

КГЭУ

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ**

**Государственное образовательное учреждение**

**высшего профессионального образования**

**«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ**

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**КРИСТАЛЛОГРАФИЯ**

Практикум

**Казань 2024**

УДК 621.002.3

ББК 34.651

П12

П12 **Павлова, Алиса Максимовна.**

Кристаллография: практикум / А. М. Павлова. – Казань : КГЭУ, 2024. – 60 с.

Включает в себя описание практических работ, методические указания по их выполнению и оформлению полученных результатов, а также теоретические вопросы.

Предназначен для обучающихся по образовательной программе направления подготовки 11.03.04 Электроника и наноэлектроника, направленность (профиль) «Материалы и технологии электроники», изучающих дисциплину «Кристаллография».

УДК 621.002.3

ББК 34.651

© Павлова А.М. 2024

© Казанский государственный энергетический университет, 2024

# Практическая работа № 1

## Типы кристаллических структур

**Цель работы:** изучить типы кристаллических структур различных материалов, рассмотреть типы элементарных ячеек, направление решеток и индексы Миллера-Браве для гексагональных кристаллов.

## Теоретические положения

Большинство используемых человеком материалов и окружающих его веществ находятся в твёрдом агрегатном состоянии. Их называют твёрдыми телами. Они характеризуются постоянством формы и объёма и подразделяются на кристаллические и аморфные.

В кристаллическом теле наблюдается дальний порядок в расположении частиц. В кристалле сформирована пространственная решётка, которая характеризуется геометрически правильным упорядоченным расположением составляющих её частиц в ограниченном пространстве. Многократно повторяющимся элементом решётки является элементарная ячейка, вершины которой называют узлами, а расстояния между двумя соседними – периодом или параметром.

В зависимости от того, какая связь между формульными единицами решётки (ковалентная, ионная, или металлическая), а также какие частицы (молекулы, ионы или ядра металлов) находятся в её узлах, различают следующие основные типы кристаллических структур: молекулярные, ионные и металлические.

Свойства кристаллов зависят от электронного строения атомов элементов и характера взаимодействия их в кристалле; от пространственного расположения элементарных частиц; химического состава, размера и формы кристаллов. Все эти детали строения кристаллов описывает понятие «структура».

**Структура** (от лат. structure – строение, расположение, порядок) – взаимное расположение и связь составных частей (элементов) или внутреннее устройство материала или какой-либо другой целостной материальной системы (атома, молекулы, материала и т.д.).

Строение химического соединения (вещества) определяется типом связи между образующими его элементами. Различают химические и физические связи. Химические связи классифицируют по характеру распределения электронной плотности между ядрами. Её основными видами являются ковалентная, ионная и металлическая.

Во многих кристаллических структурах ядерные остовы благодаря прочному химическому связыванию объединяются в устойчивые и относительно изолированные группировки, которые рассматривают как формульные единицы кристалла. Они могут переходить практически без изменений из одного кристаллического строения в другое. Выделение структурных единиц по их кристаллохимическим и геометрическим признакам позволяют определить характерные черты формы кристалла.

По характеру химической связи структуры делятся на гомодесмические (изодесмические) и гетеродесмические. Гомодесмическими или изодесмическими (от греч. гомо – одинаковый и десмос – связь) называются структуры, в которых все ядра связаны друг с другом близкими по типу химическими связями и их

координационные числа одинаковы или практически совпадают. При этом химическая связь необязательно проявляется в чистом виде, например, связь в кристалле ZnS ковалентная со значительными долями металличности и ионности. Гомодесмические структуры имеют металлы, ионные вещества – хлорид натрия NaCl, шпинель MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ковалентные – алмаз С. Структурные единицы таких кристаллов – ядерные остовы или ионы, образующие трехмерную сетку приблизительно равноценных связей.

Координационные структуры состоят из атомных остовов, равномерно распределенных по всему кристаллическому пространству, не образующих каких-либо группировок. Такие структуры характеризуются одинаковыми межатомными расстояниями. Примеры координационных структур: с ионной связью – хлорид натрия, фторид кальция и различные соли и солеподобные соединения, с ковалентной связью – алмаз и огромное количество неметаллических гомо- и гетероядерных соединений, с ван-дер-ваальсовой связью

– кристаллы благородных газов, с металлической связью – магний, железо и все остальные металлы.

**Ионные кристаллы.** Наиболее распространенным их примером является хлорид натрия NaCl, но таким же строением обладают множество других кристаллических соединений (например, CaO, FeO, MgO и др.). В каждой из этих структур число атомных остовов металла равно количеству неметаллических. Кроме того, отношение радиусов ионов таково, что каждый катион могут окружать не более шести анионов.

Соединения, содержащие более крупные катионы, обычно имеют координационное число 8. Для уравнивания зарядов, например, в структуре типа AX<sub>2</sub> (например, CaF<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>) каждый из положительно заряженных ионов связан с 8 отрицательно заряженными, а анион координирован всего лишь с 4 катионами, т.е. лишь половина возможных мест в решетке занята катионами, так что заряды остаются скомпенсированными как в структуре CaF<sub>2</sub> (рис. 2.1)

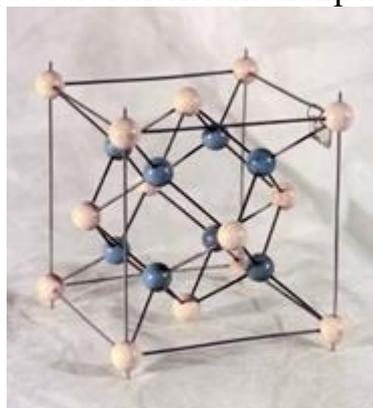


Рис. 2.1. Структура соединения CaF<sub>2</sub>.

**Молекулярные кристаллы.** Поскольку молекулы представляют собой устойчивые единицы структуры, то они наподобие атомных остовов могут образовывать кристаллические состояния. Например, при затвердевании метана CH<sub>4</sub> формируются кристаллы с гранцентрированной кубической (ГЦК) решёткой. Аналогично ГЦК кристаллам аргона и других материалов со слабыми ван-дер-ваальсовыми связями, его температура плавления невелика. Молекулы метана, состоящие из одного атомного остова углерода и четырех водорода, занимают все узлы в элементарной ячейке (рис. 2.2). Так как межмолекулярное притяжение между неполярными

молекулами относительно слабое, кристаллизация метана в ГЦК структуру не происходит до  $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Но даже в этом случае молекулы  $\text{CH}_4$  способны вращаться на своих местах в данной решётке.

Форма двухатомных молекул кислорода  $\text{O}_2$ , азота  $\text{N}_2$  и галогенов  $\text{Hal}_2$ , не позволяет им координироваться наподобие сфер, поэтому они не формируют кристаллов с кубической структурой.

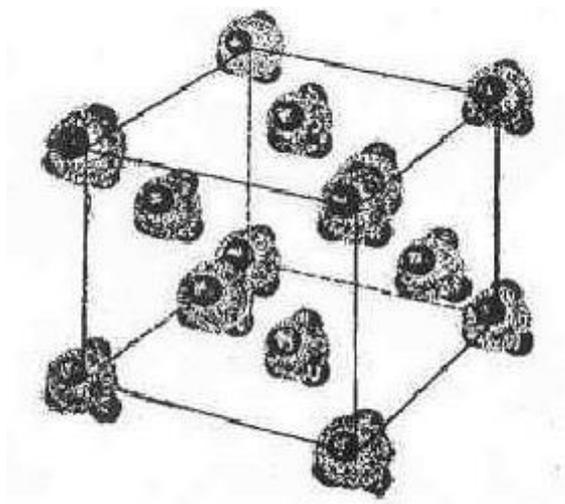


Рис. 2.2. Молекулярные кристаллы (метан)

**Ленточные (или цепочечные) молекулы** образуют кристаллы, структура которых заметно изменяется по трём направлениям. Примером может служить полиэтилен (рис. 2.3), при кристаллизации которого молекулярные цепочки из  $\text{CH}_2$  ориентируются в правильную трехмерную решетку.

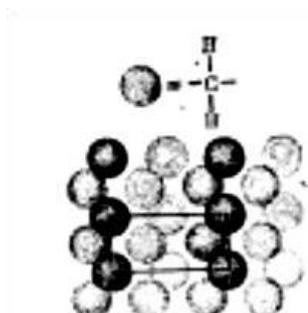
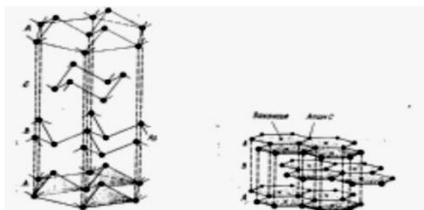


Рис. 2.3. Кристалл полиэтилена из ленточных (цепочечных) молекул.

Так как ленточные молекулы часто состоят из сотен атомных остовов, а межмолекулярные силы вызваны лишь слабым ван-дер-ваальсовым, то неудивительно, что при кристаллизации не всегда формируются совершенные кристаллы, как в случае гомоядерных твёрдых тел.

В **слоистых структурах** принцип координации выполняется только в пределах одного слоя, хотя параллельно располагающиеся слои образуют трёхмерное строение. Слоистые молекулы также имеют большие размеры. Примером может служить

мышьяк, «складчатые» слои которого располагаются один над другим, повторяясь через каждые 2 слоя; и графита, который имеет прочные связи внутри слоев, но слабые между отдельными (рис. 2.4).



а

б

Рис. 2.4. Кристаллы из слоистых молекул: а – мышьяка; б – графита Кристаллические пространственные решетки (рис. 2.5) делят на семь систем – сингоний исходя из соотношения между осявыми единицами и углами.

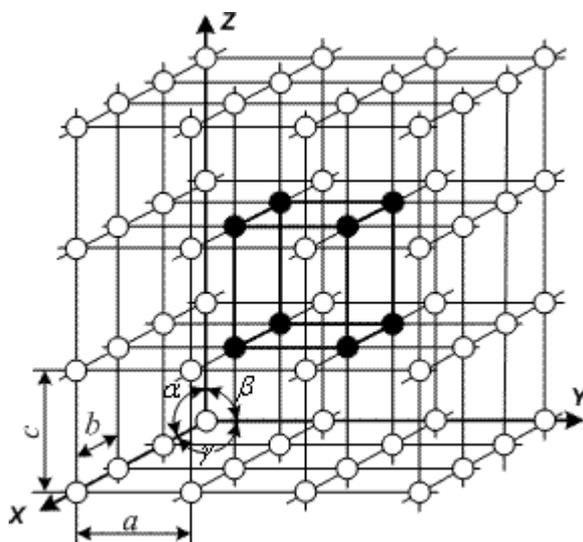


Рис.2.5. Кристаллическая решетка.

Обозначим ребра ячейки (параллелепипеда) через  $a$ ,  $b$  и  $c$ , углы между ребрами  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ . Тогда семь кристаллографических систем соответствуют следующим формам ячеек: триклинная –  $a \neq b \neq c$  и  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ ; моноклинная –  $a \neq b \neq c$  и  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ;  $\beta \neq 90^\circ$ ; ромбическая –  $a \neq b \neq c$  и  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ; гексагональная –  $a = b \neq c$  и  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 120^\circ$ ; ромбоэдрическая –  $a = b = c$  и  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ ; тетрагональная –  $a = b \neq c$  и  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ; кубическая –  $a = b = c$  и  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

Кристаллические решетки, в которых на долю одной элементарной ячейки приходится один атомный остов, называют простыми. Решетки, в которых на долю одной элементарной ячейки приходится несколько формульных единиц, называют

сложными.

подавляющее число технически важных металлов образуют одну из высокосимметричных сложных решёток с плотной упаковкой ядер: кубическую объёмно-центрированную (ОЦК), кубическую гранецентрированную (ГЦК) и гексагональную (ГПУ) (рис. 2.6).

ОЦК решетку имеют металлы: Rb, K, Na, Li, Tl, Zr, Ta, Fe $\alpha$ , Mo, W, V, Ba и др.

В ГЦК решетке ядра расположены в углах куба и в центре каждой грани.

Этот тип решетки имеют: Ca $\alpha$ , Ce, Sr $\alpha$ , Th, Pb, Ni, Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir, Fe $\gamma$ , Си и др.

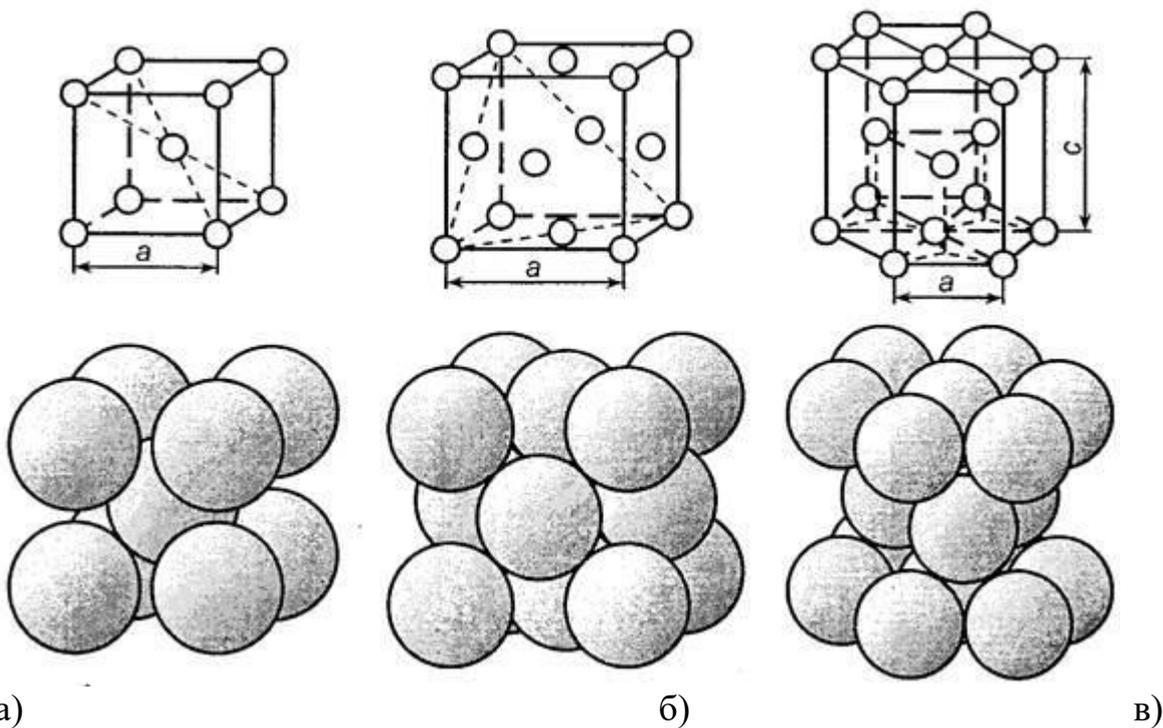


Рис. 2.6. Кристаллические решетки металлов и схемы упаковки ядер:

а – объёмно-центрированная кубическая; б – гранецентрированная кубическая; в – гексагональная плотноупакованная.

В гексагональной плотноупакованной решетке ядра расположены в углах и центре шестигранных оснований призмы и три в средней плоскости призмы. Эту упаковку атомных остовов имеют металлы: Hf $\alpha$ , Mg, Ti $\alpha$ , Cd, Re, Os, Ru, Zn, Co $\alpha$ , Be, Ti $\alpha$ , Zr $\alpha$  и др.

Тетрагональную решетку имеют Sn $\beta$ , In.

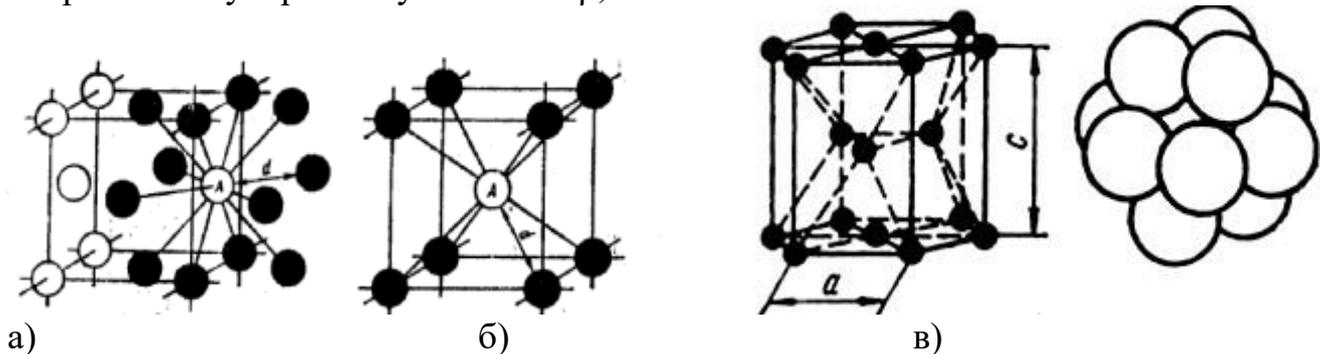


Рис.2.7. Схема, показывающая число ядер, находящихся на равном и наименьшем

расстоянии от ядра А в разных кристаллографических решетках:  
 $a - K8$ ;  $b - K12$  и  $v - \Gamma12$ .

В кубической объёмно-центрированной элементарной ячейке наименьшее расстояние между ядрами соответствует  $d = 0,5a\sqrt{3}$ . На этом расстоянии от данного ядра находятся 8 соседей (рис. 2.7, а). Следовательно, координационное число для этой решетки соответствует 8 и обозначается К8.

### Кристаллографические обозначения атомных плоскостей

Для определения положения атомных плоскостей (проходящих через атомные остовы) в кристаллических пространственных решетках пользуются индексами  $(hkl)$ , представляющими собой три целых рациональных числа, являющихся величинами, обратными отрезкам осей, отсекаемым данной плоскостью на осях координат. Единицы длины вдоль осей выбирают равными длинам ребер элементарной ячейки. Приведем примеры обозначения плоскостей куба. Каждая плоскость куба (рис.2.8, 2.9) пересекает только одну ось, при этом отрезки будут равны  $(1, \infty, \infty)$ ;  $(\infty, 1, \infty)$ ;  $(\infty, \infty, 1)$ . Обратные величины отсекаемых отрезков будут соответственно равны  $(1, 0, 0)$ ;  $(0, 1, 0)$ ;  $(0, 0, 1)$ . Индексы плоскости  $(hkl)$ , которые обычно заключают в скобки, будут  $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(001)$ ,  $(\bar{1}00)$ ,  $(0\bar{1}0)$  и  $(00\bar{1})$ .

Индексы осей решетки  $x - [100]$ ,  $y - [010]$  и  $z - [001]$ , индексы пространственной диагонали  $[111]$ .

Совокупность шести кристаллографических эквивалентных плоскостей куба обозначают индексами какой-нибудь плоскости, заключенными в фигурные скобки (например, индексами  $\{100\}$  или  $\{001\}$  и т.д. Совокупность восьми кристаллографических эквивалентных плоскостей октаэдра соответственно обозначают  $\{111\}$  т.д.

