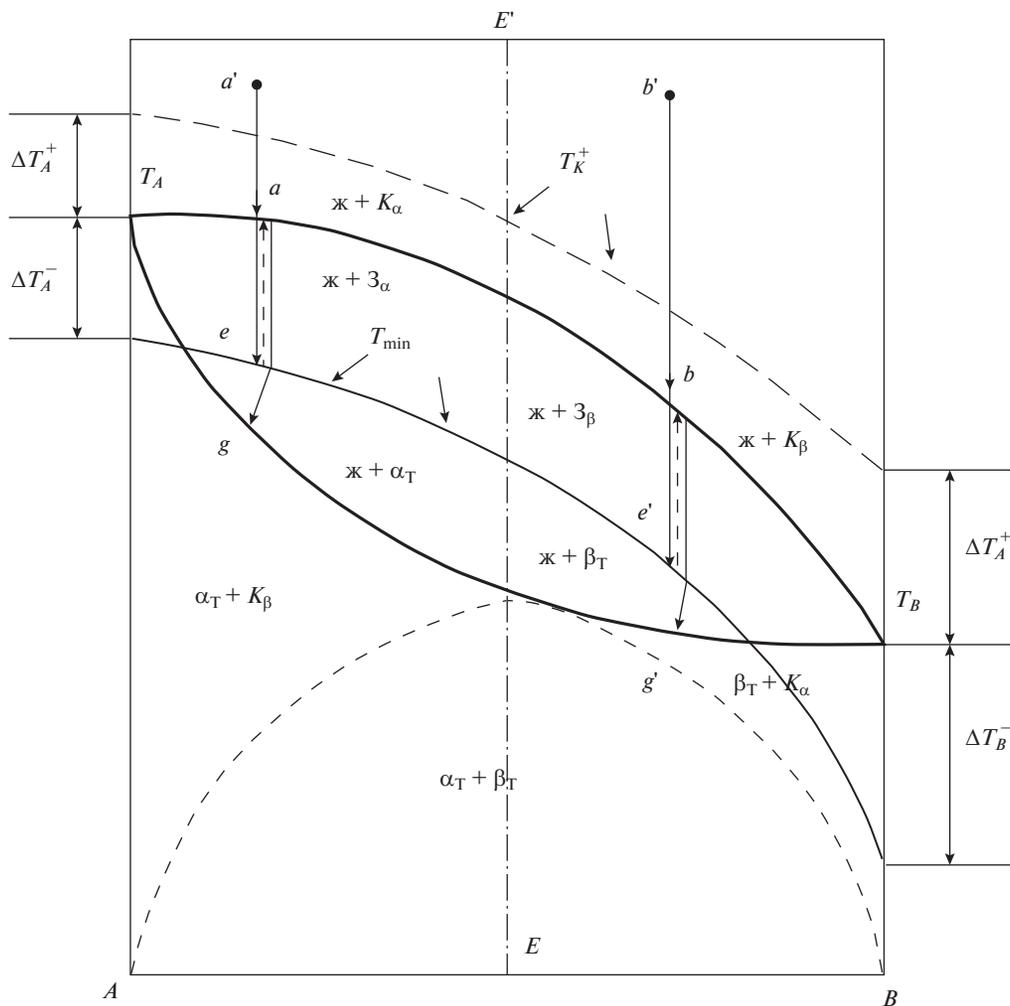
Рассмотрим процессы охлаждения расплава из кластеризованной жидкости (из точки  $a^*$ ), равновесной кристаллизации от точки  $a$  до точки  $g$  и дальнейшего охлаждения твердой фазы от точки  $g$  до точек  $M$  и  $M'$ . В данном случае при охлаждении расплав и твердая фаза меняют свою структуру в следующей последовательности  $ж + K_\alpha \rightarrow ж + \alpha_T \rightarrow \alpha_T + K_\beta \rightarrow \alpha_T + \beta_T$ . Аналогичным образом меняется состояние при охлаждении из правой части системы:  $ж + K_\beta \rightarrow ж + \beta_T \rightarrow \beta_T + K_\alpha \rightarrow \alpha_T + \beta_T$ . При этом кристаллизация начинается при температурах ликвидуса, заканчивается при температурах солидуса и носит равновесный характер.

Проанализируем область диаграммы, характеризующую метастабильное состояние переохлажденных расплавов (рис. 2). Нанесем на нее как точки  $T_K^+$ , так и минимальные температуры  $T_{\min}$  на начало самопроизвольной кристаллизации.