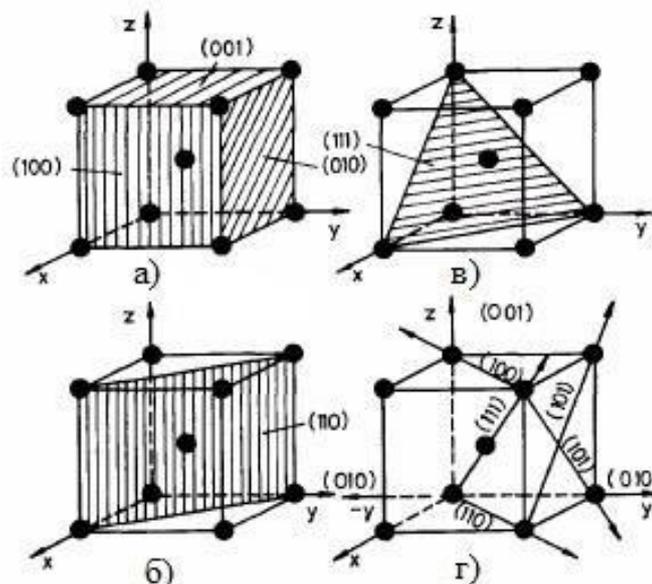


Рис. 2.8. Индексы кристаллических плоскостей (а, б, в) и направлений (г) в ОЦК решетке

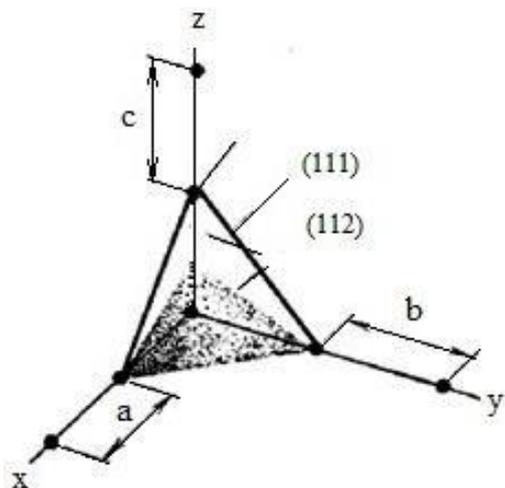


Рис. 2.9. Индексы Миллера. Плоскость (112) пересекает оси на расстояниях, равных 1, 1 и 1/2 сторон ячейки

## Решетки Браве

Используется представление об элементарных ячейках, многократное повторение которых дает пространственную решетку кристалла. Их существует всего 14 различных типов. Они называются решетками Браве (рис. 2.10) и чрезвычайно полезны при изучении кристаллов.

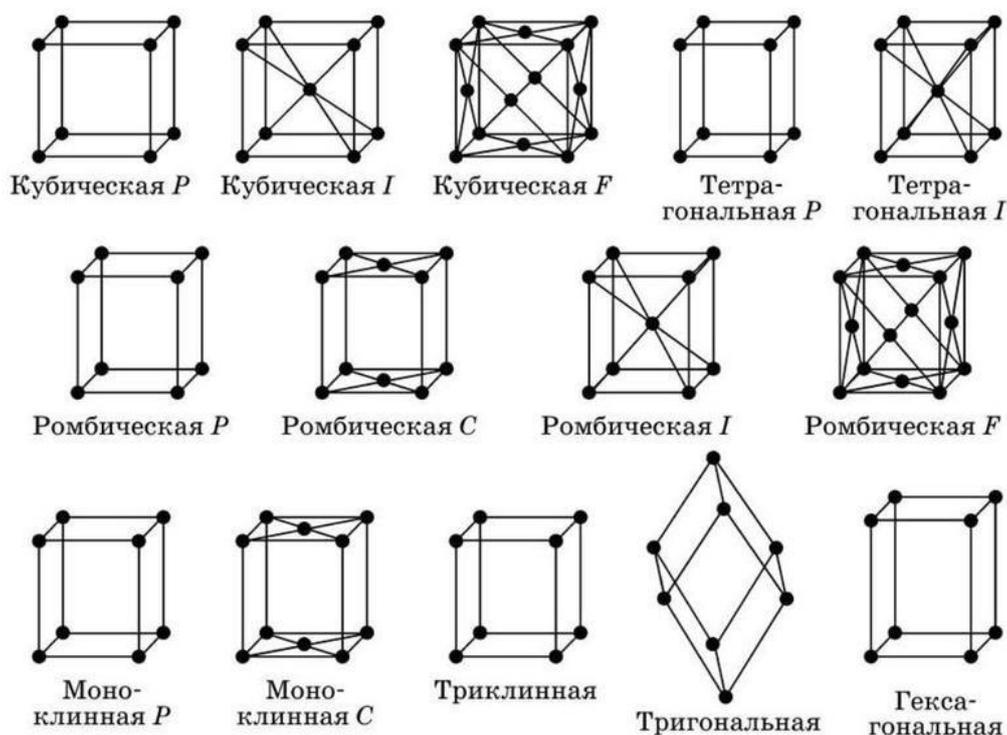


Рис. 2.10. Пространственные решетки Браве.

Свойством этих решеток является эквивалентность узлов (точек). Например, каждый узел в гранецентрированной кубической решетке Браве имеет одинаковое окружение – число соседей, расположенных по одним и тем же направлениям и находящихся на равном расстоянии. При этом элементарные ячейки многократно повторяются в

объёме кристалла (рис 2.11).

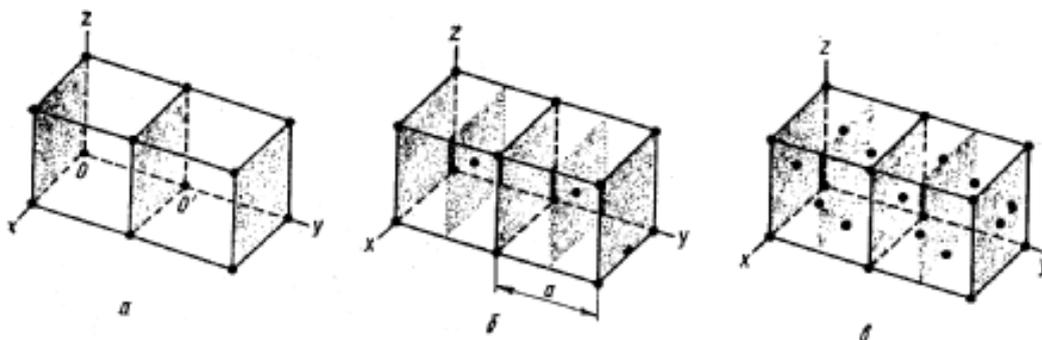


Рис. 2.11. Плоскости (010) в кубических структурах.

Межатомные расстояния в кристаллических решетках некоторых элементов периодической таблицы (при 20 °С) приведены в таблице 2.1.

### Геометрия элементарной ячейки

Элементарная ячейка имеет размеры  $a$ ,  $b$  и  $c$  по направлению осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  соответственно. Как видно из таблицы 2.1 в кубической системе,  $a=b=c$ , поэтому необходимо найти значение только одной постоянной решетки.

Любой узел кристаллической решетки может быть выбран в качестве начала координат для элементарной ячейки. Но после того, как выбор сделан, начало координат служит отправной точкой для размещения других элементарных ячеек. Наиболее целесообразно осуществить это размещение путем векторной трансляции по направлению осей. Отсюда положение центра любой элементарной ячейки определится как  $u, v, w = 1/2, 1/2, 1/2$ , независимо от решетки Браве (рис. 2.13). Здесь координаты  $u, v$  и  $w$  представляют собой соответствующие коэффициенты векторов  $a, b$  и  $c$ . Аналогично центр базисной грани будет  $u, v, w = 1/2, 1/2, 0$ , если выбрана обычная ориентировка осей (рис. 2.13).

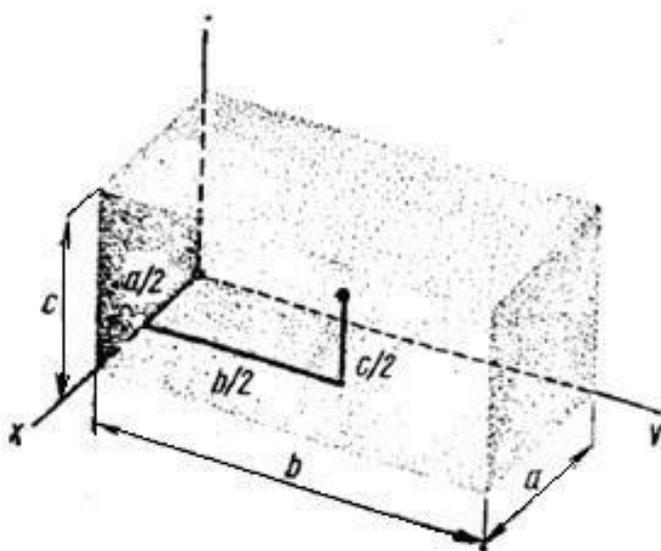


Рис. 2.13. Положение точек в элементарной ячейке (объемно-центрированной ромбической). Координаты выражены через осевые векторы  $a, b$  и  $c$ .

## Направления решетки. Векторные соотношения.

Повторяющаяся картина строения кристаллов делает полезным использование векторов для решения кристаллографических задач. Например, точка  $u, v, w$  связана с точкой  $0, 0, 0$  векторной трансляцией  $r=ua+vb+wc$ , где  $a, b, c$

– постоянные решетки, а  $u, v, w$  – коэффициенты при векторах по осям  $x, y, z$  соответственно.

Свойства кристаллов существенно зависят от направления, т.е. наблюдается анизотропия свойств. Например, кристалл никеля с ГЦК решеткой обладает наибольшей магнитной проницаемостью в направлении диагонали элементарной ячейки; наибольшая проницаемость железа с ОЦК решеткой наблюдается в направлениях, параллельных кристаллографическим осям.

## Индексы Миллера – Браве (гексагональные кристаллы).

Любая плоскость может быть определена по трем индексам Миллера. Однако в гексагональных кристаллах желательно использовать для обозначений четыре индекса по четырем осям, три из которых компланарны (рис. 2.14). Обозначение  $(hkil)$  называется индексами Миллера–Браве (где  $i$  – дополнительный, не независимый индекс). Можно показать, что  $h+k=-i$ .

Таблица 2.1.

Межатомные расстояния в кристаллических решетках некоторых гомоядерных соединений (при 20 °С)

Гомоядерное соединение	Решетка	Межядерное расстояние, Å	Гомоядерное соединение	Решетка	Межядерное расстояние, Å
Ag	ГЦК	2,889	Nb	ОЦК	2,858
Al	ГЦК	2,863	Ne	ГЦК	3,21
Ar	ГЦК	3,84	Ni	ГЦК	2,492
Au	ГЦК	2,884	Os	ГПУ	2,735
Ba	ОЦК	4,347	Pb	ГЦК	3,500
Be	ГПУ	2,286	Pd	ГЦК	2,751
C	Алмаза	1,544	Pt	ГЦК	2,775
Ca	ГЦК	3,947	Rb	ОЦК	4,94
Cd	ГПУ	2,979	Re	ГПУ	2,760
Co	ГПУ	2,507	Rh	ГЦК	2,690
Cr	ОЦК	2,498	Ru	ГПУ	2,706
Cs	ОЦК	5,32	Sc	ГПУ	3,308
Cu	ГЦК	2,556	Si	Алмаза	2,352
Fe	ОЦК	2,4824	Sr	ГЦК	4,302
Fe	ГЦК	2,540	Ta	ОЦК	2,860
Ge	Алмаза	2,450	Th	ГЦК	3,595
Hf	ГПУ	3,195	Ti	ГПУ	2,951
Ir	ГЦК	2,174	Ti	ОЦК	2,85
K	ОЦК	4,624	Tl	ГПУ	3,408
Kr	ГЦК	4,03	V	ОЦК	2,622

Li	ОЦК	3,039	W	ОЦК	2,741
Mg	ГПУ	3,209	Y	ГПУ	3,645
Mo	ОЦК	2,725	Zn	ГПУ	2,665
Na	ОЦК	3,716	Z	ГПУ	3,231

Система Миллера–Браве в качестве элементарной ячейки использует гексагональную призму, а не четко выраженную ромбическую призму.

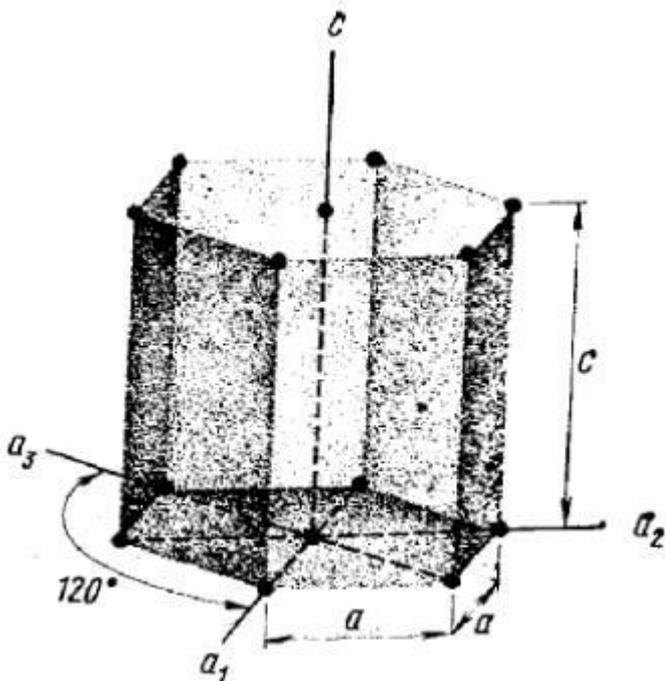


Рис. 2.14. Гексагональные оси.

Три оси  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_3$  компланарны, хотя дополнительный индекс  $l$  не является независимым.

## Методика проведения расчетов

1. Получить у преподавателя номера задач.
2. Записать текст каждой задачи и провести необходимые расчеты.

## Примеры решения задач

Пример 1. Известно, что у ионных бинарных соединений устойчивой является лишь такая кристаллическая решетка, в которой меньший по размеру катион окружен более крупными анионами (постулат Мангуса). Для этих систем найдите отношения радиусов ионов противоположного знака  $K = r_K / r_A$ , при которых возможно образование устойчивых структур с координационными числами 4, 6, 8 и 12.

Решение. Если координационное число равно четырем, то анионы располагаются по вершинам правильного тетраэдра, а катион – в его центре (рис.2.15).

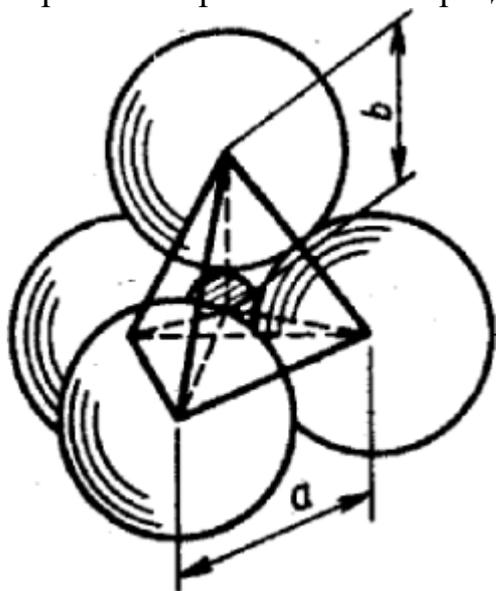
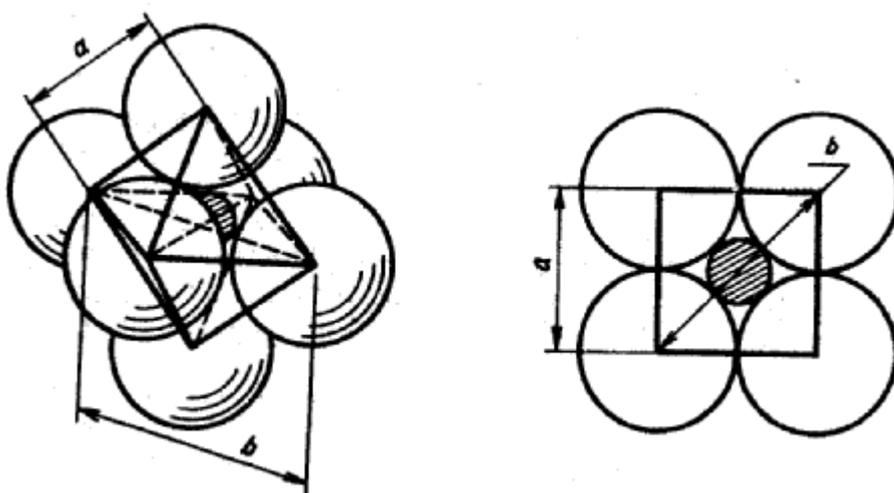


Рис. 2.15. Рисунок тетраэдра.



а

б

Рис. 2.16. Схемы тетраэдра.

Длина отрезка  $b$ , соединяющего вершину с центром тетраэдра, связана с длиной  $a$  ребра соотношением  $b = a\sqrt{6}/4$ . В предельном случае для данной координации выполняются равенства:  $r_A + r_K = b$ ,  $r_A + r_A = a$ . Отсюда имеем:

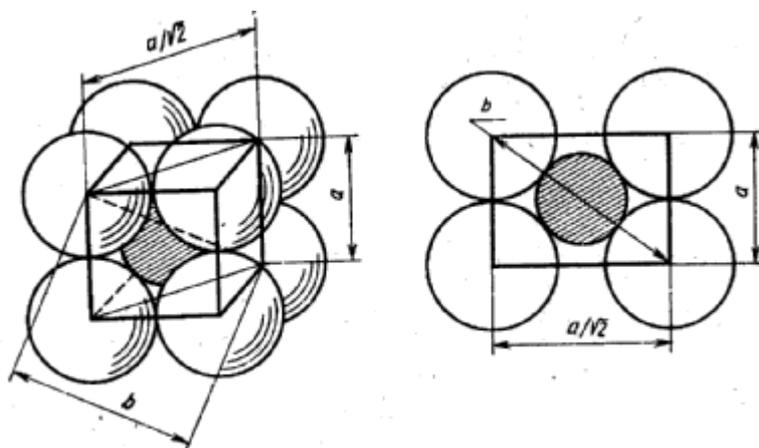
$$r_K = b - r_A = 2 r_A \sqrt{6}/4 - r_A = 0,225 r_A$$

При отношении ионных радиусов  $r_K / r_A < 0,225$  структура с координационным числом 4 становится неустойчивой, так как отталкивание анионов друг от друга сильнее их кулоновского притяжения к положительно заряженному иону.

Если координационное число равно шести (рис. 2.16а) или восьми (рис. 2.17а), то предельные отношения радиусов ионов можно найти из рис. 2.16, б и 2.17, б. При октаэдрическом окружении катиона (рис. 2.16, б)  $b = 2(r_A + r_K) = a\sqrt{2} = \sqrt{2} \cdot (r_A + r_A)$ , откуда  $r_K = r_A(\sqrt{2} - 1) = 0,414 r_A$ .

Если координационное число равно восьми, то анионы располагаются по вершинам куба (рис. 2.17, б) и выполняются соотношения:  $b = 2(r_A + r_K) =$

$$a\sqrt{3} = \sqrt{3}(r_A + r_A), \text{ откуда следует, что } r_K = r_A(\sqrt{3} - 1) = 0,732 r_A.$$



а б

Рис. 2.17. Схемы куба.

Кулоновское взаимодействие между ионами является ненаправленным и ненасыщенным. Ненасыщенность ионной связи проявляется в том, что каждый ион стремится приблизить к себе как можно больше противоположно заряженных ионов, т.е. образовать структуру с возможно более высоким координационным числом. Поэтому координационное число растет с увеличением размера катиона. Пределы изменения отношения радиусов ионов для структур с различным координационным числом приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2.

Пределы изменения отношения радиусов ионов

Координационное число	4	6	8	12
$K = r_K / r_A$	$0,225 \leq K \leq 0,414$	$0,414 \leq K \leq 0,732$	$0,732 \leq K \leq 1,0$	1,0

Пример 2. Сколько атомных остовов располагается на 1 мм<sup>2</sup> плоскостей и (111) гранецентрированной кубической решетки (ГЦК) свинца?

Решение. В металлах с ГЦК решеткой в каждом узле решетки находится один атомный остов. Из таблицы 2.1 находим межатомное расстояние в ГЦК решетке свинца – 3,499 Å, которое равно удвоенному радиусу атома Pb. Из рис. 2.18 следует, что плоскость (100) содержит 2 ядра Pb  $[4 \cdot (1/4) + 1]$  на площади  $a^2$ . Так как  $(2r)^2 = (a/2)^2 + (a/2)^2$ ,  $a^2 = 8r^2 = 2 \cdot (3,499 \text{ Å})^2$ .

Отсюда на площади  $2 (3,499 \text{ Å})^2$  располагаются 2 атомных остова Pb, а на 1 мм<sup>2</sup> будут находиться  $2 \text{ ядра} / [2 \cdot (3,499 \cdot 10^{-7} \text{ мм})^2] = 8,2 \cdot 10^{12} \text{ атомов/мм}^2$

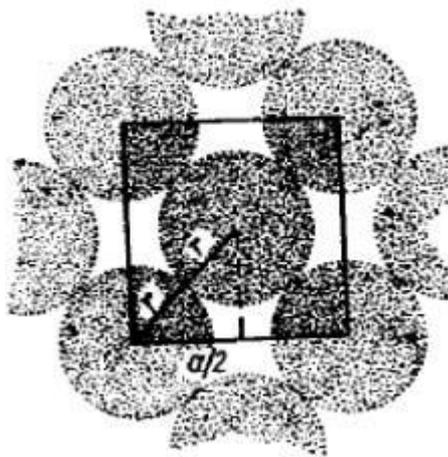


Рис. 2.18. Поверхностная плотность на плоскости (100) свинца с ГЦК решеткой.

Из рис. 2.18 следует, что плоскость (100) содержит 2 атомных остова

$Pb [4 (1/4) + 1]$  находятся тоже 2 ядра  $Pb [3 (1/6) + 3 (1/2)]$ , но на площади  $(1/2) b/h$   
 $(1/2) b/h = 2r \cdot 2 \cdot \sqrt{3}r = 4 \cdot \sqrt{3}r^2 = \sqrt{3}(3,499 \text{ Å})^2$ .

Итак, в плоскости (111) находятся 2 атомных остова Pb на площади  $\sqrt{3} (3,499 \text{ Å})^2$ , а на 1 мм<sup>2</sup>  $2 \text{ ядра} / [\sqrt{3} \cdot (3,499 \cdot 10^{-7} \text{ мм})^2] = 9 \cdot 10^{12} \text{ ядер/мм}^2$ .

Примечание. ГЦК решетку легче всего установить путем рассмотрения положений ионов Cl<sup>-</sup>, каждый из которых имеет одинаковое окружение. Примитивная кубическая решетка – это не ОЦК. Здесь в вершинах куба находятся ионы Cl<sup>-</sup>, в центре находится ион Cs<sup>+</sup>. Эти две точки неэквивалентны.

Пример 3. Укажите следующие направления для ромбической решетки с размерами:  $a = 2,53 \text{ Å}$ ,  $b = 5,8 \text{ Å}$  и  $c = 4,27 \text{ Å}$ :  $[100]$ ,  $[110]$ ,  $[111]$ ,  $[112]$ ,  $[\bar{1}00]$ ,  $[2\bar{1}0]$ ,  $[11\bar{2}]$ ,  $[\bar{2}\bar{2}0]$ ,  $[220]$ .

Примечание. Отрицательная координата направления отмечается знаком минус над цифрой. Поскольку выбор начала координат произволен, то параллельные направления имеют одинаковый индекс.

Решение. Решение изображено на рис. 2.19.

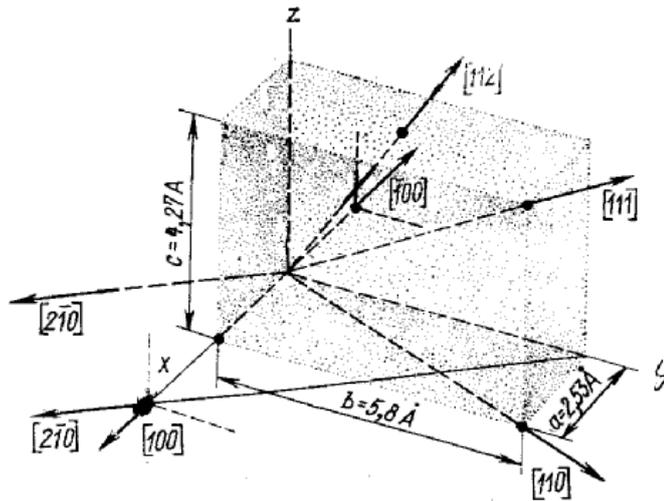


Рис. 2.19. Направления в решетке кристалла

Пример 4. Укажите на рисунке следующие векторы для ГЦК решетки:  $r_{111}$ ,  $r_{110}$ ,  $r_{010}$ ,  $r_{112}$ . Найдите их длину через постоянную решетки  $a$ .

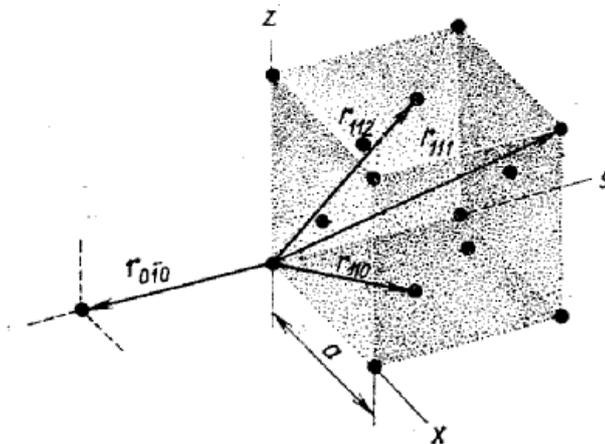


Рис. 2.20. Векторы решетки

Решение. Исходя из рисунка 2.20, учитывая уравнение  $r = ua + vb + wc$  и теорему Пифагора, получаем:

$$r_{111} = \sqrt{a^2 + a^2 + a^2} = a\sqrt{3};$$

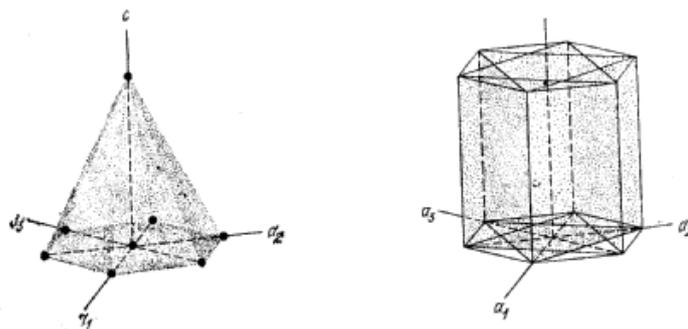
$$r_{110} = \sqrt{1/2^2 * a^2 + a^2 + 0} = a\sqrt{2};$$

$$r_{010} = \sqrt{0 + (-a)^2 + 0} = a;$$

$$r_{112} = \sqrt{1/2^2 * a^2 + a^2 + (2a)^2} = 1/2 * a\sqrt{6}$$

Пример 5. Изобразить семейства плоскостей  $\{10\bar{1}\}$  и  $\{1\bar{1}20\}$  гексагональной решетки.

Решение. Решение на рис. 2.21 а и б.



а б

Рис. 2.21. Индексы Миллера–Браве .

На рисунке 2.21 а – система  $\{10\bar{1}\}$  (в эту систему плоскостей входят также и ещё 6 плоскостей, образующих ниже базисной плоскости опрокинутую пирамиду); рис. 2.21 б – система  $\{1\bar{1}20\}$  (в эту систему входят плоскости  $\{1120\}$ ,  $\{1\bar{2}10\}$ ,  $\{2\bar{1}10\}$ ,  $\{1\bar{1}20\}$ ,  $\{1\bar{2}\bar{1}0\}$  и  $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ , образующие полную шестигранную призму); элементарная ячейка ограничена плоскостями  $\{10\bar{1}0\}$  и  $\{0001\}$ .

### Задачи

1. Определить, сколько атомных остовов приходится на одну элементарную ячейку в кристаллах с простой, объёмно-центрированной и гранецентрированной кубической решеткой.
2. Гранецентрированная кубическая решетка состоит из ядер одного вида, имеет шесть ядер в центрах граней и, кроме того, восемь ядер в вершинах куба. Доказать, что объём, занимаемый атомными остовами ячейки, составляет  $\pi\sqrt{2}/6$  объёма куба.
3. В кубической кристаллической решетке постройте плоскости с индексами Миллера  $(121)$  и  $(1\bar{2}\bar{1})$ .
4. Вычислить, сколько ядер располагается на  $1 \text{ мм}^2$  плоскостей  $(100)$  и  $(111)$  в кристаллической решетке кремния, если межатомное расстояние  $l = 0,2352 \text{ нм}$ .
5. Приведите примеры полиморфных превращений для элементарных веществ и химических соединений. Охарактеризуйте различие свойств политипов.
6. Вычислите относительное изменение объёма материала при переходе железа из гранецентрированной в объёмно-центрированную кубическую решетку, если межатомные расстояния в этих структурах соответственно равны  $0,254$  и  $0,248 \text{ нм}$ .
7. Укажите кристаллографические направления в ромбической решетке с размерами элементарной ячейки  $a=0,25 \text{ нм}$ ;  $b=0,58 \text{ нм}$ ;  $c=0,43 \text{ нм}$ :  $[2\bar{1}0]$ ,  $[112]$ ,  $[21\bar{1}]$ .
8. Расстояние между ближайшими атомными остовами в кристаллической решетке вольфрама равно  $0,2737 \text{ нм}$ . Известно, что вольфрам имеет структуру объёмно-центрированного куба. Найдите плотность материала.
9. В чем состоят различия между монокристаллами, поликристаллическими и аморфными веществами?

### Контрольные вопросы

1. Дайте определения ионных кристаллов.
2. Покажите, что собой представляют молекулярные кристаллы.
3. Объясните, что понимают под ленточными (или цепочечными) молекулами.
4. Приведите дефиницию понятий «слоистые структуры».
5. Покажите, что собой представляют решетки Браве.
6. Объясните, что понимают под «направлением решетки» и «векторным соотношением».
7. Охарактеризуйте индексы Миллера–Браве (гексагональные кристаллы).

## Практическая работ №2

### РАСЧЕТ ПЛОТНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

#### Термины и определения

**Плотность** - мера количества вещества (массы) в единице объема:  $\rho = m/V$ , кг /м<sup>3</sup>.

Плотность, определенная для однородных веществ, может рассматриваться как *теоретическая*. Плотностью, близкой к теоретической, обладают, как правило, металлы, жидкости, некоторые полимеры и др. Для неоднородных веществ используют понятие «*средняя плотность*».

**Объемная плотность** - величина, определяемая отношением массы неоднородного вещества ко всему занимаемому им объему, включая имеющиеся в нем поры и пустоты,  $V_e$ , кг/м<sup>3</sup>:  $\rho_{cp} = m/V_e$

Для инженерных расчетов используются понятия «относительная плотность» и «насыпная плотность».

**Относительная плотность** - отношение плотности вещества  $\rho$  к плотности эталонного вещества  $\rho_{эт}$  при определенных внешних условиях:  $\rho_{от} = \rho/\rho_{эт}$

Плотность твердых и жидких материалов обычно сравнивают с плотностью воды при температуре 4°C (1000 кг/м<sup>3</sup>).

**Насыпная плотность**  $\rho_n$  - масса единицы объема свободно насыпанных дисперсных материалов (например, цемент, песок, минеральная вата и др.).

**Сингония кристаллов** - классификационный признак симметрии элементарной ячейки кристалла, характеризующийся соотношениями между ее параметрами.

#### Введение

Плотность - одно из наиболее важных свойств материалов, характеризующее соотношение между массой и объемом и в значительной мере определяющее их потребительские свойства, а также экономические показатели производства и реализации товарной продукции.

Методы определения объемной, относительной и насыпной плотности твердых материалов условно можно разделить на две основные группы: объемно-весовые и основанные на использовании физических констант. Теоретическую плотность кристаллических веществ нередко и притом наиболее точно определяют с помощью рентгенографического метода (рассчитанная таким образом плотность носит название *рентгенографической*).

Рентгенографический метод определения плотности обладает рядом преимуществ: не требует специальных приборов, устройств и приспособлений для определения массы

и размеров образца, не зависит от других физических свойств вещества (достаточно микронавески порошкового образца массой не более 1 г).

**Цель настоящей работы** - изучить методику расчета плотности кристаллических веществ, используя результаты рентгенографического эксперимента, и рассчитать рентгенографическую плотность заданного кристаллического вещества.

## 1. ОСНОВЫ теории

### 1.1. Параметры, сингония и объем элементарной ячейки

В природе твердые вещества могут находиться в аморфном и кристаллическом состоянии. В аморфных веществах атомы (молекулы) расположены беспорядочно, произвольно. Для кристаллических веществ характерно упорядоченное взаимное расположение атомов, ионов и молекул. К кристаллическим веществам относятся металлы и их сплавы в твердом состоянии.

Строение кристаллического вещества графически изображается в виде кристаллической решетки, которая состоит из элементарных ячеек. Элементарные ячейки по признаку симметрии делятся на семь *сингоний*, каждая из которых характеризуется определенным соотношением между длинами ребер и углами между ними: кубическую, гексагональную, тетрагональную, тригональную, ромбическую, моноклинную и триклинную (рис. 1). Кубическая решетка является простейшей кристаллической решеткой твердого тела.

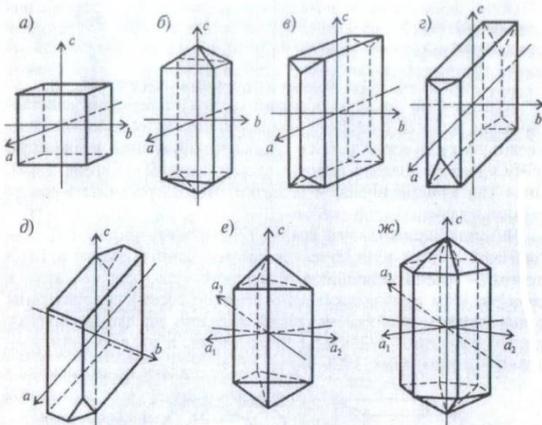


Рис. 1. Кристаллографические сингонии: а - кубическая; б - тетрагональная; в - ромбическая; г - моноклинная; д - триклинная; е - тригональная; ж - гексагональная

Длины ребер в элементарной ячейке кристалла относятся к *параметрам кристаллической решетки*. В частности, кубическую решетку определяет один параметр - длина ребра куба.

Кристаллическая решетка в целом характеризуется параметрами решетки  $a, b, c$ ; углами между осями координат  $\alpha, \beta, \gamma$ ; координационным числом, коэффициентом компактности  $\eta$  и числом формульных единиц  $Z$ .

Координационное число - число ближайших равноудаленных соседних атомов, окружающих каждый атом в кристалле. *Коэффициент компактности решетки*  $\eta$  - отношение объема, занятого атомами, ко всему объему решетки. *Число формульных единиц*  $Z$  называют число атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку.

Объем элементарной ячейки кристаллического вещества определяется исходя из сингонии ее кристаллической ячейки и формально-геометрических соображений (приложение П1).

**1.2. Понятие о числе атомов в элементарной ячейке** Большинство металлов образуют одну из следующих кристаллических решеток с плотной упаковкой атомов: объемно-центрированную кубическую (ОЦК), гранецентрированную кубическую

(ГЦК) и гексагональную плотно упакованную (ГПУ) (рис. 2). -Зная вид кристаллической решетки, можно рассчитать число атомов в элементарной ячейке. На одну элементарную ячейку объемно-центрированной кубической ячейки приходится два атома: один в центре куба, а другой - располагающийся в вершине куба (каждый атом в вершине куба принадлежит одновременно восьми сопряженным элементарным ячейкам, и, таким образом, на данную ячейку приходится лишь  $1/8$  массы этого атома, а на всю ячейку  $1/8 \cdot 8 = 1$  атом) (рис.2, а).

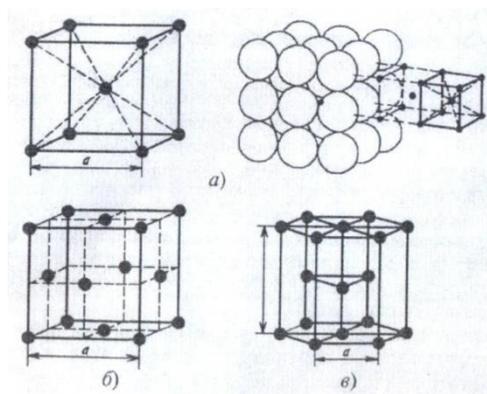


Рис. 2. Кристаллические решетки металлов: а - объемно-центрированная кубическая; б - гранецентрированная кубическая; в гексагональная плотно упакованная

На элементарную ячейку гранецентрированной кубической решетки приходится четыре атома: из них один образуется за счет атомов в вершинах куба, а три - суммарная ( $1/2 \cdot 6 = 3$ ) доля атомов, находящихся в серединах граней, так как каждый из этих атомов принадлежит двум ячейкам.

На элементарную ячейку гексагональной плотноупакованной решетки приходится шесть атомов:  $3 + (1/6 \cdot 12) + (1/2 \cdot 2) = 6$ .

### 1.3. Расчет рентгенографической плотности кристаллических веществ.

При определении плотности по данным рентгенографического анализа используется связь значений плотности вещества (металл, минерал) с атомными массами составляющих его элементов и объемом, занимаемым ими.

Для определения рентгенографической плотности необходимо знать объем элементарной ячейки  $V_0$ , число атомов  $Z$  в ней и массу этих атомов (грамм-атом  $A$  известен). Тогда масса атомов в элементарной ячейке равна  $(A/N_0)Z$  г, где  $A/N_0$  - масса одного атома, г;  $N_0$  - число Авогадро, ед.

Таким образом,

$$\rho = \frac{AZ}{N_0 V_0}, \text{ г/см}^3 \quad (1)$$

Так как параметры элементарной ячейки измеряются в ангстремах ( $1\text{Å} = 10^{-8}$  см), то при переводе значений объема элементарной ячейки из  $\text{Å}^3$  в кубические сантиметры в знаменателе формулы (1) появляется  $V_0 \cdot 10^{-24}$ , где  $V_0$  - объем,  $\text{Å}^3$ . Тогда уравнение (1) можно упростить:

$$\rho = 1,6602 \frac{AZ}{V_0}, \text{ г/см}^3 \quad (2)$$

Для химических соединений вместо  $A$  подставляют  $\sum A_i$  т.е. грамм-формульный вес. Атомная молекулярная масса веществ  $A_B$  рассчитывается по справочным данным (приложение П2).

Объем элементарной ячейки для известных кристаллических веществ определяется по справочным данным об их параметрах и сингонии. Для расчета плотности веществ с неизвестными параметрами элементарной ячейки необходимо снять рентгенограмму вещества и рассчитать эти параметры.

Значение рассчитанной таким образом рентгенографической плотности кристаллического материала характеризует идеализированную кристаллическую решетку с реальными параметрами. Справочные значения плотности кристаллических веществ, как правило, будут отличаться от рентгенографической в меньшую или большую сторону. Эта разница может быть вызвана наличием в реальных кристаллах примесей, дефектов кристаллической решетки, внутренних напряжений.

## 2. Практическая часть

### 2.1. Порядок расчета

2.1.1. Получить у преподавателя вариант индивидуального задания в соответствии с п. 2.2.

2.1.2. Рассчитать плотность вещества (число формульных единиц определить, исходя из сведений о кристаллической структуре заданного материала и геометрических представлений).