Ниже температур ликвидуса часть кластеров  $K_\alpha$  или  $K_\beta$  превращается в устойчивые зародыши  $Z_\alpha$  (или  $Z_\beta$ ), а переохлажденный расплав можно рассматривать как сосуществование зародышей и кластеров. Появление зародышей кристаллов в метастабильной области термодинамически обосновано, т.к. их размеры и работы образования зависят от переохлаждений относительно линии ликвидуса [6, 12–14].

При достижении критических концентраций кластеров-зародышей, последние сближаются и коагулируют между собой, образуя первичный твердый конгломерат объемом  $V_x$ . При этом выделяется теплота коагуляции, способствующая повышению температуры от  $T_{\min}$  и выпадению кристаллов  $\alpha_T$  и  $\beta_T$ . Если после начала неравновесной кристаллизации температуры  $T_{\min}^-$  для всех сплавов поднимаются до линий ликвидуса, то в этом случае прекращают свое существование метастабильные области между температурами  $T_{\min}$  и ликвидуса  $T_L$  за счет плавления зародышей. Далее после охлаждения от линии ликвидуса до линии солидуса происходит равновесная кристаллизация без стадии зародышеобразования. Если же в результате неравновесной кристаллизации температуры  $T_{\min}$  не поднимаются до температур ликвидуса, то состав расплава ниже линии ликвидуса трансформируется в смесь  $ж + Z_\alpha$  (или  $ж + Z_\beta$ ). При дальнейшем охлаждении такого расплава кристаллизация происходит в два этапа (коагуляция зародышей и квазиравновесная докристаллизация).

Все перечисленные этапы равновесной и неравновесной кристаллизации расплавов иллюстрируют схематические термограммы I–III на рис. 3 на примере охлаждения сплава из точек  $a^*$  или  $a' \gg \alpha^*$  в левой части диаграммы. При охлаждении предварительно слабо прогретой жидкой фазы из точки  $a^*$  (термограмма I) и равновесной кристаллизации первые кристаллы  $\alpha_T$  начинают выпадать в точке  $a$  при соответствующей температуре ликвидуса. По мере понижения температуры от точки  $a$  до точки  $g$  образуются последующие кристаллы  $\alpha_T$ . В результате жидкость обедняется молекула-



**Рис. 2.** Схема изменения структуры фаз при равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов, образующих непрерывный ряд твердых растворов.

ми компонента *A*. В этом случае концентрация этих молекул уменьшается, а путь равновесной кристаллизации проходит по направлению  $a^* \rightarrow a \rightarrow d'$  и т.д. до точки  $T_B$ .

Термограммы II–III (рис. 3) относятся к неравновесной кристаллизации, которая может происходить после сильного прогрева жидкой фазы, например, из точки *A* и дальнейшего охлаждения. Она начинается из точки *e* из области переохлаждений  $\Delta T^-$ . При этом возможны различные варианты записи термограмм. Так термограмма II характеризует вариант взрывной кристаллизации на начальном этапе с подъемом температуры на величину  $\Delta T_1^-$  до температуры ликвидуса в точке *a*. При этом возможно расплавление всех зародышей и, следовательно, система возвращается в исходное состояние, а затвердевание будет носить равновесный характер (как и в случае термограммы I) от точки *a* до точки *g*.

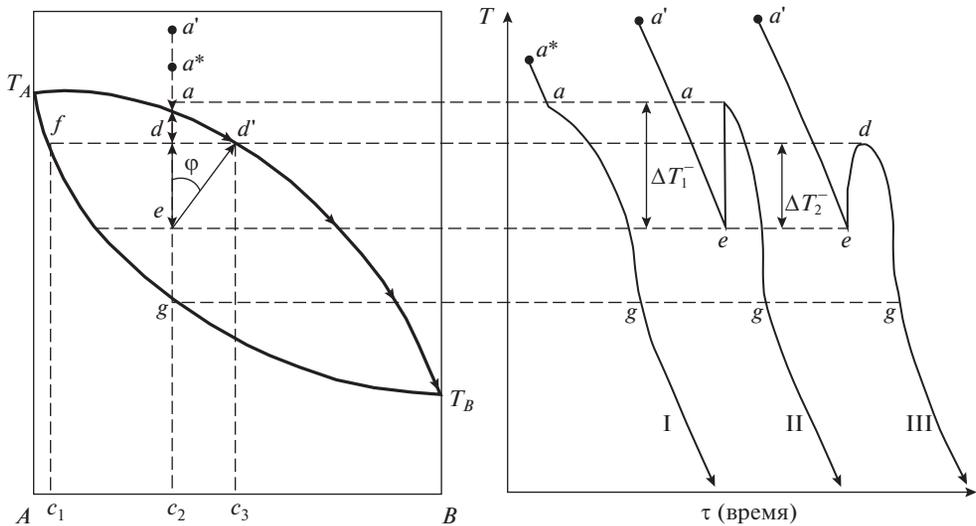


Рис. 3. Пути равновесной и неравновесной кристаллизации сплава по диаграмме состояния и термограммам охлаждения.

В реальных системах при неравновесной кристаллизации на начальной стадии температура  $T_{\min}$  из метастабильного состояния (точки  $e$ ) не всегда достигает температуры ликвидуса (термограмма III), а поднимается до точки  $d$  после переохлаждения  $\Delta T_2^-$ . В данном случае в точке  $d$  образуется первоначальная  $\alpha$ -твердая фаза. Состав жидкой фазы будет соответствовать точке  $d'$  с концентрацией  $c_3$  и твердой фазе с концентрацией  $c_1$  на диаграмме. Положение точки  $d'$  можно характеризовать своеобразным вектором  $\overline{ed'}$  под углом  $\varphi$  к вертикали. Путь неравновесной кристаллизации в данном случае предположительно пройдет через точки  $a' \rightarrow a \rightarrow e \rightarrow d' \rightarrow T_B$  или  $a' \rightarrow d \rightarrow d' \rightarrow T_B$ . Угол  $\varphi$  очевидно будет зависеть от состава сплавов, характера кристаллизации, скорости охлаждения, предыстории расплава и т.д.

### 3. ВЫВОДЫ

Подводя итог, можно сделать вывод о том, что диаграмма состояния, дополненная областями сосуществования различных предкристаллизационных структурных единиц (кластеров и зародышей в расплаве) как выше, так и ниже температуры плавления (ликвидуса) позволяет последовательно проследивать этапы кластеризации, зародышеобразования и последующих видов кристаллизации от равновесной к неравновесной.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уббелоде А. Р. Расплавленное состояние вещества. М.: МГУ, 1986. 264 с.
2. Фрост Б. Р. Т. Строение жидких металлов // В кн. "Успехи физики металлов". 1958. II. С. 126–176.
3. Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных сред. М.: Высшая школа, 1980. 328 с.
4. Татаринова Л. И. Структура твердых аморфных и жидких веществ. М.: Наука, 1983. 152 с.

5. Данилов В. И. Структура и кристаллизация жидкостей. Изд-во АН Украинской ССР, 1956. 568 с.
6. Chalmers V. Principles of Solidification. New York. London. Sidney: John Wiley Sons / Inc., 1968. 288 p.
7. Флемингс М. Процессы затвердевания. М.: Мир, 1977. 423 с.
8. Архаров В. И., Новохатский И. А. О внутренней адсорбции в расплавах // Доклады АН СССР. 1969. **185**. № 5. 1069 с.
9. Архаров В. И. К вопросу о трактовке механизма фазовых превращений на основе диаграмм равновесных состояний сплавов // Физика твердого тела. 1979. № 9. С. 73–80.
10. Александров В. Д., Фролова С. А., Покинтелица Е. А., Зозуля А. П., Амерханова Ш. Л. Динамика изменения кластерной структуры в процессе равновесной и неравновесной кристаллизации // Расплавы. 2017. № 6. С. 484–490.
11. Александров В. Д., Покинтелица Е. А. Кластерно-коагуляционная кристаллизация переохлажденных жидкостей. Palmarium Academic Publishing, Deutschland, 2015. 176 с.
12. Кидяров Б. И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. Новосибирск: Наука, 1979. 79 с.
13. Александров В. Д., Баранников А. А., Фролова С. А. Построение диаграммы состояния Bi–Sb, Sn–Bi с предкристаллизационными переохлаждениями // Металлы. 2002. № 5. С. 105–111.
14. Александров В. Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и аморфных сред. Донецк: Донбасс, 2011. 591 с.
15. Коттрелл А. Х. Структура металлов и сплавов. М.: Металлургиздат, 1961. 288 с.
16. Жданов Г. С. Физика твердого тела. М.: МГУ, 1962. 502 с.

### Dynamics of Cluster Structure Change in Melts that Forms a Continuous Series of Solid Solutions During Equilibrium and Nonequilibrium Crystallization

V. D. Aleksandrov<sup>1</sup>, S. A. Frolova<sup>1</sup>, A. P. Zozulya<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture,  
Derzhavin st. 2g, Makeyevka, Donetsk region, 86123 Ukraine

The scheme of a cluster structure of melts that forms a continuous series of solid solutions in the overheated and overcooled states concerning liquidus temperatures is developed. Structure change dynamics of clusterized liquid during cooling and further equilibrium and nonequilibrium crystallization is analyzed. Coexistence areas of liquid solution with clusters, nucleus and a solid phase are designated. Borders of a clustering and a way of their transformation to nucleus and crystals of solid solutions are defined. The thermograms of cooling characterizing different types of crystallization of alloys are considered. On their basis the analysis of ways of crystallization according to state diagram is given.