### 2.2. Примерный перечень кристаллических материалов для выполнения индивидуальных заданий

Наименование и характеристика материала	сингония	Кристаллическая решетка	Параметры элементарной ячейки
Золото - Au,	Кубическая	ГЦК	$a_0 = 4,0783 \text{ \AA}$
2. Медь – Cu, металл медно-красного цвета	Кубическая	ГЦК	$a_0 = 3,6153 \text{ \AA}$
3. Платина – Pt металл серебристо-белого цвета	Кубическая	ГЦК	$a_0 = 3,924 \text{ \AA}$
4. Серебро - Ag, металл серебристо-белого цвета	Кубическая	ГЦК	$a_0 = 4,0856 \text{ \AA}$
5. Алюминий – Al металл серебристо-белого цвета	Кубическая	ГЦК	$a_0 = 4,041 \text{ \AA}$
6. Железо - Fe, металл серо-стального цвета	Кубическая	ОЦК	$a_0 = 2,86 \text{ \AA}$



для изготовления серебряных изделий, монет и др. Чистое серебро употребляется для филигранных работ, изготовления тиглей для плавления щелочей, серебрения и других целей
Алюминий – Al металл серебристо-белого цвета Температура плавления 600°C; высокая электропроводность; применяется для изготовления элементов конструкций и деталей (трубопроводы, кабели, электропровода, фольга и др.)
Железо - Fe, металл серо-стального цвета Твердость 4-5; обладает ковкостью; до температуры 768°C - магнитно. Сплавы железа с углеродом (стали, чугуны) и с другими металлами используются во всех отраслях экономики
Никель - Ni, металл серебристо-белого цвета Электропроводен, магнитен; широко применяется в качестве добавки для получения сталей и сплавов с особыми физическими свойствами (магнитно-твердые стали и сплавы)
. магний – Mg металл светло-серого цвета Температура плавления 650°C; на воздухе легко воспламеняется. Применяется в пиротехнике и химической промышленности. Сплавы на основе магния широко используются в авиационной и ракетной технике
Алмаз - C, минерал с бесцветными и окрашенными разновидностями Твердость 10; плохой проводник электричества; диамагнитен. Прозрачные алмазы применяются в ювелирном деле как драгоценные камни (бриллианты). В качестве абразивов применяются мелкие алмазы в металло- и камнеобрабатывающей промышленности
Графит - C, минерал, железно-черного цвета Применяется для изготовления графитовых тиглей в литейном деле, в производстве карандашей, электродов
Кварц - $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> , минерал различных цветов - от бесцветного (горный хрусталь) до черного (морион) Поделочные камни для украшений, элементы оптических приборов, в радиотехнике, электронике, для изготовления химической посуды, в стекольно-керамической промышленности
Пирит- Fe, минерал латунно-желтого цвета Твердость 6-6,5; проводник электричества, диамагнитен. Основной вид сырья для получения серной кислоты
Галит - NaCl, бесцветный минерал Твердость 2; обладает слабой электропроводностью и высокой теплопроводностью, гигроскопичен. Важнейший пищевой продукт и консервирующее средство, широко используется в химической промышленности для получения соляной кислоты, хлора, соды, едкого натра

Формулы для расчета объема элементарной ячейки *Приложение III*

Кубическая сингония –  $V = a^3$ .

Тетрагональная сингония -  $V = a^2c$ .

Ромбическая сингония -  $V = abc$ .

Ромбоэдрическая сингония -  $V = \sqrt{1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha}$

Гексагональная сингония -  $V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = 0.866a^2 c$

Моноклинная сингония -  $V = abc \sin\beta$ .

Триклинная сингония -  $V = abc\sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$

Приложение П2

Атомные веса и плотности некоторых и температура плавления химических веществ

Химический элемент	Атомный номер	Атомный вес	Плотность: г/см <sup>3</sup>	Температура плавления, С
Al	13	26,97	2,7	660,1
Ag	47	107,880	10,5	960,8
Au	79	197,2	19,3	1063
C	6	12,01	2,3	
Ca	20	40,08	1,5	850
Cl	17	35,457	0,0032	
Cu	29	63,57	8,9	1083
Fe	26	55,85	7,9	1539
K	19	39,102	0,86	63,6
Na	11	22,997	0,97	97,8
Ni	28	58,69	8,9	1453
O	8	16,000	0,0014	
Pb	82	207,21	11,3	327,3
S	16	32,06	2,0	
Si	14	28,06	2,3	
Sn	50	118,70	7,3	231,9
Zn	30	65,38	7,1	419
Li		6,939	0,534	179
Mg		24,305	1,74	651
Cs		132,905	1,90	28,5
Ba		137,34	3,5	710
Cr		51,996	7,16	1875
Mn		54,9380	7,44	1244
Cd		112,40	8,65	321
Bi		208,980	9,80	271,3
Hg		200,59	13,546	-38,87
W		183,85	19,3	3380
Pt		195,09	21,45	1769
Os		190,2	22,5	2700

Плотности некоторых минералов

Минерал	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Минерал	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Алмаз	3,47 – 3,56	Кальцит	2,712
Галенит	7,597	Кварц	2,648
Галит	2,163	Магнетит	5,2
Гематит	5,274	Мусковит	2,834
Гипс	2,13	Пирит	5,016
Графит	2,09 – 2,23	Сера	2,08

## Контрольные вопросы

1. Расскажите, что такое плотность. Перечислите известные ее виды.
2. Укажите, что такое ближний и дальний порядок связи.
3. Дайте определение сингонии. Чем она характеризуется?
4. Продемонстрируйте, какими параметрами описывается кристаллическая решетка.
5. Объясните, что показывает значение рентгенографической плотности. Обоснуйте, с чем связано ее несовпадение со справочными величинами

### Практическая работа № 3. Геометрия кристаллической решетки

#### 1.1. Кристаллографические системы координат, символы узлов, узловых рядов и плоскостей

#### Кристаллографические обозначения атомных плоскостей

Для определения положения атомных плоскостей (проходящих через атомные остовы) в кристаллических пространственных решетках пользуются индексами  $(hkl)$ , представляющими собой три целых рациональных числа, являющихся величинами, обратными отрезкам осей, отсекаемым данной плоскостью на осях координат. Единицы длины вдоль осей выбирают равными длинам ребер элементарной ячейки. Приведем примеры обозначения плоскостей куба. Каждая плоскость куба (рис.2.8, 2.9) пересекает только одну ось, при этом отрезки будут равны  $(1, \infty, \infty)$ ;  $(\infty, 1, \infty)$ ;  $(\infty, \infty, 1)$ . Обратные величины отсекаемых отрезков будут соответственно равны  $(1, 0, 0)$ ;  $(0, 1, 0)$ ;  $(0, 0, 1)$ . Индексы плоскости  $(hkl)$ , которые обычно заключают в скобки, будут  $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(001)$ ,  $(\bar{1}00)$ ,  $(0\bar{1}0)$  и  $(00\bar{1})$ .

Индексы осей решетки  $x$ –  $[100]$ ,  $y$ –  $[010]$  и  $z$ –  $[001]$ , индексы пространственной диагонали  $[111]$ .

Совокупность шести кристаллографических эквивалентных плоскостей куба обозначают индексами какой-нибудь плоскости, заключенными в фигурные скобки (например, индексами  $\{100\}$  или  $\{001\}$  и т.д. Совокупность восьми кристаллографических эквивалентных плоскостей октаэдра соответственно обозначают  $\{111\}$  т.д.

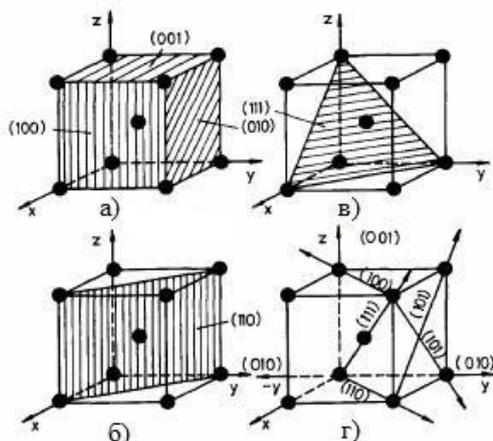


Рис. 2.8. Индексы кристаллических плоскостей (а, б, в) и направлений (г) в ОЦК решетке

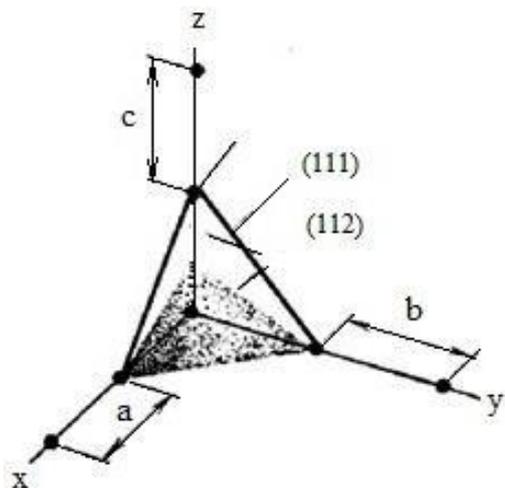


Рис. 2.9. Индексы Миллера. Плоскость (112) пересекает оси на расстояниях, равных 1, 1 и 1/2 сторон ячейки

### Геометрия элементарной ячейки

Элементарная ячейка имеет размеры  $a$ ,  $b$  и  $c$  по направлению осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  соответственно. Как видно из таблицы 2.1 в кубической системе,  $a=b=c$ , поэтому необходимо найти значение только одной постоянной решетки.

Любой узел кристаллической решетки может быть выбран в качестве начала координат для элементарной ячейки. Но после того, как выбор сделан, начало координат служит отправной точкой для размещения других элементарных ячеек. Наиболее целесообразно осуществить это размещение путем векторной трансляции по направлению осей. Отсюда положение центра любой элементарной ячейки определится как  $u, v, w = 1/2, 1/2, 1/2$ , независимо от решетки Браве (рис. 2.13). Здесь координаты  $u, v$  и  $w$  представляют собой соответствующие коэффициенты векторов  $a, b$  и  $c$ . Аналогично центр базисной грани будет  $u, v, w = 1/2, 1/2, 0$ , если выбрана обычная ориентировка осей (рис. 2.13).

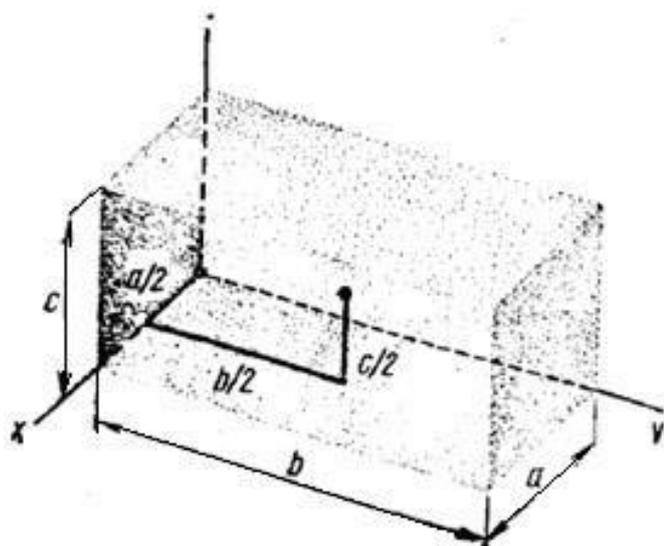


Рис. 2.13. Положение точек в элементарной ячейке (объемно-центрированной ромбической). Координаты выражены через осевые векторы  $a$ ,  $b$  и  $c$ .

### Направления решетки. Векторные соотношения.

Повторяющаяся картина строения кристаллов делает полезным использование векторов для решения кристаллографических задач. Например, точка  $u, v, w$  связана с точкой  $0, 0, 0$  векторной трансляцией  $r=ua+vb+wc$ , где  $a, b, c$

– постоянные решетки, а  $u, v, w$  – коэффициенты при векторах по осям  $x, y, z$  соответственно.

Свойства кристаллов существенно зависят от направления, т.е. наблюдается анизотропия свойств. Например, кристалл никеля с ГЦК решеткой обладает наибольшей магнитной проницаемостью в направлении диагонали элементарной ячейки; наибольшая проницаемость железа с ОЦК решеткой наблюдается в направлениях, параллельных кристаллографическим осям.

### Индексы Миллера – Браве (гексагональные кристаллы).

Любая плоскость может быть определена по трем индексам Миллера. Однако в гексагональных кристаллах желательно использовать для обозначений четыре индекса по четырем осям, три из которых компланарны (рис. 2.14). Обозначение  $(hkil)$  называется индексами Миллера–Браве (где  $i$  – дополнительный, не независимый индекс). Можно показать, что  $h+k=-i$ .

Таблица 2.1.

Межатомные расстояния в кристаллических решетках некоторых гомоядерных соединений (при 20 °С)

Гомоядерное соединение	Решетка	Межядерное расстояние, Å	Гомоядерное соединение	Решетка	Межядерное расстояние, Å
Ag	ГЦК	2,889	Nb	ОЦК	2,858
Al	ГЦК	2,863	Ne	ГЦК	3,21
Ar	ГЦК	3,84	Ni	ГЦК	2,492
Au	ГЦК	2,884	Os	ГПУ	2,735
Ba	ОЦК	4,347	Pb	ГЦК	3,500
Be	ГПУ	2,286	Pd	ГЦК	2,751
C	Алмаза	1,544	Pt	ГЦК	2,775
Ca	ГЦК	3,947	Rb	ОЦК	4,94
Cd	ГПУ	2,979	Re	ГПУ	2,760
Co	ГПУ	2,507	Rh	ГЦК	2,690
Cr	ОЦК	2,498	Ru	ГПУ	2,706
Cs	ОЦК	5,32	Sc	ГПУ	3,308
Cu	ГЦК	2,556	Si	Алмаза	2,352
Fe	ОЦК	2,4824	Sr	ГЦК	4,302
Fe	ГЦК	2,540	Ta	ОЦК	2,860
Ge	Алмаза	2,450	Th	ГЦК	3,595
Hf	ГПУ	3,195	Ti	ГПУ	2,951
Ir	ГЦК	2,174	Ti	ОЦК	2,85

K	ОЦК	4,624	Tl	ГПУ	3,408
Kr	ГЦК	4,03	V	ОЦК	2,622
Li	ОЦК	3,039	W	ОЦК	2,741
Mg	ГПУ	3,209	Y	ГПУ	3,645
Mo	ОЦК	2,725	Zn	ГПУ	2,665
Na	ОЦК	3,716	Z	ГПУ	3,231

Система Миллера–Браве в качестве элементарной ячейки использует гексагональную призму, а не четко выраженную ромбическую призму.

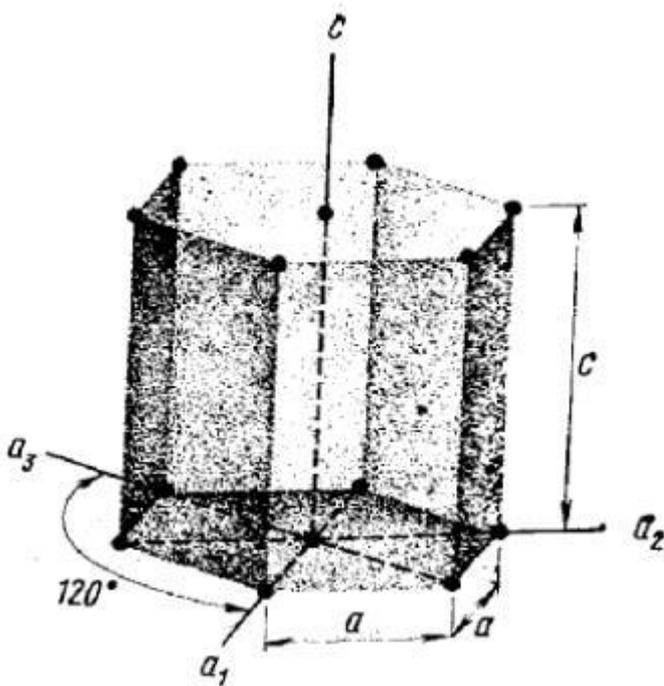


Рис. 2.14. Гексагональные оси.

Три оси  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_3$  компланарны, хотя дополнительный индекс  $I$  не является независимым.

## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1.1. Найти индексы узлового ряда, проходящего через два узла кристаллической решетки с индексами  $[[111]]$  и  $[(110)]$ .

Решение. Для характеристики системы взаимно параллельных узловых рядов используется узловой ряд, проходящий через начало координат  $[[0\ 0\ 0]]$  и ближайший к нему узел, индексы которого и являются индексами узлового ряда. Таким образом, для решения задачи необходимо, используя трансляции решетки, поместить начало координат в один из заданных узлов, например  $[[110]]$ . При этом индексы узла, в который поместится начало координат, будут  $[[000]]$ , а индексы другого узла —  $[[201]]$ . Таким образом, индексы узлового ряда, проходящего через данный узел, будут  $[201]$ .

1.2. В кристаллическом пространстве задан вектор  $R = a/4 + b/3 + c/2$ , где  $a, b, c$  — базисные векторы трансляций. Является ли прямая, параллельная этому вектору, узловым рядом? Найти его индексы.

Решение. Любой вектор задает прямую, проходящую через начало координат, уравнение которой  $X/x_0 = Y/y_0 = Z/z_0$  где  $X, Y, Z$  — координаты произвольной точки прямой, а  $x_0, y_0, z_0$  — компоненты

вектора. Если эти компоненты являются рациональными числами, то можно подобрать общий множитель, в данном случае это 12, чтобы получить координаты другой точки на этой прямой, причем так, чтобы эти координаты являлись взаимно простыми числами. В нашем случае — это (3,4,6). В кристаллической решетке любые точки с целочисленными координатами являются узлами, следовательно, данная прямая — узловой ряд с индексами [346].

1.3. Найти индексы узловой плоскости, проходящей через три узла кристаллической решетки  $[[110], [101], [011]]$ .

Решение. Уравнение узловой плоскости имеет вид

$$hu + kv + lw = p.$$

Подставляя в это уравнение поочередно значения индексов узлов, заданных условием задачи, получим систему уравнений

$$h + k = p, h + l = p, k + l = p,$$

целочисленное решение которой  $h = k = l = 1, p = 2$ . Таким образом, индексы плоскости — (111), и это будет вторая плоскость, считая от начала координат. Полагая  $p = 1$  и решая ту же систему уравнений, можно убедиться, что ближайшая к началу координат плоскость проходит через узлы  $[[10\ 0], [010], [0\ 01]]$ .

1.4. Имеется кристаллическая решетка с базисом  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ . Записать матрицу перехода к новой кристаллографической системе координат, используя в качестве нового базиса кратчайшие трансляции в направлении узловых рядов с индексами  $[110], [1\bar{1}0], [001]$ . Как изменятся индексы узлов и плоскостей при переходе к новому базису? Останется ли новая элементарная ячейка примитивной?

Решение. Векторы нового базиса в базисе  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  имеют вид

$$\mathbf{A} = \mathbf{a} + \mathbf{b}, \mathbf{B} = -\mathbf{a} + \mathbf{b}, \mathbf{C} = \mathbf{c}.$$

Следовательно, матрица перехода  $\alpha_{ij}$  имеет вид

$\alpha$  обратная матрица

$$\alpha_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\beta_{ij} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Используя матрицы, запишем индексы произвольного узла  $[[U\ V\ W]]$  и индексы произвольной узловой плоскости  $\{H\ K\ L\}$  в базисе  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$  через индексы в базисе  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  в виде

$$U = u/2 + v/2, V = -u/2 + v/2, W = w$$

$$H = h + k, K = h - k, L = l$$

Таким образом узел  $[[010]]$  в базисе  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$  имеют координаты  $[1/2\ \bar{1}/2\ 0]$  и следовательно новая ячейка центрирована.

## ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

1.5. В кристаллическом пространстве с базисными векторами трансляций  $a$ ,  $b$ ,  $c$  задан вектор  $R = xa + yb + zc$ . Является ли прямая, параллельная этому вектору, узловым рядом, если:

- 1)  $x$ ,  $y$ ,  $z$  являются рациональными числами;
- 2) хотя бы одно из чисел  $x$ ,  $y$ ,  $z$  является иррациональным числом?

1.6. Узловой ряд проходит через начало координат и некоторую точку, заданную координатами в виде правильных дробей. Как найти индексы узлового ряда?

1.7. Через две точки  $(x_1, y_1, z_1)$  и  $(x_2, y_2, z_2)$  кристаллического пространства с некоторым базисом  $a$ ,  $b$ ,  $c$  проведена прямая. При каких условиях данная прямая параллельна какому-либо узловому ряду?