*Keywords:* melts, binary system, alloys, solid solutions, state diagram, solubility, entropy, clusters, clustering, nucleus, equilibrium and nonequilibrium crystallization, thermograms

#### REFERENCES

1. Ubbelode A.R. Molten state of matter [*Rasplavlennoe sostoyanie veshstva*]. Moscow: MGU, 1986. 264 p. [In Rus.].
2. Frost B.R.T. The structure of liquid metals [*Stroenie zhidkikh metallov*] // In book. “Uspekhi fiziki metallov”. 1958. II. P. 126–176. [In Rus.].
3. Skrihshevskiy A.F. Structural analysis of liquids and amorphous media [*Strukturniy analiz zhidkostey i amorfnykh sred*]. Moscow: Vihshaya shkola, 1980. 328 p. [In Rus.].
4. Tatarinova L.I. The structure of solid amorphous and liquid substances [*Struktura tverdikh amorfnykh i zhidkikh veshstv*]. Moscow: Nauka, 1983. 152 p. [In Rus.].
5. Danilov V.I. Structure and crystallization of liquids [*Stroenie i kristallizatsiya zhidkostey*]. Izd-vo AN Ukrainskoy SSR, 1956. 568 p. [In Rus.].

6. Chalmers B. Principles of Solidification. New York. London. Sidney: John Wiley Sons / Inc., 1968. 288 p.
7. Flemings M. Solidification processes [*Processih zatverdevaniya*]. Moscow: Mir, 1977. 423 p. [In Rus.].
8. Arkharov V.I., Novokhatskiy I.A. On internal adsorption in melts [*O vnutrenneyj adsorbicii v rasplavakh*] // Dokladih AN SSSR. 1969. 185. № 5. 1069 p. [In Rus.].
9. Arkharov V.I. On the interpretation of the mechanism of phase transformations based on the equilibrium state diagrams of alloys [*K voprosu o traktovke mekhanizma fazovihkh prevratheniy na osnove diagramm ravnovesnikh sostoyaniyj splavov*] // Fizika tverdogo tela. 1979. № 9. P. 73–80. [In Rus.].
10. Aleksandrov V.D., Frolova S.A., Pokintelica E.A., Zozulya A.P., Amerkhanova Sh. K. Dynamics of change of cluster structure in the process of equilibrium and nonequilibrium crystallization [*Dinamica izmeneniya klasternoy strukturi v processe ravnovesvoy i neravnovesvoy kristallizacii*] // Rasplavy. 2017. № 6. P. 484–490. [In Rus.].
11. Aleksandrov V.D., Pokintelica E.A. Cluster-coagulation crystallization of supercooled liquids [*Klasterno-koagulyacionnaya kristallizaciya pereokhlazhdennihkh zhidkosteyj*]. Palmarium Academic Publishing, Deutschland, 2015. 176 p. [In Rus.].
12. Kidyarov B.I. The kinetics of the formation of crystals from the liquid phase [*Kinetika obrazovaniya kristallov iz zhidkoyj fazih*]. Novosibirsk: Nauka. 1979. 79 p. [In Rus.].
13. Aleksandrov V.D., Barannikov A.A., Frolova S.A. Construction of the state diagram of Bi–Sb, Sn–Bi with pre-crystallization supercooling [*Postroenie diagrammih sostoyaniya Bi–Sb, Sn–Bi s predkristallizacionnihmi pereokhlazhdeniyami*] // Metally. 2002. № 5. P. 105–111. [In Rus.].
14. Aleksandrov V.D. The kinetics of nucleation and mass crystallization of supercooled melts and amorphous media [*Kinetika zarodishsheobrazovaniya i massovoyj kristallizacii pereokhlazhdennihkh rasplavov i amorfnihhkh sred*]. Doneck: Donbass, 2011. 591 p. [In Rus.].
15. Kottrell A.Kh. The structure of metals and alloys [*Stroenie metallov i splavov*]. Moscow: Metallurgizdat. 1961. 288 p. [In Rus.].
16. Zhdanov G.S. Solid state physics [*Fizika tverdogo tela*]. Moscow: MGU, 1962. 502 p. [In Rus.].