1.8. Найти индексы узлового ряда, проходящего через узлы  $[[2\ 3\ 1]]$  и  $[[01yflx1]]$ .

1.9. Задан узловой ряд  $[110]$ . Записать индексы нескольких узлов, лежащих на параллельном узловом ряду, проходящем через узел  $[[100]]$ .

1.10. Решить задачу 1.10 в общем случае, т.е. для узлового ряда  $[uvw]$ . Записать индексы узлов, лежащих на параллельном узловом ряду, проходящем через узел  $[[u_1v_1w_1]]$ .

1.11. Найти индексы плоскости, проходящей через три узла кристаллической решетки  $[[01yflx1]]$ ,  $[[3\ 2yflx\ 0]]$ ,  $[[3\ 0\ 2yflx]]$ .

1.12. Найти индексы узлов кристаллической решетки, лежащих в плоскости  $(110)$ , проходящей через начало координат.

1.13. Узловая плоскость отсекает по координатным осям отрезки, равные  $2a$ ,  $3b$ ,  $c$ . Каковы ее индексы?

1.14. У некоторого кристалла был изменен базис таким образом, что индексы плоскостей  $(100)$  и  $(010)$  остались без изменения, а индексы плоскости  $(1yflx01)$  стали  $(001)$ . Какие индексы в новом базисе получили плоскости  $(011)$  и  $(121)$ ? Какие индексы в новом базисе имеет старая координатная ось  $x$ ?

1.15. В кристаллической решетке перешли к новому базису, заданному кратчайшими трансляциями в направлениях узловых рядов  $[011]$ ,  $[101]$ ,  $[110]$ . Как изменятся при этом индексы узлового ряда  $[111]$  и узловой плоскости  $(111)$ ?

## Контрольные вопросы

1. Расскажите, что представляют собой атомные плоскости и узловые ряды..
2. Объясните, что понимают под «направлением решетки» и «векторным соотношением».
3. Охарактеризуйте индексы Миллера–Браве (гексагональные кристаллы).

## Практическая работа № 4. Точечная симметрия. Простые формы кристаллов

3.74. Построить гномостереографическую проекцию простых форм в группе  $C_{2v}$

Р е ш е н и е . Выберем исходную грань в общем положении по отношению к элементам симметрии (рис. 3.12) и размножим ее всеми элементами симметрии.

Получатся четыре симметрично-эквивалентные грани, образующих общую простую форму — ромбическую пирамиду  $\{hkl\}$ , выходы нормалей к граням которой обозначены цифрами 1. Если исходную грань выберем параллельно оси второго порядка, то получим четыре грани (обозначены цифрами 2), образующие частную форму — ромбическую призму  $\{hk0\}$ . Простая частная форма — диэдр  $\{h0l\}$  получится, если исходная грань будет перпендикулярна к одной плоскости симметрии и наклонена к другой. На рисунке она обозначена цифрами 3. Исходная грань, параллельная плоскости симметрии, образует частную форму пинакоид  $\{h00\}$ , грани которого обозначены цифрами 4\*. Исходная грань, перпендикулярная оси второго порядка, образует моноэдр с единственной гранью  $\{001\}$  (цифра 5).

3.75. Записать индексы всех граней ромбододекаэдра.

**Решение.** Индексы граней ромбододекаэдра можно получить, используя матрицы симметрических преобразований (см. приложения 2 и 3) и правило преобразования индексов плоскостей. Ромбододекаэдр является частной простой формой во всех группах кубической сингонии. Он представляет собой 12-тигранник, образованный конгруэнтными гранями в виде ромбов, параллельными диагональным плоскостям симметрии куба, т.е. гранями типа  $\{110\}$ . Получим ромбододекаэдр как частную простую форму в группе  $O$ . Запишем индексы граней, которые получаются из грани  $(110)$  операциями симметрии  $3_{xyz}$  и  $4_z$

Правило преобразования индексов плоскостей имеет вид

$$H = \alpha_{11}h + \alpha_{12}k + \alpha_{13}l,$$

$$K = \alpha_{21}h + \alpha_{22}k + \alpha_{23}l,$$

$$L = \alpha_{31}h + \alpha_{32}k + \alpha_{33}l.$$

Перемножив матрицу преобразования операции  $3_{xyz}$  и столбец индексов грани  $(110)$ , получим

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Это означает, что полученная грань имеет индексы  $(101)$ .

Перемножая матрицу преобразования операции  $4_z$  и столбец индексов исходной грани, получим

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

т.е. индексы грани  $(110)$ .

Аналогично, перемножая остальные матрицы операций симметрии группы  $O$  и столбец индексов грани  $(110)$ , получим индексы других граней:  $(011)$ ,  $(110)$ ,  $(101)$ ,  $(101)$ ,  $(011)$ ,  $(011)$ ,  $(110)$ ,  $(111)$ ,  $(011)$ .

Следует иметь в виду, что порядок группы  $O$  равен 24, а исходная грань ромбододекаэдра находится в частном положении с кратностью позиции, равной 12.

Поэтому каждая грань может быть получена двумя операциями симметрии. Например, грань (101) также получится операцией преобразования  $4x-1$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

3.76. Определить симметрию многогранника, образованного комбинацией простых форм: дитетрагональной призмы, двух дитетрагональных пирамид и моноэдра.

Решение. Дитетрагональная призма встречается в группах  $C_{4v}$ ,  $D_4$ ,  $D_{4h}$  и  $D_{2d}$ . Дитетрагональная пирамида и моноэдр могут быть только в одной из этих групп, а именно, в группе  $C_{4v}$ . Следовательно, симметрию такого многогранника можно описать в рамках точечной группы симметрии  $C_{4v} = 4mm$ . Он инвариантен относительно оси четвертого порядка и четырех плоскостей симметрии, параллельных этой оси.

### ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

3.77. Какая простая форма получится в группе  $C_2$ , если исходная грань расположена по отношению к поворотной оси: а) произвольно, б) параллельно, в) перпендикулярно?

3.78. Какие простые формы получатся в группе  $C_3$ , если исходная грань расположена по отношению к поворотной оси: а) произвольно, б) параллельно, в) перпендикулярно?

3.79. Вывести все частные простые формы в группе  $C_{4h}$  и построить их гномостереографические проекции.

3.80. Вывести общие простые формы в группах:  $C_n$ ;  $C_{nv}$ ;  $C_{nh}$ ;  $D_n$ ;  $D_{nh}$ ;  $D_{nd}$ ;  $S_2$ ;  $S_4$ ;  $S_6$

и построить их гномостереографические проекции.

3.81. В каких группах встречаются простые формы:

- 1) тригональная пирамида;
- 2) тригональная бипирамида;
- 3) дитригональная пирамида;
- 4) дитригональная бипирамида?

3.82. Какие существуют разновидности тетраэдра и в каких группах?

3.83. Для каких групп характерна общая простая форма скаленоэдр?

3.84. Дать другое название ромбической призмы.

3.85. Дать другое название ромбического тетраэдра.

3.86. В каких группах общей формой является трапецоэдр?

3.87. Как отличить левую и правую энантиоморфные формы трапецоэдра?

3.88. В какой группе тетрагональная бипирамида является общей простой формой и в каких группах частной формой?

3.89. В какой группе гексагональная пирамида является общей простой формой и в каких группах частной простой формой?

3.90. В каких группах ромбоэдр является общей или частной простой формой?

3.91. В группе  $S_4$  грань занимает общее положение. Какая это

простая форма ? В каких группах она является частной формой ?

3.92. Назовите элементы симметрии диэдра осевого и диэдра плоскостного.

3.93. Назовите общие простые формы для всех групп кубической сингонии.

3.94. В каких группах кубической сингонии может быть простая форма: 1) тетраэдр; 2) октаэдр?

3.95. По каким признакам можно определить, к какой точечной группе принадлежит куб?

3.96. Какова симметрия граней куба в каждой кубической точечной группе ?

3.97. Как можно получить ромбододекаэдр из:

1) пирамидального куба;

2) пирамидального октаэдра ?

3.98. Какую форму можно считать промежуточной между:

1) октаэдром и кубом;

2) октаэдром и ромбододекаэдром;

3) кубом и ромбододекаэдром?

3.99. Могут ли в огранке кубического кристалла одновременно присутствовать: 1) два куба; 2) два октаэдра; 3) два тетраэдра?

3.100. Какие простые формы кубической сингонии могут встречаться в кристалле только в единственном числе ? Какие несколько раз?

3.101. Можно ли получить многогранник, образованный только пинакоидами ? В каких группах ?

3.102. В каких группах могут быть только закрытые простые формы ?

3.103. Перечислить группы, в которых могут быть только открытые простые формы. Какие это простые формы?

3.104. Какие закрытые простые формы существуют в ромбической сингонии ?

3.105. Изобразить на гномостереографической проекции простые формы группы  $222$ .

3.106. Изобразить на гномостереографической проекции общую простую форму групп: 1)  $D_3$ , 2)  $D_{3h}$ , 3)  $D_{3d}$ .

3.107. Изобразить на гномостереографической проекции ромбоэдр в группах  $D_3$ ,  $D_{3d}$ ,  $C_{3i}$ ,

3.108. Записать индексы всех граней простой формы, полученной в группе  $C_{4h}$  размножением грани в общем положении.

3.109. Записать индексы всех граней простой формы, полученной в группе  $D_4$  размножением грани (101).

3.110. Записать индексы всех граней гексагональной бипирамиды, если исходная грань имеет индексы: 1) (1011); 2) (1121).

3.111. Записать индексы всех граней простой формы, полученной в группе  $C_3$  размножением грани, параллельной оси третьего порядка и:

1) расположенной произвольно по отношению к координатным осям  $x$  и  $y$ ;

2) отсекающей равные отрезки на осях  $x$  и  $y$ ;

3) параллельной оси  $y$ .

3.112. Определить симметрию многогранника, образованного комбинацией простых форм:

- 1) ромбической призмы, диэдра и моноэдра;
- 2) ромбической призмы и ромбического тетраэдра;
- 3) дитетрагональной призмы, двух дитетрагональных пирамид и моноэдра;
- 4) дитетрагональной призмы и тетрагонального тетраэдра;
- 5) дитетрагональной призмы и дитетрагональной бипирамиды;
- 6) дитетрагональной бипирамиды и тетрагональной бипирамиды;
- 7) дитригональной пирамиды и двух моноэдров;
- 8) гексагональной призмы, тригональной пирамиды и моноэдра;
- 9) ромбоэдра и дигексагональной призмы;
- 10) тригональной призмы и ромбоэдра;
- 11) гексагональной призмы и гексагонального трапецоэдра;
- 12) дигексагональной призмы, гексагональной пирамиды и моноэдра;
- 13) дитригональной бипирамиды, тригональной призмы и пи-накоида;
- 14) куба, октаэдра и ромбододекаэдра;
- 15) куба, тетраэдра и пентагондододекаэдра;
- 16) пирамидального октаэдра и пентагондододекаэдра;
- 17) пирамидального куба и пирамидального тетраэдра;
- 18) пентагонтриоктаэдра и ромбододекаэдра.

3.113. Какое минимальное число простых форм может иметь многогранник с симметрией: 1)  $C_2$ ; 2)  $C_3$ ; 3)  $C_4$ ; 4)  $C_3i$ ; 5)  $C_3h$ ; 6)  $C_{4h}$ ; 7)  $C_{6v}$ ; 8)  $D_{3d}$ ; 9)  $T_h$ .

### Контрольные вопросы

1. Какие простые формы кристаллов Вы знаете.
- 2.

## ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

### 4.1. Решетки Бравэ

#### Решетки Бравэ

Используется представление об элементарных ячейках, многократное повторение которых дает пространственную решетку кристалла. Их существует всего 14 различных типов. Они называются решетками Бравэ (рис. 2.10) и чрезвычайно полезны при изучении кристаллов.

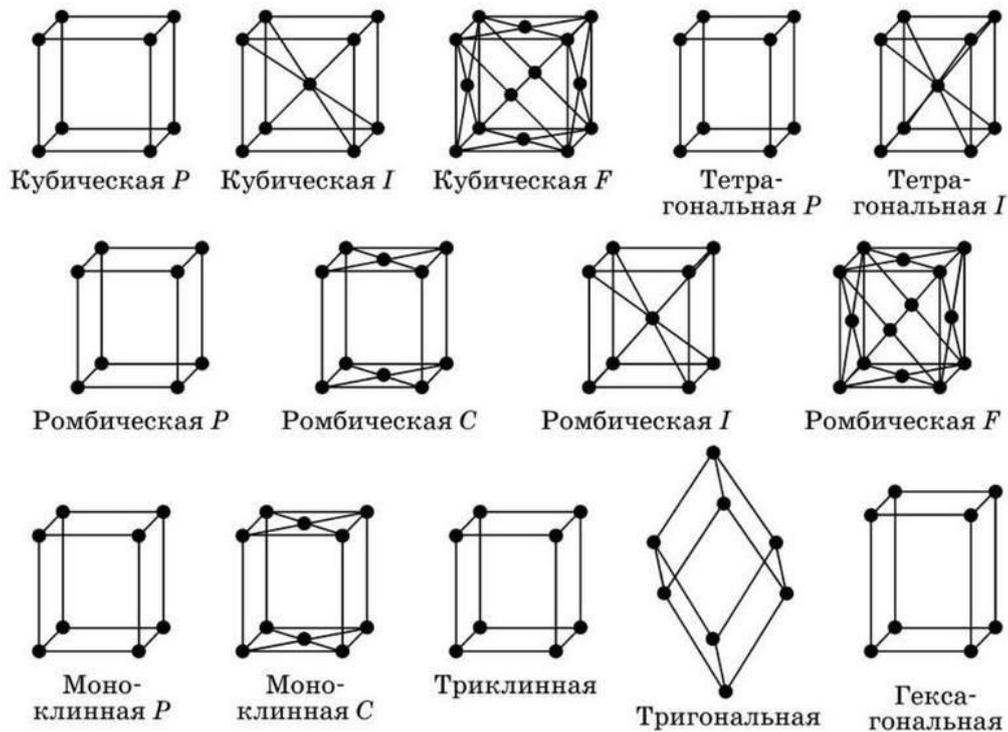


Рис. 2.10. Пространственные решетки Браве.

Свойством этих решеток является эквивалентность узлов (точек). Например, каждый узел в гранецентрированной кубической решетке Браве имеет одинаковое окружение – число соседей, расположенных по одним и тем же направлениям и находящимся на равном расстоянии. При этом элементарные ячейки многократно повторяются в объеме кристалла (рис 2.11).

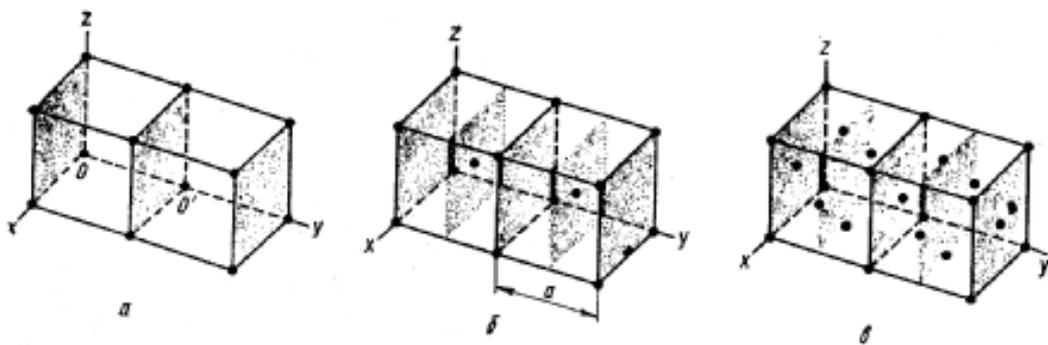


Рис. 2.11. Плоскости (010) в кубических структурах.

Межатомные расстояния в кристаллических решетках некоторых элементов периодической таблицы (при 20 °С) приведены в таблице 2.1.

Межатомные расстояния в кристаллических решетках некоторых гомоядерных соединений (при 20 °С)

Гомоядерное соединение	Решетка	Межядерное расстояние, Å	Гомоядерное соединение	Решетка	Межядерное расстояние, Å
------------------------	---------	--------------------------	------------------------	---------	--------------------------

Ag	ГЦК	2,889	Nb	ОЦК	2,858
Al	ГЦК	2,863	Ne	ГЦК	3,21
Ar	ГЦК	3,84	Ni	ГЦК	2,492
Au	ГЦК	2,884	Os	ГПУ	2,735
Ba	ОЦК	4,347	Pb	ГЦК	3,500
Be	ГПУ	2,286	Pd	ГЦК	2,751
C	Алмаза	1,544	Pt	ГЦК	2,775
Ca	ГЦК	3,947	Rb	ОЦК	4,94
Cd	ГПУ	2,979	Re	ГПУ	2,760
Co	ГПУ	2,507	Rh	ГЦК	2,690
Cr	ОЦК	2,498	Ru	ГПУ	2,706
Cs	ОЦК	5,32	Sc	ГПУ	3,308
Cu	ГЦК	2,556	Si	Алмаза	2,352
Fe	ОЦК	2,4824	Sr	ГЦК	4,302
Fe	ГЦК	2,540	Ta	ОЦК	2,860
Ge	Алмаза	2,450	Th	ГЦК	3,595
Hf	ГПУ	3,195	Ti	ГПУ	2,951
Ir	ГЦК	2,174	Ti	ОЦК	2,85
K	ОЦК	4,624	Tl	ГПУ	3,408
Kr	ГЦК	4,03	V	ОЦК	2,622
Li	ОЦК	3,039	W	ОЦК	2,741
Mg	ГПУ	3,209	Y	ГПУ	3,645
Mo	ОЦК	2,725	Zn	ГПУ	2,665
Na	ОЦК	3,716	Z	ГПУ	3,231

Система Миллера–Браве в качестве элементарной ячейки использует гексагональную призму, а не четко выраженную ромбическую призму.

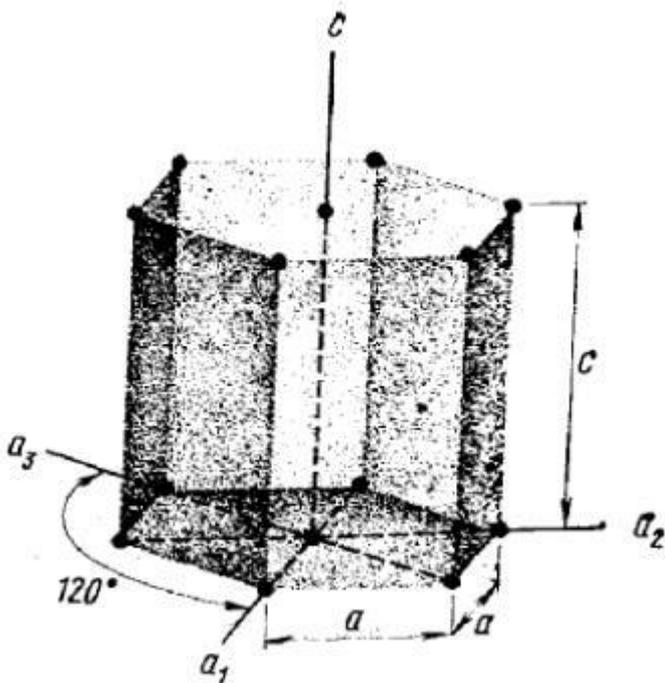


Рис. 2.14. Гексагональные оси.

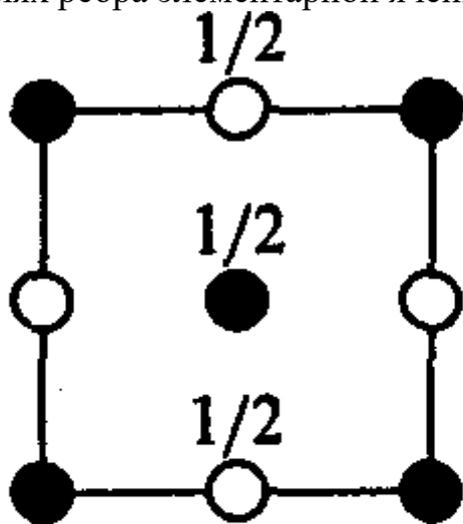
Три оси  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_3$  компланарны, хотя дополнительный индекс  $I$  не является независимым.

## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

4.1. Определить тип решетки Бравэ ромбического кристалла, в элементарной ячейке которого содержится четыре атома двух сортов с координатами: атомы А —  $1/2, 0, 0$  и  $0, 1/2, 1/2$ ; атомы В —  $0, 0, 1/2$  и  $1/2, 1/2, 0$ .

Решение. Оба атома А, так же как и атомы В, связаны между собой одним и тем же вектором переноса  $(a + b + c)/2$ . Это означает наличие объемно-центрированной решетки I. Для наглядности можно брать трансляционно идентичные пары атомов с координатами: А —  $1/2, 0, 0$  и  $1, 1/2, 1/2$ ; В —  $0, 0, 1/2$  и  $1/2, 1/2, 1$ .

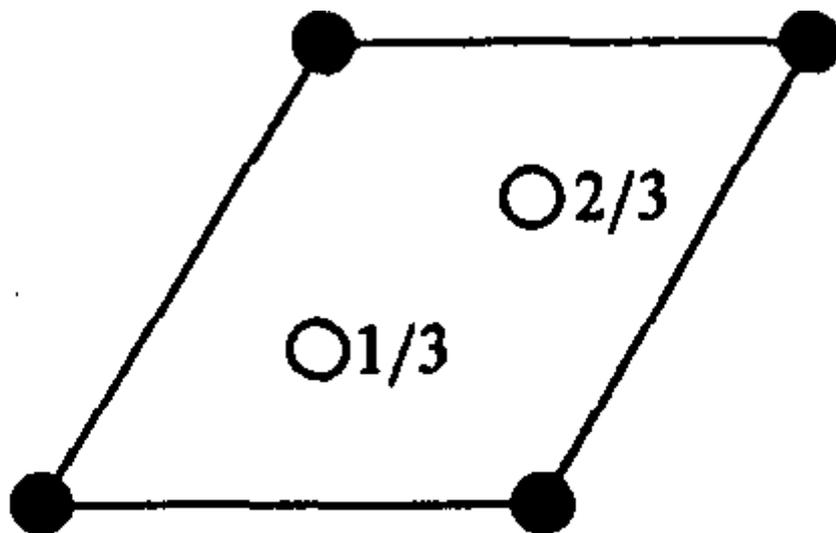
4.2. На рис. 4.1 приведена проекция элементарной ячейки кубического кристалла с двумя сортами атомов, обозначенных • и о с указанием высоты в долях ребра элементарной ячейки по оси с. Определить тип решетки Бравэ.



### с. 4.1. К задаче 4.2

Решение. Легко подсчитать, что в ячейке имеется по две пары независимых атомов • и о. Зафиксируем атом •, находящийся в начале координат. Из рисунка видно, что такой же атом находится в точке с координатами  $1/2, 1/2, 1/2$ . Аналогично, каждому атому о соответствует эквивалентный атом, полученный сдвигом на вектор  $1/2, 1/2, 1/2$ . В результате имеем объемно-центрированную решетку II

4.3. На рис. 4.2 приведена проекция элементарной ячейки гексагонального кристалла с двумя сортами атомов, обозначенных • и о. Определить тип решетки Бравэ.

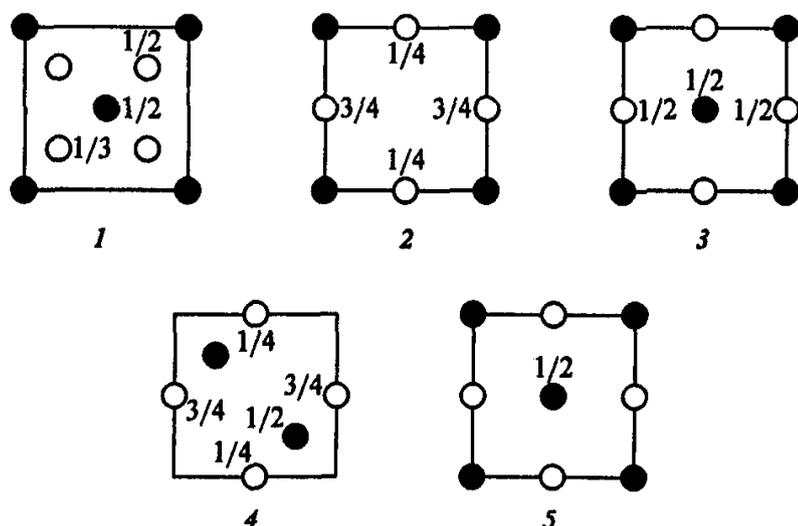


**Рис. 4.2. К задаче 4.3**

**Решение.** Очевидно, что поскольку в элементарной ячейке находится один атом сорта  $\bullet$  и два атома сорта  $\circ$ , решетка может быть только примитивной.

**ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ**

На рис. 4.3 приведены проекции элементарных ячеек тетрагональных кристаллов. Определить тип решеток Бравэ.



**Рис. 4.3. К задаче 4.4**

4.1. На рис. 4.4 приведены проекции элементарных ячеек ромбических кристаллов. Определить тип решеток Бравэ.

4.2. На рис. 4.5 приведены проекции элементарных ячеек моноклинных кристаллов. Определить тип решеток Бравэ.

4.3. На рис. 4.6 приведены проекции элементарных ячеек гексагональных кристаллов. Определить тип решеток Бравэ.

4.4. На рис. 4.7 приведены проекции элементарных ячеек кубических кристаллов. Определить тип решеток Бравэ.

4.5. Определить тип решетки Бравэ кубического кристалла, в элементарной ячейке которого содержатся два атома: атом А с координатами  $1/4, 1/4, 1/4$  и атом В с координатами  $3/4, 3/4, 3/4$ , если: 1) атомы А и В различны и 2) атомы А и В одинаковы.

4.6. Определить тип решетки Бравэ ромбического кристалла, в элементарной ячейке которого содержатся четыре атома одного сорта в позициях с координатами  $x, y, z, x, y, z, 1/2-x, 1/2-y, z, 1/2+x, 1/2+y, z$

4.7. Определить тип решетки Бравэ моноклинного кристалла, в элементарной ячейке которого содержатся четыре атома одного сорта в позициях с координатами  $x, y, z, x, 1/2+y, z, 1/2+x, y, 1/2+z, 1/2+x, y, 1/2-z$

4.1. Показать, что не существует решетки с центрировкой только двух пар граней.

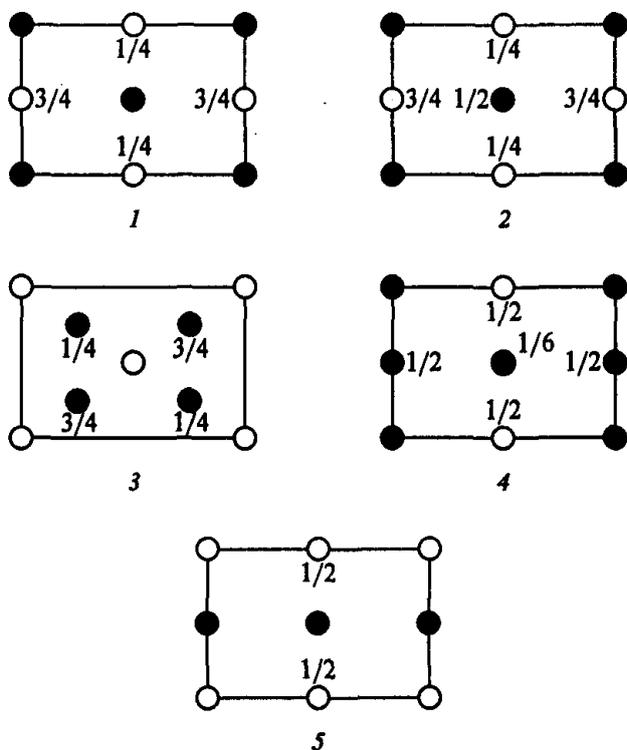


Рис. 4.4. К задаче 4.5

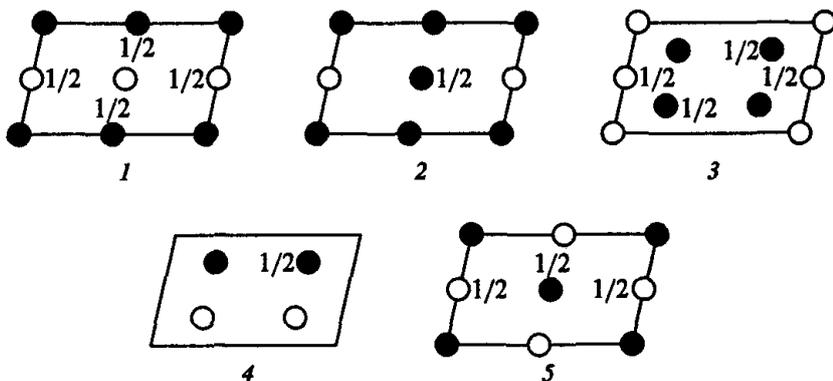


Рис. 4.5. К задаче 4.6

4.2. Доказать с помощью чертежа, что тетрагональная  $F$  решетка Бравэ сводится к  $I$  решетке с другой ориентацией осей. Записать матрицу перехода

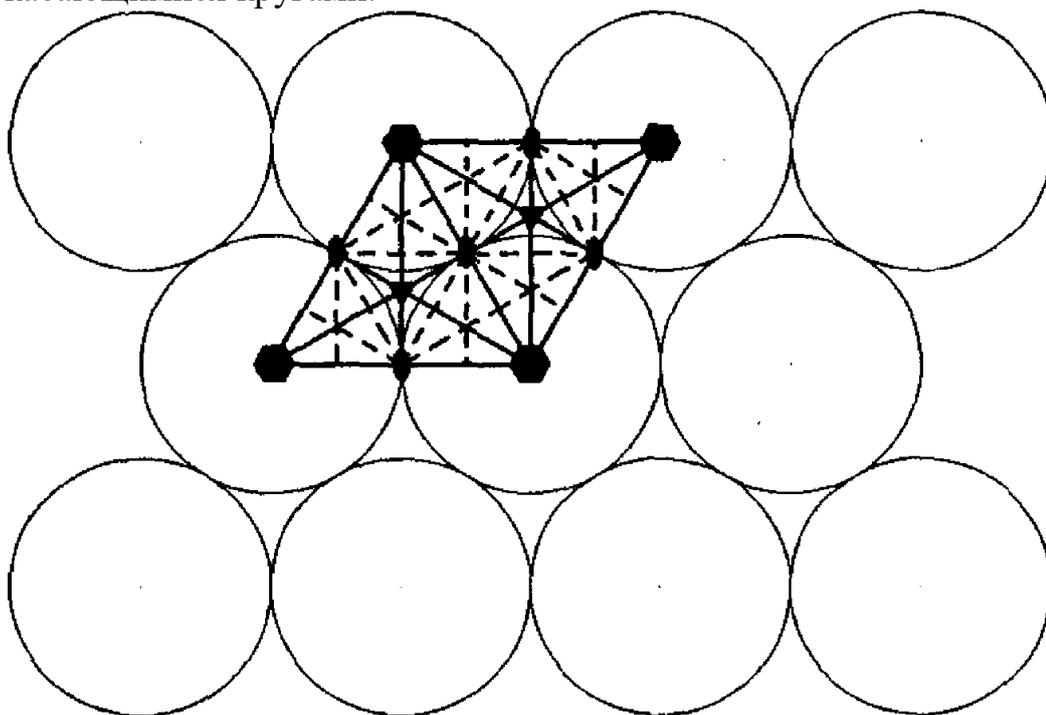
- 4.1. Какой будет точечная симметрия ячейки, построенной на векторах  $\mathbf{g}_1 = -(\mathbf{a} + \mathbf{b})$ ,  $\mathbf{g}_2 = -(\mathbf{a} + \mathbf{c})$ ,  $\mathbf{g}_3 = -(\mathbf{b} + \mathbf{c})$  кубической гранецентрированной решетки Бравэ ?
- 4.2. Записать матрицу преобразования дважды центрированной гексагональной ячейки в примитивную ромбоэдрическую
- 4.3. Записать матрицу преобразования примитивной гексагональной решетки Бравэ в ортогексагональную. Какого типа будет новая решетка Бравэ?

Практическая работа № 7. Основы кристаллохимии. Плотнейшие упаковки  
**ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ**

6.1. Определить симметрию плотнейшей упаковки одинаковых кругов и одинаковых эллипсов на плоскости.

**Решение.** Нарисуем идеальную плотнейшую упаковку одинаковых кругов на плоскости и график ее пространственной группы симметрии (рис. 6.1).

Из рисунка видно, что эта упаковка представляет собой двумерную периодическую структуру с гексагональной симметрией. Каждый круг касается шести соседних, т.е. имеет координационное число, равное шести. Плоская элементарная ячейка представляет собой ромб со стороной, равной диаметру круга. Между кругами в слое образуются пустоты, каждая из которых образована тремя соседними взаимно касающимися кругами.



*Рис. 6.1. Упаковка одинаковых кругов на плоскости и график ее пространственной группы симметрии  $rb\bar{6}m$*

*Из рисунка видно, что через центр каждого круга проходит ось симметрии шестого порядка, через каждую пустоту — ось третьего порядка, а через центры соседних кругов — зеркальные плоскости симметрии. Приняв, наряду с трансляциями, эти операции симметрии за генераторы, построим график двумерной пространственной группы симметрии (рис. 6.1). Нетрудно убедиться, что это двумерная группа  $rb\bar{6}m$*

Рассмотрим теперь упаковку одинаковых эллипсов на плоскости (рис. 6.2).

Выделим элементарную ячейку и найдем элементы симметрии упаковки. Во-первых, можно заметить, что решетка является центрированной, т.е. кроме двух трансляций по границам элементарной ячейки имеется еще центрирующая трансляция, равная

половине диагонали элементарной ячейки (трансляции на рис. 6.2 показаны стрелками). Из рисунка можно сразу увидеть взаимно перпендикулярные зеркальные плоскости симметрии  $m$  и оси второго порядка, расположенные в точках их пересечений. Умножая операции отражения с центрирующей трансляцией, получаем взаимно перпендикулярные скользящие плоскости симметрии  $a$  или  $b$ . Таким образом, пространственная группа данной упаковки —  $cm\bar{m}$ .

6.2. Определить симметрию позиций в центрах пустот плотнейшей упаковки одинаковых кругов и одинаковых эллипсов на плоскости.

**Решение.** Обратимся к графикам плоских пространственных групп симметрии  $rbm$  и  $cm\bar{m}$ , которые описывают симметрию обеих упаковок, или воспользуемся Интернациональными таблицами. Из рис. 6.1 видно, что через центр каждой пустоты проходит ось третьего порядка и три зеркальные плоскости симметрии. Следовательно, симметрия позиции  $3m = C3v$ . Из рис. 6.2 можно увидеть, что через центр каждой пустоты проходит лишь зеркальная плоскость симметрии  $m$ , и симметрия позиции  $m = Cs$ .

Те же результаты можно получить, используя Интернациональные таблицы. Будем исходить из того, что пустоты располагаются по правильным системам точек групп  $rbm$  и  $cm\bar{m}$ . Определим кратность этих правильных систем точек. В упаковке на рис. 6.1 на элементарную ячейку приходится две пустоты. Следовательно, правильная система точек, по которой располагаются центры пустот, должна иметь кратность 2

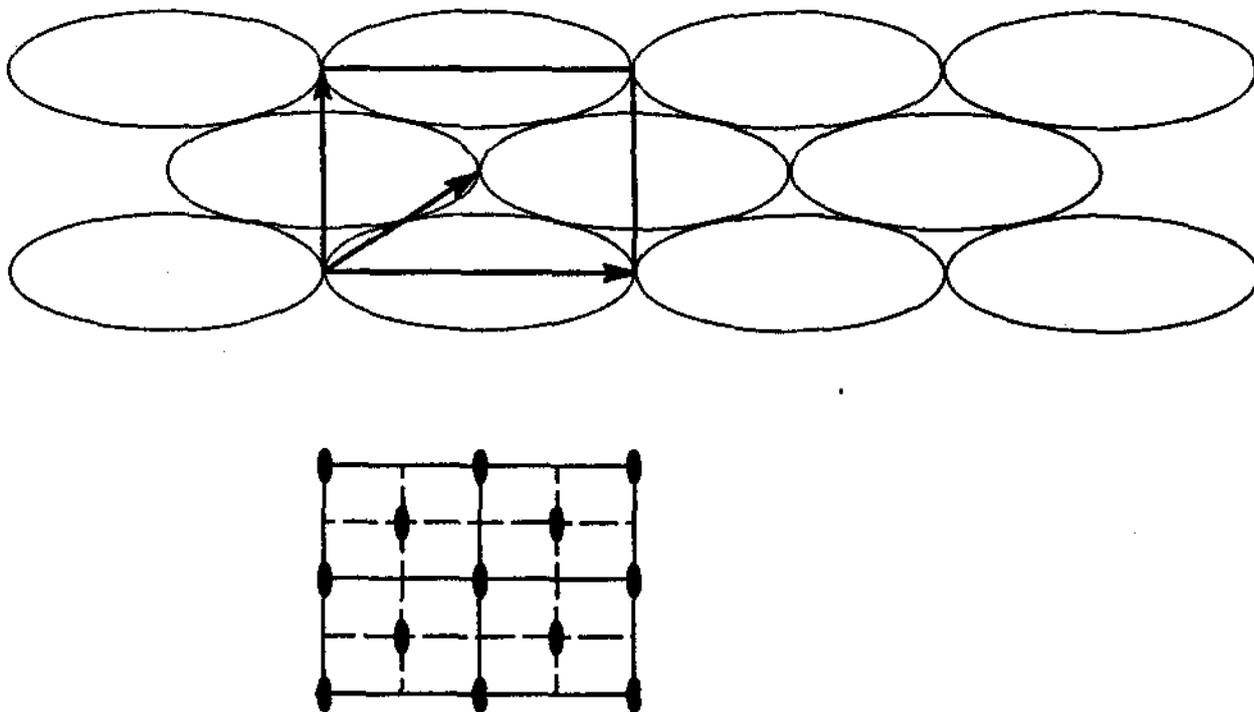


Рис. 6.2. Упаковка одинаковых эллипсов на плоскости и график ее двумерной пространственной группы симметрии  $cm\bar{m}$

Для упаковки эллипсов на рис. 6.2 число пустот на элементарную ячейку 4 (две пустоты принадлежат ячейке полностью и четыре пустоты, расположенные на границе ячейки, принадлежат ей наполовину). Из Интернациональных таблиц находим, что в двумерной группе  $rbm$  имеется одна двукратная правильная система точек

$$2b3m \frac{1}{3}, \frac{2}{3}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3},$$

по которой и располагаются пустоты в упаковке кругов на плоскости. Следовательно, симметрия позиции  $3m = C3v$ .

*В группе  $cm$  имеются следующие четырехкратные правильные системы точек, по одной из которых располагаются пустоты в упаковке эллипсов. Это правильные системы точек:*

$4 \text{ e } m \ 0, y; 0, y \text{ g} | x$

$4 \text{ d } m \ x, 0; 0, x \text{ g} | x$

$4 \text{ c } 2 \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{1}{3/4}$

Из рис. 6.2 видно, что пустоты располагаются на границе элементарной ячейки, следовательно, их координаты могут иметь вид  $0, y$  или  $x, 0$  в зависимости от конкретного наименования осей координат. Таким образом, симметрия позиций, в которой располагаются центры пустот в деформированной упаковке,  $m = C_s$

## ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

6.3. Как изменятся точечные и пространственные группы симметрии упаковок одинаковых кругов и одинаковых эллипсов на плоскости, если пустоты (все или их часть) плотно заполняются кругами соответствующего радиуса? Рассмотреть различные способы заполнения пустот в пределах элементарной ячейки.

6.4. Как изменится симметрия плотнейшей упаковки одинаковых кругов на плоскости, если ее подвергнуть однородному растяжению вдоль направлений, проходящих через центры кругов и центры пустот? Определить соответствующую группу пространственной симметрии.

6.5. Как изменится точечная и пространственная симметрия трехслойной плотнейшей упаковки, если ее подвергнуть однородной деформации:

- 1) в направлении оси четвертого порядка;
- 2) в направлении оси третьего порядка;
- 3) в направлении оси второго порядка;
- 4) в произвольном направлении, лежащем в одной из плоскостей симметрии?

6.6. Как изменится точечная и пространственная симметрия двухслойной плотнейшей упаковки, если ее подвергнуть однородной деформации:

- 1) в направлении оси третьего порядка;
- 2) в направлении координатной оси второго порядка?

6.7. Может ли быть получена вся бесконечная плотнейшая упаковка одинаковых шаров из одного шара только с помощью трансляций решетки:

- 1) двухслойная плотнейшая упаковка;
- 2) трехслойная плотнейшая упаковка?

6.8. Найти группу симметрии, относительно которой инвариантны плотнейшие упаковки одинаковых шаров любой слойности.

6.9. Вывести формулу для расчета плотности заполнения пространства (отношение объемов частиц, расположенных в элементарной ячейке, к объему элементарной ячейки) для плотнейших упаковок одинаковых шаров в пространстве. Считать заданными объем элементарной ячейки, радиус шара и число шаров на ячейку.

6.10. Вычислить и сравнить между собой плотность заполнения для следующих упаковок одинаковых шаров в пространстве:

- 1) двухслойной плотнейшей упаковки;
- 2) трехслойной плотнейшей упаковки;

- 3) кубической объемноцентрированной упаковки;
- 4) кубической примитивной упаковки.
- 6.11. Определить координационное число и координационный многогранник для шаров:
- 1) в кубической примитивной упаковке;
- 2) в кубической объемноцентрированной упаковке.
- 6.12. Вычислить плотность заполнения для упаковки одинаковых шаров, координаты которых совпадают с координатами атомов углерода в структуре алмаза.
- 6.13. Найти коэффициенты упаковки для плотнейшей упаковки двух типов шаров, большие из которых образуют трехслойную плотнейшую упаковку, а меньшие располагаются в пустотах. При каком соотношении радиусов коэффициент упаковки максимален? Рассмотреть случаи, когда меньшие шары заполняют все тетраэдрические и октаэдрические пустоты.
- 6.14. Найти коэффициенты упаковки для плотнейшей упаковки двух типов шаров, большие из которых образуют двухслойную плотнейшую упаковку, а меньшие располагаются в пустотах. При каком соотношении радиусов коэффициент упаковки максимален? Рассмотреть случаи, когда меньшие шары заполняют:
- 1) все тетраэдрические пустоты;
- все октаэдрические пустоты.

### **Контрольные вопросы**

1. Покажите, что собой представляют решетки Браве.
2. Дайте определение сингонии. Чем она характеризуется?
3. Продемонстрируйте, какими параметрами описывается кристаллическая решетка

Практическая работа №8. Структурные типы

## ПРИМЕР РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

**6.19.** Кристаллы некоторого химического соединения состава  $AХ$ , атомная структура которых построена по принципу плотнейшей упаковки, описываются пространственной группой  $R\bar{6}3mc$ . Атомы  $A$  располагаются по правильной системе точек, полученной из точки  $1/3, 2/3, 3/8$ , а атомы  $X$  — из точки  $1/3, 2/3, 0$ . Какие пустоты данной плотнейшей упаковки заняты? К какому структурному типу относятся данные кристаллы? Определить симметрию позиций в кристаллическом пространстве, которые занимают атомы  $A$  и  $X$ .

**Решение.** Как следует из Интернациональных таблиц, позиции, в которых находятся атомы как  $A$ , так и  $X$ , принадлежат к двукратным правильным системам точек  $1/3, 2/3, z$ ;  $2/3, 1/3, z + 1/2$ . Эти правильные системы точек различаются лишь координатами  $z$  атомов. Отсюда следует, что в элементарной ячейке содержатся две формульные единицы состава  $AХ$  (два атома  $A$  и два атома  $X$ ). Это свидетельствует о том, что данная структура построена по закону двухслойной упаковки. При этом плотнейшую упаковку могут образовывать как атомы  $A$ , так и атомы  $X$ . Для определенности допустим, что плотнейшую упаковку образуют атомы  $X$ , а атомы  $A$  располагаются в пустотах.

Пространственная группа симметрии  $R\bar{6}3mc$  данного кристалла, являясь подгруппой  $R(63/m)mc$ , также свидетельствует о том, что его атомная структура должна быть на базе двухслойной плотнейшей упаковки.

Два атома  $A$  могут занимать все октаэдрические пустоты или половину тетраэдрических пустот двухслойной плотнейшей упаковки. Если бы атомы  $A$  заполнили все октаэдрические пустоты, то пространственная группа симметрии данного кристалла совпала бы с пространственной группой симметрии «пустой» двухслойной плотнейшей упаковки  $R(63/m)mc$ . Понижение симметрии до подгруппы  $R\bar{6}3mc$  означает, что в данной кристаллической структуре атомы  $A$  заполняют половину тетраэдрических пустот. Известно, что одинаковые с шарами координаты  $x$  и  $y$  в двухслойной упаковке имеют тетраэдрические пустоты, о чем свидетельствует также и разность  $z$ -координат атомов  $z(A)$  и  $z(X)$ , равная  $3/8$ , что равно расстоянию от центра тетраэдрической пустоты до центра шара упаковки.

Закон заполнения пустот можно получить следующим образом. Симметрия данной структуры характерна тем, что, по сравнению с группой  $R(63/m)mc$ , отсутствует плоскость симметрии  $m_z$ . Это означает, что из двух тетраэдров, связанных в «пустой» двухслойной упаковке плоскостью симметрии, заполнен лишь один. Другими словами, все заполненные тетраэдры имеют одинаковую ориентацию своих вершин. Иногда говорят, что в данной структуре все заполненные тетраэдры «смотрят своими вершинами в одну сторону».

Из курса кристаллографии следует, что мы фактически описали один из весьма распространенных структурных типов — структурный тип вюрцита  $ZnS$ .

Определить симметрию позиций, которые занимают в кристаллическом пространстве атомы структуры, можно из характеристик правильных систем точек, по которым они располагаются. Из Интернациональных таблиц видно, что обе правильные системы точек располагаются на оси третьего порядка. Учитывая, что по оси третьего порядка

пересекаются три зеркальные плоскости симметрии  $m$ , симметрия позиций  $C3v = 3m$ . Следовательно, и атомы А, и атомы Х в структуре вюрцита занимают позиции с симметрией  $C3v = 3m$ .

## ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

6.20. Атомная структура некоторого соединения АХ описывается пространственной группой  $F43m$ , в которой атомы А располагаются по правильной системе точек, полученной из точки 0, 0, 0, а атомы Х —  $1/4, 1/4, 1/4$ . Выяснить, атомы какого типа, А или Х, образуют плотнейшую упаковку и какую именно. Какие пустоты данной плотнейшей упаковки заняты? К какому структурному типу относятся данные кристаллы?

6.21. Атомная структура некоторого соединения АХ описывается пространственной группой  $R(63/m)mc$ , причем атомы А и Х располагаются по правильным системам точек, которые получаются из точек 0, 0, 0 и  $1/3, 2/3, 1/4$  соответственно. Выяснить, атомы какого типа, А или Х, образуют плотнейшую упаковку и какую именно. Какие пустоты данной плотнейшей упаковки заняты? К какому структурному типу относится атомная структура данного кристалла?

6.22. Какова в кристаллическом пространстве симметрия позиций, которые занимают центры шаров, октаэдрических и тетраэдрических пустот для структур:

- 1) каменной соли NaCl; 2) вюрцита ZnS;
- 3) сфалерита ZnS; 4) алмаза С;
- 5) цинка Zn; 6) вольфрама W.

6.23. Кристаллы перекиси бария  $BaO_2$  имеют NaCl-подобную структуру. При этом можно считать, что центры атомов бария расположены по закону плотнейшей упаковки, а линейные группы  $O_2$  ориентированы вдоль одной из осей четвертого порядка плотнейшей упаковки атомов бария. Определить пространственную группу кристалла  $BaO_2$  и записать координаты атомов бария и кислорода.

6.24. Кристаллы  $NaHF_2$  имеют NaCl-подобную структуру. Можно считать, что центры атомов натрия расположены по закону плотнейшей упаковки, а линейные группы  $HF_2$  ориентированы вдоль одной из осей третьего порядка плотнейшей упаковки атомов натрия. Определить пространственную группу кристалла  $NaHF_2$  и записать координаты атомов, если центр линейной группы F-H-F совпадает с центром замещаемого в NaCl-структуре атома.

6.25. Кристаллы пирита  $FeS_2$  описываются пространственной группой симметрии  $Ra3$  с четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке. Найти координаты атомов железа и серы. Как изменится пространственная группа симметрии, если вместо атомов серы в центр тяжести «гантели»  $S_2$  поместить один шарообразный атом? Какова симметрия позиций в кристаллическом пространстве, занимаемых в структуре пирита атомами железа и серы?

6.26. В кристаллической структуре  $Li_2O$  атомы кислорода образуют трехслойную плотнейшую упаковку, а атомы лития располагаются в тетраэдрических пустотах. Определить пространственную группу симметрии данного кристалла, число формульных единиц на элементарную ячейку и координаты атомов лития и кислорода. К какому структурному типу принадлежит данная структура?

6.27. Какое минимальное число формульных единиц может иметь кристаллическая структура, атомная структура которой описывается

пространственной группой  $F43m$  ?

6.28. Атомная структура кристаллов NaTl может быть описана как две структуры типа алмаза из атомов Na и атомов Tl, смещенные относительно друг друга на половину телесной диагонали кубической элементарной ячейки. Записать пространственную группу данной структуры и координаты атомов. Какой структурный тип получится, если отождествить оба атома ?

6.29. Кристалл RbCl принадлежит кубической сингонии (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ). Элементарная ячейка имеет ребро длиной  $a \sim 3,74$  А и содержит одну формульную единицу. Чему равно кратчайшее расстояние между атомами:

1) Rb-Cl; 2) Rb-Rb; 3) Cl-Cl.

6.30. Кристалл SrCl<sub>2</sub> принадлежит кубической сингонии (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ). Элементарная ячейка имеет ребро длиной  $a = 6,98$  А и содержит четыре формульные единицы. Вычислить кратчайшее расстояние между атомами:

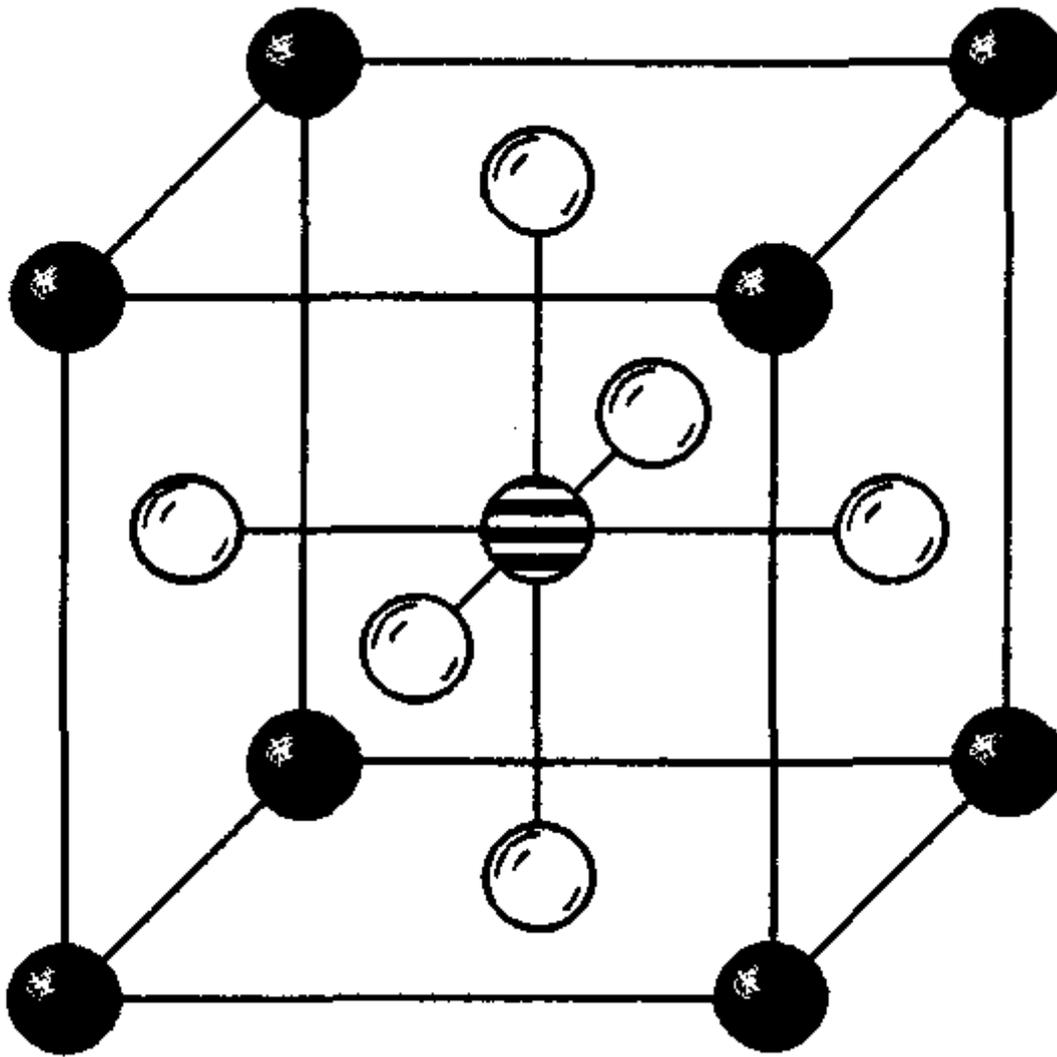
1) Sr-Cl; 2) Sr-Sr; 3) Cl-Cl.

6/31 Литий кристаллизуется в кубической сингонии с пространственной группой  $Im\bar{3}m$ . Элементарная ячейка имеет параметр  $a = 3,509$  А и содержит два атома. Считая, что данная структура хорошо описывается принципом плотной упаковки, вычислить кратчайшее расстояние между атомами лития.

6.31. Кристалл LiH кристаллизуется в кубической сингонии в пространственной группе  $Fm\bar{3}m$  с четырьмя формульными единицами на элементарную ячейку. Определить координационные многогранники атомов структуры.

6.32. Кристаллическая структура LiOH может быть условно описана в терминах плотнейших упаковок таким образом, что гидроксильные группы (OH) располагаются по закону плотнейшей трехслойной упаковки, а атомы лития занимают половину тетраэдрических пустот. При этом слои занятых и незанятых пустот располагаются перпендикулярно оси четвертого порядка плотнейшей упаковки. Определить пространственную группу симметрии данной структуры, число формульных единиц, приходящихся на элементарную ячейку, координаты атомов и симметрию позиций в кристаллическом пространстве, занимаемых атомами. В чем состоит условность описания данной структуры в терминах плотнейших упаковок ?

\*



К задаче 6.33

- ь
- 6.33. На рис. 6.3 схематически изображена кубическая элементарная ячейка кристалла  $\text{CaTiO}_3$  (атом титана расположен в центре элементарной ячейки). Определить пространственную группу данного кристалла, число формульных единиц на элементарную ячейку, координаты атомов и симметрию позиций в кристаллическом пространстве, занятых каждым типом атомов. Описать структуру в терминах плотнейших упаковок.
- 6.46\* Доказать, что в молекулярном соединении  $\text{AX}_2$ , кристаллическая структура которого описывается пространственной группой  $\text{Pa}\bar{3}$ , при минимальном числе молекул на элементарную ячейку молекула должна быть линейной.
- 6.47. Зная длину ребра элементарной ячейки, вывести формулу для расчета атомного радиуса металлов, структуры которых описывается трехслойной плотнейшей упаковкой. Рассчитать значения атомных радиусов для меди ( $a = 3,6147 \text{ \AA}$ ), золота ( $a = 4,07832 \text{ \AA}$ ) и алюминия ( $a = 4,0495 \text{ \AA}$ ).
- 6.48. Вывести формулу для вычисления плотности кристалла, если известен его состав и атомная структура. Провести вычисления для меди, алюминия, магния, вольфрама. Сравнить с табличными значениями.

## 1.1. Параметры, сингония и объем элементарной ячейки

В природе твердые вещества могут находиться в аморфном и кристаллическом состоянии. В аморфных веществах атомы (молекулы) расположены беспорядочно, произвольно. Для кристаллических веществ характерно упорядоченное взаимное расположение атомов, ионов и молекул. К кристаллическим веществам относятся металлы и их сплавы в твердом состоянии.

Строение кристаллического вещества графически изображается в виде кристаллической решетки, которая состоит из элементарных ячеек. Элементарные ячейки по признаку симметрии делятся на семь *сингоний*, каждая из которых характеризуется определенным соотношением между длинами ребер и углами между ними: кубическую, гексагональную, тетрагональную, тригональную, ромбическую, моноклинную и триклинную (рис. 1). Кубическая решетка является простейшей кристаллической решеткой твердого тела.

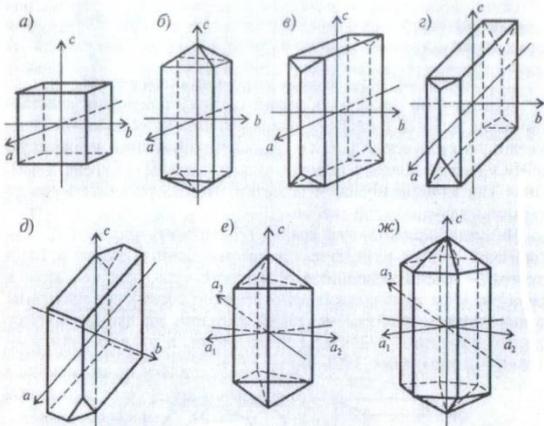


Рис. 1. Кристаллографические сингонии: а - кубическая; б - тетрагональная; в - ромбическая; г - моноклинная; д - триклинная; е - тригональная; ж - гексагональная

Длины ребер в элементарной ячейке кристалла относятся к *параметрам кристаллической решетки*. В частности, кубическую решетку определяет один параметр - длина ребра куба.

Кристаллическая решетка в целом характеризуется параметрами решетки  $a, b, c$ ; углами между осями координат  $\alpha, \beta, \gamma$ ; координационным числом, коэффициентом компактности  $\eta$  и числом формульных единиц  $Z$ .

Координационное число - число ближайших равноудаленных соседних атомов, окружающих каждый атом в кристалле. *Коэффициент компактности решетки  $\eta$*  - отношение объема, занятого атомами, ко всему объему решетки. *Число формульных единиц  $Z$*  называют число атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку.

Объем элементарной ячейки кристаллического вещества определяется исходя из сингонии ее кристаллической ячейки и формально-геометрических соображений (приложение П1).

**1.2. Понятие о числе атомов в элементарной ячейке** Большинство металлов образуют одну из следующих кристаллических решеток с плотной упаковкой атомов: объемно-центрированную кубическую (ОЦК), гранецентрированную кубическую (ГЦК) и гексагональную плотно упакованную (ГПУ) (рис. 2). Зная вид кристаллической решетки, можно рассчитать число атомов в элементарной ячейке. На одну элементарную ячейку объемно-центрированной кубической ячейки приходится два атома: один в центре куба, а другой - располагающийся в вершине куба (каждый атом в вершине куба принадлежит одновременно восьми сопряженным

элементарным ячейкам, и, таким образом, на данную ячейку приходится лишь  $1/8$  массы этого атома, а на всю ячейку  $1/8 \cdot 8 = 1$  атом) (рис.2, а).

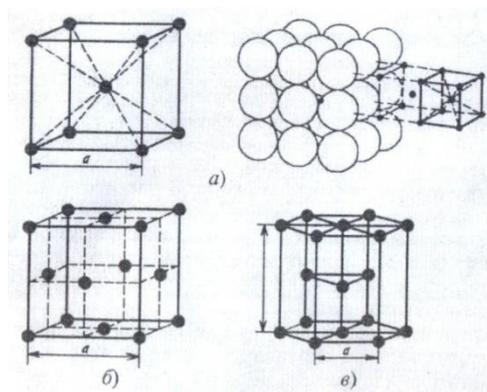


Рис. 2. Кристаллические решетки металлов: а - объемно-центрированная кубическая; б - гранецентрированная кубическая; в гексагональная плотно упакованная

На элементарную ячейку гранецентрированной кубической решетки приходится четыре атома: из них один образуется за счет атомов в вершинах куба, а три - суммарная ( $1/2 \cdot 6 = 3$ ) доля атомов, находящихся в серединах граней, так как каждый из этих атомов принадлежит двум ячейкам.

На элементарную ячейку гексагональной плотноупакованной решетки приходится шесть атомов:  $3 + (1/6 \cdot 12) + (1/2 \cdot 2) = 6$ .

### 1.3. Расчет рентгенографической плотности кристаллических веществ.

При определении плотности по данным рентгенографического анализа используется связь значений плотности вещества (металл, минерал) с атомными массами составляющих его элементов и объемом, занимаемым ими.

Для определения рентгенографической плотности необходимо знать объем элементарной ячейки  $V_0$ , число атомов  $Z$  в ней и массу этих атомов (грамм-атом  $A$  известен). Тогда масса атомов в элементарной ячейке равна  $(A/N_0)Z$  г, где  $A/N_0$  - масса одного атома, г;  $N_0$  - число Авогадро, ед.

Таким образом,

$$\rho = \frac{AZ}{N_0 V_0}, \text{ г/см}^3 \quad (1)$$

Так как параметры элементарной ячейки измеряются в ангстремах ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$ ), то при переводе значений объема элементарной ячейки из  $\text{\AA}^3$  в кубические сантиметры в знаменателе формулы (1) появляется  $V_0 \cdot 10^{-24}$ , где  $V_0$  - объем,  $\text{\AA}^3$ . Тогда уравнение (1) можно упростить:

$$\rho = 1,6602 \frac{AZ}{V_0}, \text{ г/см}^3 \quad (2)$$

Для химических соединений вместо  $A$  подставляют  $\sum A_i$  т.е. грамм-формульный вес. Атомная молекулярная масса веществ  $A_B$  рассчитывается по справочным данным (приложение П2).

Объем элементарной ячейки для известных кристаллических веществ определяется по справочным данным об их параметрах и сингонии. Для расчета плотности веществ с неизвестными параметрами элементарной ячейки необходимо снять рентенограмму вещества и рассчитать эти параметры.

Значение рассчитанной таким образом рентгенографической плотности кристаллического материала характеризует идеализированную кристаллическую решетку с реальными параметрами. Справочные значения плотности кристаллических веществ, как правило, будут отличаться от рентгенографической в меньшую или большую сторону. Эта разница может быть вызвана наличием в реальных кристаллах примесей, дефектов кристаллической решетки, внутренних напряжений.

7.1. Определить число, тип, координаты и симметрию межатомных пустот (междоузлий) в структуре  $\alpha$ -Fe. Рассчитать размеры пустот.

Решение. Структура  $\alpha$ -Fe описывается пространственной группой  $O_h^9 = Im\bar{3}m$ , в которой атомы железа располагаются по правильной системе точек  $2a$   $m\bar{3}m$   $0, 0, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ .

Анализ изображения атомной структуры (рис.7.1) показывает, что один из типов пустот находится в серединах граней элементарной ячейки.

Координаты одной из таких пустот можно записать в виде  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

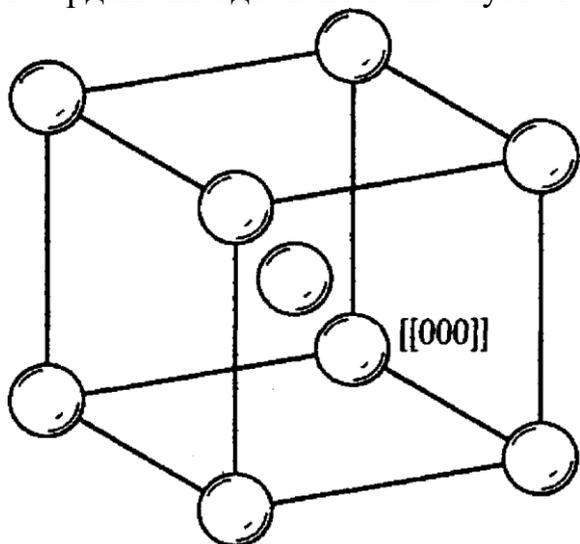


Рис. 7.1. Атомная структура  $\alpha$ -Fe

Пустоты, эквивалентные данной, должны располагаться по шестикратной правильной системе точек. Анализ правильных систем точек группы  $Im\bar{3}m$  показывает, что имеется одна шестикратная правильная система точек:

$$6 \quad b \quad \frac{4}{m} m\bar{3}m \quad \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right); \quad \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right); \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right); \\ \left(\frac{1}{2}, 0, 0\right); \quad \left(0, \frac{1}{2}, 0\right); \quad \left(0, 0, \frac{1}{2}\right).$$

Из координат правильной системы точек видно, что пустоты, эквивалентные данной, располагаются не только в центрах граней, но и на серединах ребер элементарной ячейки.

Каждая из пустот образована шестью атомами железа, находящимися в вершинах тетрагональных бипирамид, симметрия которых  $(4/m)mm$  (искаженный октаэдр). Бипирамиды попарно ориентированы своими осями четвертого порядка по осям  $x, y, z$ , кристаллографической системы координат (рис. 7.2).

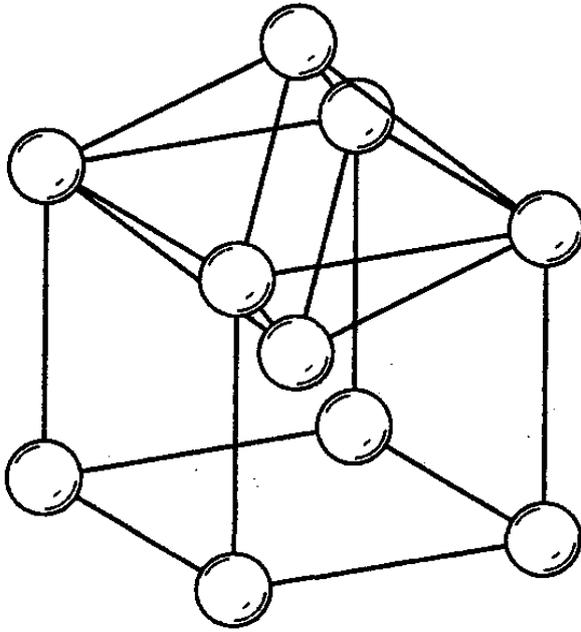


Рис. 7.2. Пустота в виде тетрагональной бипирамиды в структуре  $\alpha$ -Fe

Так, например, бипирамида, отвечающая пустоте с координатами  $(1/2, 1/2, 0)$  образована атомами, которые находятся в узлах решетки  $[[000]]$ ,  $[[100]]$ ,  $[[010]]$ ,  $[[110]]$  (вершины квадратного сечения) и  $[[1/2 \ 1/2 \ 1/2]]$ ,  $[[1/2 \ 1/2 \ 1/2]]$  (вершины на оси четвертого порядка вдоль оси  $z$ ). Такую же ориентацию имеет бипирамида, отвечающая пустоте с координатами  $(0, 0, 1/2)$ . Ее вершины совпадают с узлами решетки

$$[[000]], [[001]], \left[ \left[ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{array} \right] \right], \left[ \left[ \begin{array}{ccc} 1 & \bar{1} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{array} \right] \right], \left[ \left[ \begin{array}{ccc} \bar{1} & \bar{1} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{array} \right] \right], \left[ \left[ \begin{array}{ccc} \bar{1} & 1 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{array} \right] \right].$$

Наименьший размер эта пустота имеет в направлении оси четвертого порядка. Расстояние между поверхностями ближайших шаров в этом направлении равно  $r_1 = a/2 - R_{Fe}$ . Здесь  $a$  — параметр решетки кристалла  $\alpha$ -Fe,  $R_{Fe}$  — атомный радиус железа. Атомный радиус железа можно получить, если принять во внимание, что вдоль телесной диагонали элементарной ячейки  $\alpha$ -Fe размещаются два соприкасающихся атома железа. Следовательно,

$$a\sqrt{3} = 4R_{Fe} \quad \text{и} \quad r_1 = a \left( \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{4} \right) \sim 0,067a.$$

Учитывая, что параметр элементарной ячейки кристалла  $\alpha$ -Fe равен 2,86645 Å, получим  $r_1 \sim 0,1921$  Å. Другой размер этой пустоты равен

$$\frac{a\sqrt{2}}{2} - R_{Fe} = a \left( \frac{\sqrt{2}}{2} - \frac{\sqrt{3}}{4} \right) \sim 0,2741a \sim 0,7857 \text{ \AA}.$$

Второй тип пустот в этой структуре образован четырьмя атомами железа и представляет собой тетрагональный тетраэдр с симметрией  $D_{2d} - 42m$ . Два ребра такого тетраэдра равны параметру элементарной ячейки  $a$ . Они располагаются

параллельно ребрам куба. Четыре других ребра параллельны направлениям (111). Их длины равны  $a\sqrt{3}/2$  (рис. 7.3).

Число таких пустот в элементарной ячейке и координаты их центров можно определить, подобрав соответствующую правильную систему точек группы  $Im\bar{3}m$ . Из Интернациональных таблиц найдем, что в данной группе есть двенадцатикратная правильная система точек с симметрией позиции  $42m$ :

$$12 \quad d \quad \bar{4}2m \quad \begin{matrix} \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{2}; & \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0; & 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; & \frac{3}{4}, 0, \frac{1}{2}; \\ \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, 0; & 0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}; & \frac{3}{4}, \frac{1}{2}, 0; & 0, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}; \\ \frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}; & \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0; & 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}; & \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}. \end{matrix}$$



Рис. 7.3. Пустота в виде тетрагонального тетраэдра в структуре  $\alpha\text{-Fe}$

Расстояние от центра каждой пустоты до центра каждого шара одинаково и равно  $a\sqrt{5}/4$ . Соответственно размер пустоты равен  $r_2 = a\sqrt{5}/4 - R_{\text{Fe}} = a(\sqrt{5} - \sqrt{3})/4 = 0,126a = 0,3612$

**7\*3. При движении вакансии по кристаллу она «обменивается» своим местом с ближайшим атомом, который, перемещаясь, должен пройти через окружение («кольцо») других атомов. Рассмотреть перемещение вакантного узла  $[[1\ 1\ 1]]$  в структуре  $\alpha\text{-Fe}$ . Описать схему кольца атомов, через которое будет проходить атом по пути к вакантному узлу. Рассчитать размеры пустоты в кольце и расстояние, которое пройдет атом.**

**Решение.** Кристалл  $\alpha\text{-Fe}$  имеет атомную структуру типа О ЦК с пространственной группой  $Im\bar{3}m$ . Ближайшим к вакансии  $[[111]]$  является атом, находящийся в узле  $[[1/2\ 1/2\ 1/2]]$ . При перемещении в вакантный узел он должен «протиснуться»

через два равносторонних треугольника, вершины которых образованы атомами, расположенными в следующих позициях (см. рис.7.5):

$$1) \left[ \left[ \begin{matrix} 1 & 1 & 0 \end{matrix} \right] \right], \left[ \left[ \begin{matrix} 1 & 0 & 1 \end{matrix} \right] \right], \left[ \left[ \begin{matrix} 0 & 1 & 1 \end{matrix} \right] \right]; \quad 2) \left[ \left[ \left[ \begin{matrix} 3 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{matrix} \right] \right] \right], \left[ \left[ \left[ \begin{matrix} 1 & 3 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{matrix} \right] \right] \right], \left[ \left[ \left[ \begin{matrix} 1 & 1 & 3 \\ 2 & 2 & 2 \end{matrix} \right] \right] \right]$$

При этом он пройдет расстояние в половину пространственной диагонали ячейки, т.е.  $a\sqrt{3}/2 = 0,866a = 2,482 \text{ \AA}$  ( $a = 2,86645 \text{ \AA}$ ).

Стороны этих треугольников равны диагоналям граней кубической элементарной ячейки  $a\sqrt{2}$ , а размер пустоты, через которую пройдет атом, равен  $2/3$  высоты треугольника за вычетом атомного радиуса железа:

Заметим, что на серединах сторон этих треугольников находятся октаэдрические пустоты

$$r = a\left(\frac{\sqrt{6}}{3} - \sqrt{3}/4\right) = a \cdot 0.3835 = 1.0993 \text{ \AA}$$

Заметим, что на серединах сторон этих треугольников находятся октаэдрические пустоты структуры  $\alpha$ -Fe (см. задачу 7.1).

7.4. Закись железа, химическую формулу которой можно представить в виде  $\text{Fe}_x\text{O}$ , кристаллизуясь в структурном типе NaCl (пространственная группа  $O5h = Fm3m$ ,  $a = 4,30 \text{ \AA}$ ), имеет плотность  $\rho = 5,72 \text{ г/см}^3$ . Определить значение величины  $x$  и оценить дефектность структуры.

Р е ш е н и е . Для решения задачи воспользуемся известной формулой

$$Z = \rho (\text{г/см}^3) \cdot V(\text{А}^3) / 1,66 \cdot M$$

где  $Z$  — число формульных единиц в элементарной ячейке (в данном случае  $Z = 2$ ),  $1,66 M$  — масса одной формульной единицы. Отсюда

$$M = x \cdot A(\text{Fe}) + A(\text{O}) = \rho \cdot V / 1,66 \cdot Z$$

Из этого выражения можно получить формулу для расчета величины  $x$ :

$$X = (\rho \cdot V - A(\text{O}) \cdot 1,66 \cdot Z) / (A(\text{Fe}) \cdot 1,66 \cdot Z)$$

В этих выражениях  $A(\text{Fe})$  и  $A(\text{O})$  — атомные массы железа и кислорода соответственно.

При подстановке числовых значений получаем, что величина  $x$  приблизительно равна 0,94. Это означает, что на каждые 100 атомов данного кристалла имеется 6 статистически распределенных вакантных позиций атомов железа. Учитывая, что в элементарной ячейке находится четыре молекулярные единицы, получим, что на 25 элементарных ячеек приходится 1,5 вакансии.

7.5. Определить число, тип, координаты и симметрию меж атомных пустот (междоузлий) и рассчитать их размеры в следующих кристаллах:

- 1) меди
- 2) алюминия
- 3)  $\alpha$ -вольфрама  $\alpha$ -W,
- 4) цинка Zn,
- 5) кремния Si,
- 6) вюрцита ZnS,
- 7) галенита PbS,
- 8) хлористого цезия CsCl,
- 9) титаната бария BaTiO<sub>3</sub>.
- 10) магния Mg,
- 11) алмаза C,

- 12) арсенида галлия GaAs,
- 13) каменной соли NaCl,
- 14) флюорита CaF<sub>2</sub>,
- 15) окиси лития Li<sub>2</sub>O

7.6. Один из атомов ГЦК структуры перескакивает в ближайший к нему вакантный узел. Сколько может быть существенно различных типов «прыжков»? Описать схему кольца из ближайших атомов, через которые атом должен пройти по пути к вакантному узлу. Рассчитать размеры пустоты, соответствующей кольцу.

7.8. В элементарной ячейке кристалла меди имеется вакансия  $[[1/2 \ 1/2 \ 0]]$ . Рассмотреть возможности перемещения атомов из занятых позиций в эту вакансию. Описать схему кольца из ближайших атомов, через которое атом должен пройти по пути к вакантному узлу. Рассчитать длину пути, которую пройдет атом и размеры пустоты, соответствующей кольцу.

7/9 Один из атомов в структуре кристалла с гексагональной плотнейшей упаковкой перескакивает в ближайший к нему вакантный узел. Сколько может быть возможных типов прыжков? Для каждого типа прыжка описать схему кольца из ближайших атомов, через которое атом должен пройти по пути к вакантному узлу. Выразить через параметры элементарной ячейки размеры пустоты, соответствующей кольцу.

7.8. В элементарной ячейке кристалла цинка Zn имеется вакансия  $[[1/3 \ 2/3 \ 1/4]]$ . Рассмотреть перемещение в вакантный узел ближайших атомов. Описать схему кольца из ближайших атомов, через которое атом должен пройти по пути к вакантному узлу. Рассчитать размеры пустоты, соответствующей кольцу.

7.9. В элементарной ячейке кристалла магния имеется вакансия. Рассмотреть перемещение в вакантный узел ближайших атомов. Описать схему кольца из ближайших атомов, через которое атом должен пройти по пути к вакантному узлу. Рассчитать длину пути, который пройдет атом, и размеры пустоты, соответствующей кольцу.

7.10. Описать позиции для междоузельных атомов в структуре алмаза. Описать схему кольца из атомов, через которое должен пройти атом, перемещаясь из одного междоузлия в другое.

7.11. Описать точечную симметрию дефекта Шотки в структуре NaCl, состоящего из анионной вакансии и ближайшей к ней катионной вакансии. Определить возможные положения таких дефектов в элементарной ячейке кристалла.

7.12. В структурном типе a-W определить точечную группу симметрии дефекта, состоящего из пары двух ближайших вакантных узлов. Найти возможные положения таких дефектов в элементарной ячейке кристалла.

7.13. В металле с ГЦК структурой образовалась дивакансия, объединяющая два ближайших вакантных узла. Определить точечную симметрию такого дефекта и возможные положения таких дивакансий в элементарной ячейке кристалла.

7.14. Каково соотношение между числом ориентаций некоторого точечного дефекта и кратностью правильных систем точек пространственной группы, которой описывается симметрия атомной структуры данного кристалла?

7.15. Если в кристалле ThO<sub>2</sub>, который относится к структурному типу флюорита (пространственная группа  $O5h = Fm3m$ ), введена примесь в виде

атома кальция Ca, то ионы  $\text{Ca}^{2+}$  занимают положения атомов  $\text{Th}^{4+}$ , а недостаток заряда компенсируется вакансиями ионов  $\text{O}^{2-}$ . При этом ион  $\text{Ca}^{2+}$  и вакансия  $\text{O}^{2-}$  в ближайших позициях (узлах) связаны в пару. Определить число различных ориентаций таких пар в элементарной ячейке кристалла. Найти точечную группу симметрии такого дефекта.

7.16. В структуре кристалла арсенида галлия на 50 элементарных ячеек в среднем приходится 3 вакансии. Как отразить это в химической формуле данного кристалла ?

7.17. В структуре арсенида галлия присутствует примесь фосфора, что отражено в химической формуле  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ . Какие предположения можно сделать относительно расположения атомов фосфора в кристалле? На какое количество элементарных ячеек приходится один дефект:

а) при  $x = 0,05$ , б) при  $x = 0,1$  ?

7.18. Металл содержит 0,1% (атомных) равномерно распределенной примеси замещения. Определить среднее расстояние между примесными атомами в единицах периода ГЦК и ОЦК решеток.

### Контрольные вопросы

1. Расскажите, что такое плотность. Перечислите известные ее виды.
2. Дайте определение сингонии. Чем она характеризуется?
3. Продемонстрируйте, какими параметрами описывается кристаллическая решетка.

